

# Über Cumaranone.

I. Mitteilung.

Von

K. Horváth †.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 30. Mai 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

In früheren Arbeiten wurden gemeinsam mit *W. Gruber* Cumaranone zur Synthese von Cumaronen bzw. Furochromonen verwendet<sup>1</sup>. Die benötigten Ausgangsmaterialien wurden damals mittels der *Höschs*chen Reaktion unter Verwendung von Chloracetonitril dargestellt. In den englischen Arbeitskreisen<sup>2</sup> verwendete man hierzu *o*-Oxyaldehyde, die im allgemeinen durch die *Gattermanns*che Aldehydsynthese dargestellt wurden. Sowohl die *Höschs*che Reaktion wie die *Gattermanns*che Synthese sind nun nicht allgemein anwendbar. So war es z. B. unmöglich, in  $\beta$ -Resorcylaldehyd,  $\beta$ -Resacetophenon oder  $\beta$ -Resorcylsäureester eine C-Acetylgruppe einzuführen. *W. Gruber* und Mitarbeiter hatten vor einiger Zeit Untersuchungen über den positiven oder negativen Ausfall dieser Reaktionen angestellt<sup>3</sup> und dabei eine weitere Anzahl von Beispielen gefunden, bei denen die Einführung einer Formyl-, C-Acetyl- oder C-Chloracetylgruppe auf diese Weise nicht gelingt.

Von den Reaktionen, die sich in dieser Verbindungsklasse zur Einführung einer C-Acetylgruppe eignen, sind noch vor allem die *Friedel-Crafts*sche Reaktion und die *Friess*che Umlagerung zu nennen. Ich versuchte diese beiden Reaktionen für die Einführung einer C-Chlor-

<sup>1</sup> *W. Gruber* und *K. Horváth*, Mh. Chem. **80**, 563, 874 (1949); **81**, 819, 828 (1950).

<sup>2</sup> *R. A. Baxter*, *G. R. Ramage* und *J. A. Timson*, J. chem. Soc. London **1949**, 30. — *J. R. Clarke* und *A. Robertson*, *ibid.* **1949**, 302. — *J. R. Clarke*, *G. Glaser* und *A. Robertson*, *ibid.* **1948**, 2260. — *R. T. Foster* und *A. Robertson*, *ibid.* **1948**, 2254; **1949**, 921.

<sup>3</sup> *W. Gruber*, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 29 (1942). — *W. Gruber* und *F. Traub*, Mh. Chem. **77**, 414 (1947). — *W. Gruber* und *F. E. Hoyos*, *ibid.* **80**, 303 (1949). — Vgl. auch Dissertation *F. E. Hoyos*, Universität Wien (1950).

acetylgruppe zu verwenden. Während ich bei der Reaktion nach *Friedel-Crafts* wenig Erfolg hatte, gab die *Friessche* Umlagerung brauchbare Ergebnisse. Es war zu erwarten, daß diese Reaktion auch dort noch positiv ausfällt, wo die übrigen hier aufgezählten Methoden versagen. Die allgemein übliche Art einer *Friesschen* Verschiebung brachte aber wenig Erfolg. Ich umging die Isolierung der benötigten  $\omega$ -Chloracetyl-derivate, da deren Gewinnung und Reinigung hier meist schwierig und verlustreich ist. Aus diesem Grunde ließ ich auf das verwendete phenolische Ausgangsmaterial gleichzeitig Aluminiumchlorid, Chloracetylchlorid und Nitrobenzol als Lösungsmittel einwirken. Dadurch unterliegt der Ausfall der Reaktion den Substitutionsgesetzen bei Polyphenolen und man erhält in meist guten Ausbeuten die gewünschten  $o$ -Oxy- $\omega$ -chlorketone. Deren Isolierung und Reindarstellung ist im allgemeinen einfach. Durch Ringschluß mit Kaliumacetat im Methanol sind die entsprechenden Cumaranone dann leicht darstellbar. Tabelle 1 zeigt einen Überblick über die hier untersuchten Substanzen und die erzielten Ausbeuten.

Betrachtet man die Ergebnisse bei  $\beta$ -Substitution am Resorcinkern, so findet man, daß die Reaktion um so leichter eintritt, je geringer die Möglichkeit zur Ausbildung von Protonbrücken bzw. Chelaten ist. Die höchsten Ausbeuten wurden am unsubstituierten bzw. nur C-alkyl-substituierten Resorcin erhalten. Es ist aber bemerkenswert, daß die Ausbeuten bei Alkylsubstitution höher liegen als am unsubstituierten Resorcin und außerdem noch Disubstitutionsprodukte abgetrennt werden konnten.

Tabelle 1.

Ausgangsmaterial	Reaktionsprodukte in Prozent	
	$\omega$ -Chlorketon	Di- $\omega$ -chlorketon
Resorcin .....	56	—
4-Methylresorcin .....	58	16
4-Äthylresorcin .....	70	16
4-Bromresorcin .....	16	—
$\beta$ -Resorcylaldehyd .....	11	—
$\beta$ -Resacetophenon .....	19	—
$\beta$ -Resorcylsäuremethylester .....	16	—
2-Methyl-7-oxychromon .....	—	—
2-Methyl-3-acetyl-7-oxychromon .....	—	—
2-Äthylresorcin .....	—	67
$\gamma$ -Resacetophenon .....	80	—
Phloroglucin .....	59	—
Phloracetophenon-2,6-dimethyläther .	(Cumaranon) —	—

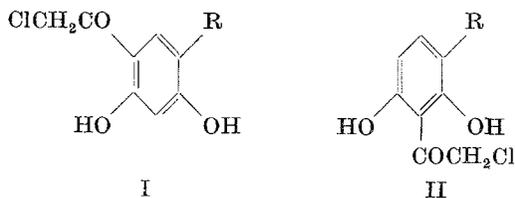
Bei  $\beta$ -Resorcylaldehyd,  $\beta$ -Resacetophenon und  $\beta$ -Resorcylsäuremethylester, wo die Möglichkeit zur Ausbildung von Chelaten gegeben ist,

sinken die Ausbeuten. Tritt an Stelle des Chelatringes ein Hauptvalenzring, wie z. B. bei den entsprechenden Chromonen, so findet keine Reaktion mehr statt. Die indischen Forscher *G. R. Kelkar* und *D. B. Limaye*<sup>4</sup> haben nun vor einiger Zeit beobachten können, daß eine in 3 stehende Acetylgruppe die Reaktionsfähigkeit von 7- bzw. 5-Oxy-2-methylchromonen bei der *Friesschen* Umlagerung hemmt. Während die in Stellung 3 unsubstituierten oder nur alkylsubstituierten Oxychromone bzw. deren O-Aroylderivate glatt nach *Fries* umzulagern waren, trat bei den analogen in 3 acetylierten Produkten keine Reaktion ein. Im Hinblick auf diese Ergebnisse habe ich sowohl das 2-Methyl-7-oxychromon wie das 2-Methyl-3-acetyl-7-oxychromon untersucht, doch konnte ich keine von beiden Substanzen unter den gewählten Bedingungen in Reaktion bringen.

Die beiden untersuchten  $\gamma$ -substituierten Resorcine (2-Äthylresorcin und  $\gamma$ -Resacetophenon) besaßen im Vergleich zu den entsprechenden  $\beta$ -substituierten Produkten eine wesentlich höhere Reaktionsfähigkeit. Bei Alkylsubstitution wurden so ausschließlich Disubstitutionsprodukte gewonnen, während bei  $\gamma$ -Resacetophenon die Ausbeute ein Vielfaches der bei  $\beta$ -Resacetophenon erhaltenen war.

Auch zwei Phloroglucinderivate wurden untersucht. Während Phloroglucin selbst ähnlich Resorcin reagierte, war die Reaktion am Phloracetophenon-2,6-dimethyläther negativ. Hier dürfte die Ätherspaltung durch das Aluminiumchlorid der *Friesschen* Verschiebung vorgehen.

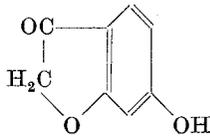
Die Konstitution der primär gebildeten  $\omega$ -Chlorketone war im allgemeinen einfach zu bestimmen. Die o-Stellung des neu eingetretenen Substituenten zu einer Hydroxylgruppe ergab sich durch Ringschluß zu den entsprechenden Cumaranon. Sieht man von eventuell möglichen Umlagerungen ab, so muß ein  $\omega$ -Chlorketon aus einem  $\beta$ -substituierten Resorcin, das nur ein Cumaranon beim Ringschluß ergibt, der Formel I entsprechen.



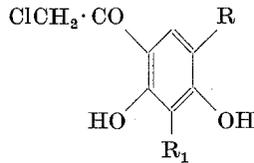
Demgemäß müßte das Produkt, welches beim Ringschluß zwei isomere Cumaranone bildet, die Konstitution II haben.

<sup>4</sup> Rasāyanam (J. Progr. chem. Sci.) 1, 60, 183; Chem. Zbl. 1937 I, 2598; 1940 I, 3398.

Die Frage nach der Konstitution der gebildeten Cumaranone war schwieriger zu beantworten. Aus Resorcin wurde das bekannte 6-Oxy-cumaranon III erhalten.



III

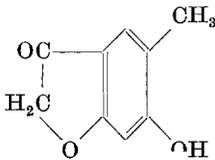


IV: R = CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub> = H

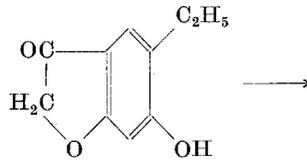
V: R = CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub> = COCH<sub>2</sub>Cl

VI: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>1</sub> = H

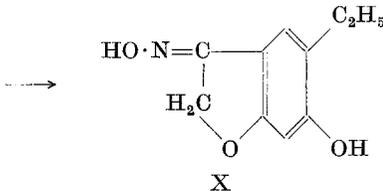
VII: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>1</sub> = COCH<sub>2</sub>Cl



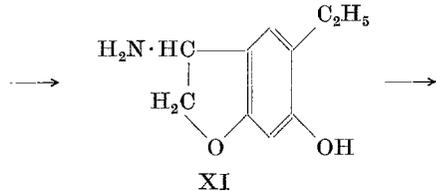
VIII



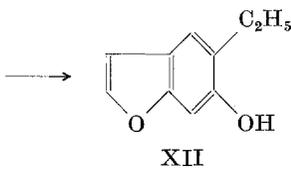
IX



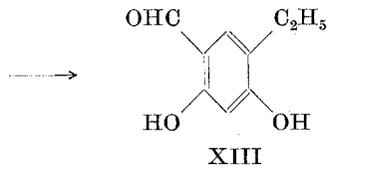
X



XI



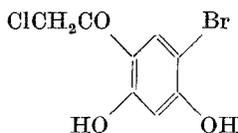
XII



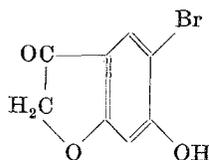
XIII

Aus 4-Methyl- bzw. 4-Äthylresorcin entstanden die Monosubstitutionsprodukte IV und VI und die Disubstitutionsprodukte V und VII. Beim Ringschluß mit Kaliumacetat in Methanol entstanden aus IV und VI die Cumaranone VIII und IX. Durch Abbau ließ sich die Konstitution einwandfrei sicherstellen. Hierzu wurde das Oxim X von IX zum Amin XI reduziert, aus dem durch Ammoniakabspaltung das Coumaron XII entstand. Ozonolyse ergab den Oxyaldehyd XIII, der mit einem synthetischen Präparat identisch war. Die aus 4-Bromresorcin gebildeten

Produkte XIV und XV sind schon in der letzten Arbeit in ihrer Konstitution gesichert worden<sup>5</sup>.

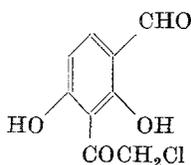


XIV

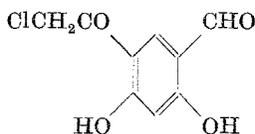


XV

$\beta$ -Resorcyraldehyd zeigte während der Reaktion starke Verharzung, die Ausbeute war dementsprechend gering.

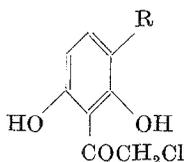
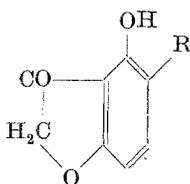
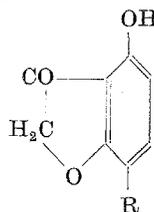


XVI



XVII

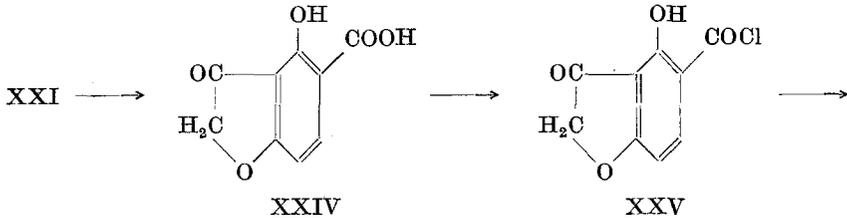
Die Entscheidung zwischen den beiden möglichen Formeln XVI und XVII war nicht zu treffen. Beim Versuch eines Ringschlusses mit Kaliumacetat in Methanol trat Verharzung ein. Ausgangsmaterial konnte aus dem Reaktionsgemisch nicht zurückgewonnen werden.

XVIII R = COCH<sub>3</sub>XIX R = COOCH<sub>3</sub>XX R = COCH<sub>3</sub>XXI R = COOCH<sub>3</sub>XXII R = COCH<sub>3</sub>XXIII R = COOCH<sub>3</sub>

$\beta$ -Resacetophenon und  $\beta$ -Resorcylsäuremethylester gaben je ein  $\omega$ -Chlorketon. Sieht man von Umlagerungen ab, so dürften diesen Produkten die Formeln XVIII bzw. XIX zukommen, da beim Ringschluß mit Kaliumacetat in Methanol je zwei isomere Cumaranone XX und XXII bzw. XXI und XXIII entstanden. Die beiden aus  $\beta$ -Resacetophenon gebildeten Produkte XX und XXII, welche bei 214 bis 216° und 228 bis 230° schmolzen, ließen sich gut trennen. Die Reaktionsprodukte aus  $\beta$ -Resorcylsäuremethylester XXI (Schmp. 220 bis 222°)

<sup>5</sup> W. Gruber und K. Horváth, Mh. Chem. 81, 828 (1950).

und XXIII (Schmp. 245 bis 246°) waren sehr schwer zu zerlegen. Durch Überführung des einen Isomeren vom Schmp. 220 bis 222° in das Cumaron aus  $\beta$ -Resacetophenon vom Schmp. 214 bis 216° konnte die Zusammengehörigkeit der beiden Verbindungspaare gesichert werden. Die Reaktionsfolge entsprach hierbei XXIV bis XX:

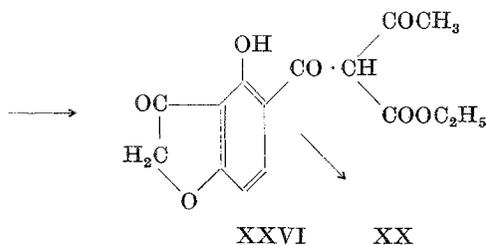


Tabelle

Ausgangsmaterial	Nr.	Schmp. in °C	Destillationstemperatur
			<i>Mono-o-</i>
Resorcin.....	—	129—131	—
4-Methylresorcin.....	IV	157—159	—
4-Äthylresorcin.....	VI	163—165	—
4-Bromresorcin.....	XIV	160—162	120—140°/0,01
$\beta$ -Resorcylaldehyd.....	XVI (XVII)	159—160	140—160°/0,01
$\beta$ -Resacetophenon.....	XVIII	162—164	110—130°/0,01
$\beta$ -Resorcylsäure-methylester ...	XIX	140—142	—
2-Methyl-7-oxychromon.....	—	Ausgangsmaterial rückgewonnen (91%) (Mischprobe)	
2-Methyl-3-acetyl-7-oxychromon	—	Ausgangsmaterial rückgewonnen (90%) (Mischprobe)	
$\gamma$ -Resacetophenon.....	XXIX	110—112	110—120°/0,01
Phloroglucin.....	—	—	—

<sup>6</sup> Trennung der beiden Isomeren durch Umlösen aus Chloroform-Petroläther. Die höher schmelzende Verbindung ist die schwererlösliche.

<sup>7</sup> Trennung durch Auskochen mit Chloroform, wodurch das höher schmelzende Isomere zurückbleibt. Aus den Mutterlaugen ist das nur wenig leichterlösliche, niedrigerschmelzende Isomere durch langwieriges fraktioniertes Umlösen aus Dioxan, kombiniert mit Adsorption an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nur schlecht zu erhalten. 3,30 g Isomerengemisch gaben auf diese Art 0,35 g höher schmelzendes und 0,90 g niedrigerschmelzendes Produkt.



Der exakte Beweis, welchem der beiden Isomerenpaare die Konstitution XX und XXI bzw. XXII und XXIII zukommt, steht noch aus. Aus experimentellen Befunden und Analogieschlüssen dürfte man aber die Verbindungen mit den niedrigeren Schmelzpunkten als o-substituierte

2.

Ungelöst aus	Ausbeute in %	Ber.			Gef.		
		C	H	OCH <sub>3</sub>	C	H	OCH <sub>3</sub>

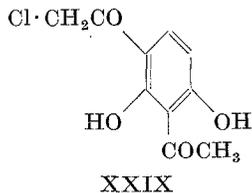
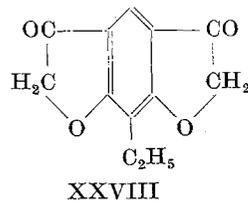
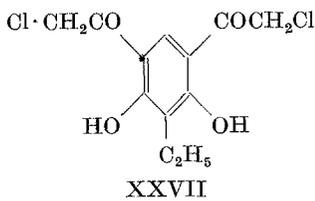
*chlorketone.*

Methanol-Wasser (Nadeln)	56	—	—	—	—	—	—
CHCl <sub>3</sub> -Benzin (feine Nadeln)	58	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> Cl	53,88	4,52	—	53,67	4,57
CHCl <sub>3</sub> -Benzin (lange Nadeln)	70	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> Cl	55,96	5,17	—	55,90	5,22
Äther-Petroläther (Prismen)	16	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> ClBr	36,17	2,28	—	36,27	2,34
Methanol (gelbe Nadeln)	11	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub> Cl	50,37	3,29	—	50,34	3,31
Methanol (Prismen)	19	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> Cl	52,64	3,95	—	52,86	4,00
Methanol (lange Prismen)	16	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> O <sub>5</sub> Cl	—	—	12,69	—	—
Methanol (feine Nadeln)	80	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> Cl	52,64	3,95	—	52,33	3,92
—	—	—	—	—	—	—	—

Produkte XX und XXI ansehen können. Ich werde versuchen, in der folgenden Arbeit für die Konstitution dieser Verbindungen weiteres Tatsachenmaterial zu erbringen.

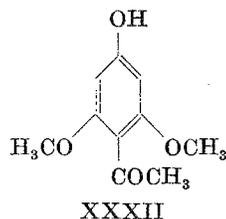
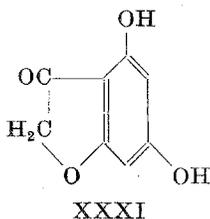
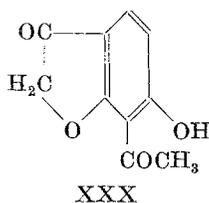
Aus 2-Äthylresorcin entstand nur Disubstitutionsprodukt XXVII, das beim Ringschluß das Dicumaranon XXVIII gab.

Ausgangsmaterial	Nr.	Schmp. in °C	Sublimationstemperatur
<i>Cumara-</i>			
Resorcin . . . . .	III	243 (Zers.)	—
4-Methylresorcin . . . . .	VIII	254—256 (Zers.)	120—140°/0,01
4-Äthylresorcin . . . . .	IX	188—191 (Zers.)	110—130°/0,01
4-Bromresorcin . . . . .	XV	230—232 (Zers.)	120—130°/0,01
$\beta$ -Resorecyaldehyd . . . . .	—	—	—
$\beta$ -Resacetophenon . . . . .	XXII <sup>6</sup> (XX) <sup>6</sup> XX <sup>6</sup> (XXII) <sup>6</sup>	228—230 (Zers.) 214—216 (Zers.)	— — 110—120°/0,01
$\beta$ -Resoreylsäure-methylester . . . . .	XXIII <sup>7</sup> (XXI) <sup>7</sup> XXI <sup>7</sup> (XXIII) <sup>7</sup>	254—246 (Zers.) 220—222 (Zers.)	— — 90—110°/0,01
2-Methyl-7-oxychromon . . . . .	—	—	—
2-Methyl-3-acetyl-7-oxychromon	—	—	—
$\gamma$ -Resacetophenon . . . . .	XXX	183—184	70—90°/0,01
Phloroglucin . . . . .	XXXI	250 (Zers.)	—



$\gamma$ -Resacetophenon gab in sehr guten Ausbeuten das  $\omega$ -Chlorketon XXIX, bzw. das Cumaranon XXX. Von den beiden untersuchten Phloroglucinderivaten gab Phloroglucin das bekannte 4,6-Dioxy-cumaranon XXXI, während der Phloracetophenon-2,6-dimethyläther

Umgelöst aus	Ausbeute in %		Ber.			Gef.		
			C	H	OCH <sub>3</sub>	C	H	OCH <sub>3</sub>
<i>none.</i>								
Methanol	90	—	—	—	—	—	—	—
Methanol-Wasser	78	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	65,85	4,91	—	65,64	4,98	—
Wasser (feine Nadeln)	80	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	67,42	5,65	—	66,86	5,55	—
Methanol-Wasser (Prismen)	90	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> Br	41,92	2,18	—	41,75	2,19	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
Dioxan-Wasser (Prismen)	24	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	62,50	4,20	—	62,84	4,38	—
Dioxan (Prismen)	65	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	62,50	4,20	—	62,62	4,31	—
Methanol-Wasser (Prismen)	—	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub>	—	—	14,91	—	—	14,98
Dioxan (Prismen)	—	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub>	—	—	14,91	—	—	14,83
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
Methanol (Prismen)	90	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	62,50	4,20	—	62,97	4,14	—
Methanol-Wasser	59	—	—	—	—	—	—	—



XXXII nicht reagierte. Es wurde bei der Reaktion nur wenig Ausgangsmaterial zurückgewonnen, während alles übrige ein Gemisch verschiedener Ätherspaltungsprodukte sein dürfte.

### Experimenteller Teil.

Alle Ausgangsmaterialien wurden 24 Stdn. bei 100° und 12 Torr getrocknet oder bei 0,01 Torr destilliert. Das verwendete Nitrobenzol war wasserfrei. Die Umlagerung wurde in allen Fällen so durchgeführt, daß 1 Mol Ausgangsmaterial mit zirka 1,5 bis 2 Mol sublimiertem Aluminiumchlorid fein verrieben und in einem mit CaCl<sub>2</sub>-Röhrchen versehenen Kolben mit einer Mischung aus zirka 1,5 Mol reinstem Chloracetylchlorid und zirka

Tabelle

Ausgangsmaterial	Nr.	Schmp. in °C	Destillationstemperatur
<i>Di-<math>\omega</math>-chlor-</i>			
4-Methylresorcin <sup>8</sup> .....	V	184—186	—
4-Äthylresorcin <sup>9</sup> .....	VII	141—143	—
2-Äthylresorcin .....	XXVII	124—126	120—140°/0,01
<i>Dicuma-</i>			
4-Methylresorcin <sup>8</sup> .....	—	—	—
4-Äthylresorcin <sup>9</sup> .....	—	—	—
2-Äthylresorcin .....	XXVIII	184—187 (Zers.)	—

2 Mol Nitrobenzol übergossen wurde. Die Reaktion setzt meist sofort unter Selbsterwärmung und kräftiger HCl-Entwicklung ein. Bei größeren Ansätzen muß anfangs gekühlt werden. Man überläßt das Gemisch 24 Stdn. bei Raumtemperatur sich selbst, zersetzt es dann unter guter Kühlung mit Wasser und gibt soviel konz. HCl dazu, daß die Lösung zirka 1 n an Säure ist. Das Nitrobenzol wird mit Wasserdampf abgetrieben und der Rückstand in der angegebenen Weise gereinigt.

Der Ringschluß zum Cumaranon wurde in allen Fällen so durchgeführt, daß eine methylalkohol. Lösung des  $\omega$ -Chlorketons (1 Mol) mit einer Lösung von zirka 1,5 Mol Kaliumacetat in Methanol vermischt und solange am Wasserbad unter Rückfluß erhitzt wurde, als sich noch KCl ausscheidet (zirka 20 Min.). Man dampft das Methanol im Vak. weitgehend ab und fällt das Cumaranon mit Wasser aus. Nach 24 Stdn. wird abgesaugt und weiter gereinigt.

Die näheren experimentellen Daten sind Tabelle 2 und 3 zu entnehmen.

*6-Oxy-5-äthylcumaranonoxim (X).*

2,20 g 6-Oxy-5-äthylcumaranon IX wurden in 30 ccm Äthanol gelöst, mit einer konz. wäßr. Lösung von 1 g Hydroxylaminchlorhydrat und 5 g frisch geschmolzenem, fein gepulvertem Natriumacetat 5 Stdn. auf zirka 50° erwärmt. Der Hauptteil des Alkohols wird im Vak. vertrieben und das Oxim mit Wasser ausgefällt. Durch Lösen in Äther wird von nicht umgesetztem Ausgangsmaterial getrennt. Aus Methanol-Wasser erhält man feine Nadeln vom Schmp. 153 bis 155° (Zers.). Ausbeute 1,95 g (82%).



*6-Oxy-5-äthylcumaron (XII).*

1,77 g Oxim X wurden in 40 ccm Äthanol gelöst, mit 7 ccm Eisessig versetzt und unter gutem Rühren bei 50° mit 100 g 2,5%igem Natrium-

<sup>8</sup> Die Trennung vom Mono- $\omega$ -chlorketon (vgl. Tabelle 2) erfolgt durch fraktioniertes Umlösen aus Äthanol. V ist sehr schwer löslich und läßt sich leicht quantitativ abtrennen.

<sup>9</sup> Analog wie unter Anm. 8 durch fraktioniertes Umlösen aus Methanol.

## 3.

Umgelöst aus	Ausbeute in %		Ber.		Gef.	
			C	H	C	H

*ketone.*

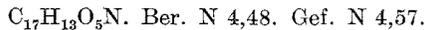
Methanol-CHCl <sub>3</sub> (Nadeln)	16	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	47,69	3,63	47,41	3,69
Methanol (Prismen)	16	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	49,62	4,15	49,58	4,05
Äther-Petroläther (Nadeln)	67	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	49,62	4,15	49,66	4,04

*ranone.*

—	—	—	—	—	—	—
Methanol (gelbe Nadeln)	85	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	66,05	4,62	65,41	4,62

amalgam reduziert. Die Lösung muß immer schwach essigsauer sein. Man trennt vom Quecksilber und dampft bei 12 Torr zur Trockene. Der Rückstand wird mit 100 ccm 10%igem Ammoniak 20 Min. unter Rückfluß gekocht, nach dem Erkalten mit verd. HCl angesäuert und gut ausgeäthert. Der Abdampfrückstand läßt sich bei 0,5 Torr und 100 bis 120° (Luftbad) destillieren und stellt ein Öl dar. Es gelang nicht, dieses zur Kristallisation zu bringen. Ausbeute 0,50 g (30%).

*p-Nitrobenzoylderivat.* Aus Methanol-Wasser kleine gelbliche Prismen vom Schmp. 173 bis 175°.

*Ozonabbau von XII.*

250 mg XII wurden in 20 ccm absol. Chloroform gelöst und bei — 5° mit 1,00 l 4,2%igem Ozon behandelt. Es wird bei 20° im Vak. abdestilliert und der Rückstand mit 0,3 g Zinkstaub, einer Spur Hydrochinon und Silbernitrat in 50 ccm Wasser 1 Std. gekocht. Der Ätherauszug wurde bei 0,01 Torr und 90 bis 120° (Luftbad) destilliert und gab nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther Kristalle vom Schmp. 130 bis 132°. Der Mischschmp. mit 2,4-Dioxy-5-äthylbenzaldehyd XIII vom Schmp. 130 bis 131<sup>10</sup> zeigte keine Depression.

*Überführung von Verbindung vom Schmp. 220 bis 222° aus β-Resorcyssäuremethylester (XXI oder XXIII) in das Cumaranon vom Schmp. 214 bis 216° aus β-Resacetophenon.*

330 mg Verbindung vom Schmp. 220 bis 222° wurden mit 40 ccm 20%iger KOH 4 Stdn. am siedenden Wasserbad verseift und wie üblich aufgearbeitet. Es wurden 180 mg rohe Säure erhalten, die nach gutem Trocknen durch Erhitzen mit 5 ccm reinstem Thionylchlorid während 2 Stdn. am siedenden Wasserbad in das Säurechlorid XXV übergeführt wurde. Ohne dieses weiter zu reinigen, wurde es mit einer Reaktionsmischung aus 360 mg Acetessigester, 46 mg Na und 10 ccm absol. Äther 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht.

<sup>10</sup> R. Robinson und R. C. Shah, J. chem. Soc. London 1934, 1491.

Es wird mit Äther verdünnt und filtriert. Der Ätherrückstand wird 8 Stdn. mit 10 ccm Schwefelsäure 1 : 2 gekocht und gut ausgeäthert. Nach Sublimation bei 0,01 Torr und 110 bis 130° (Luftbad) erhält man aus Dioxan Kristalle vom Schmp. 213 bis 215° (Zers.). Der Mischschmp. mit dem Cumaranon vom Schmp. 214 bis 216° aus  $\beta$ -Resacetophenon gab keine Depression.

$C_{10}H_8O_4$ . Ber. C 62,50, H 4,20. Gef. C 62,62, H 4,31.

*Versuch zur Friesschen Umlagerung beim Phloracetophenon-2,6-dimethyläther.*

Destillation bei 0,01 Torr ergab:

1. 100 bis 120° (Luftbad): farbloses, nicht kristallisierendes uneinheitliches Öl. Ausbeute 38%.

2. 150 bis 160° (Luftbad): gelbe Kristalle. Ausbeute 18%. Nach Umlösen aus Methanol-Äther war der Schmp. bei 193 bis 195° (Mischprobe).

*Acetylderivat.* Aus Äther-Petroläther Prismen vom Schmp. 66 bis 68°.

$C_{12}H_{14}O_5$ . Ber. OCH<sub>3</sub> 31,67. Gef. OCH<sub>3</sub> 31,48.

Die C, H-Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. G. Kainz im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

Für das fördernde Interesse und die Unterstützung dieser Arbeit möchte ich Herrn Doz. Dr. W. Gruber meinen ergebensten Dank aussprechen.