

Synthesen von Heterocyclen, 39. Mitt.:

Über o-Hydroxy-phenylglyoxal-hydrazone

Von

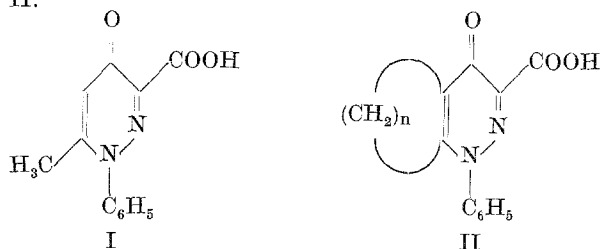
E. Ziegler, E. Nölken und K. Burdeska

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz

(Eingegangen am 27. April 1962)

Azoderivate des 4-Hydroxy-cumarins kann man durch mehrstdg. Erhitzen in alkohol. KOH zu o-Hydroxyphenylglyoxal-2-phenylhydrazon-carbonsäuren-(2) hydrolysieren, die sich dann meist unter Verlust von CO₂ in die stabilen o-Hydroxyphenylhydrazone verwandeln. Mitunter ist auch ein bis zu den entsprechenden Salicylsäuren erfolgender Zerfall zu beobachten.

Nach *I. F. Morgan*¹ lassen sich Azoverbindungen des 2,4-Pyrone leicht in Derivate der Pyridazon-carbonsäure-(3) I umwandeln. Diese in Gegenwart wäßr. Laugen verlaufende Reaktion kann auch auf Azokörper der 4-Hydroxy-2-pyrone-cyclene² übertragen werden. In letzterem Falle entstehen die bicyclischen Cyclen-4-pyridazon-carbonsäuren-(3) II.



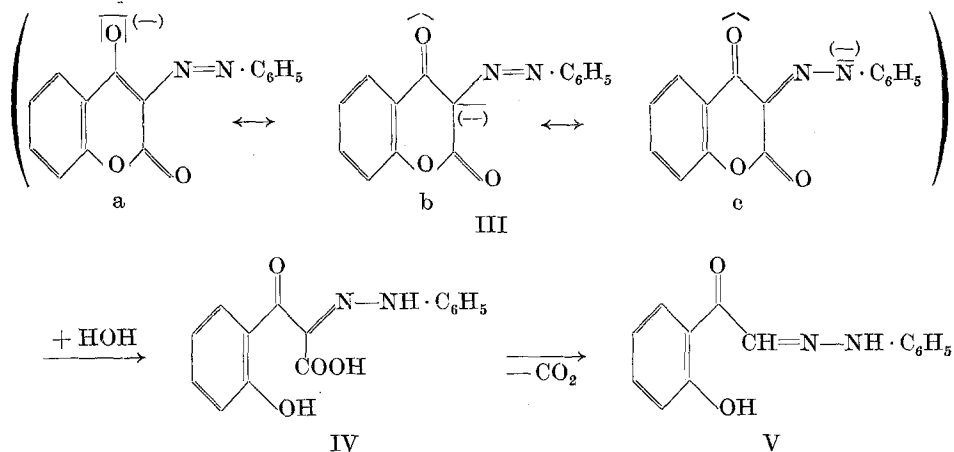
*I. F. Morgan*¹ hebt in seiner Mitteilung hervor, daß Azokörper des 4-Hydroxy-cumarins (Benzo-2,4-pyrone) dieser Reaktion nicht zuführbar sind. Über die Entstehung eventuell andersartig gebauter Verbindungen wird nichts gesagt. Zu dieser Aussage ist der Autor anscheinend gekommen, da

¹ *I. F. Morgan*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2253 (1948).

² *E. Ziegler* und *E. Nölken*, Mh. Chem. **91**, 850 (1960).

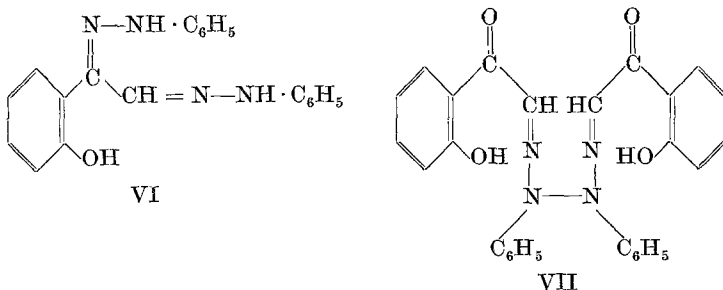
diese Derivate in verd. Laugen praktisch unlöslich sind und unter den von *Morgan* angewandten Bedingungen nicht reagieren. Schon *C. F. Huebner* und *K. P. Link*³ haben auf diese Eigenart der Azokörper hingewiesen und für sie die Struktur des 2,3,4-Triketochromans vorgeschlagen.

Eigene Versuche haben ergeben, daß eine Aufschlammung von 3-Phenylazo-4-hydroxy-cumarin beim Erhitzen in alkohol.—wäßriger Kalilauge allmählich in Lösung geht. Das daraus isolierbare Produkt erwies sich allerdings nicht als ein Derivat des Pyridazons, sondern als o-Hydroxyphenyl-glyoxal-2-phenylhydrazon V (80% d. Th.), dessen Bildung aus dem mesomeren Anion III gedeutet werden kann:



Das Hydrazon V reagiert mit Phenylhydrazin leicht zum entsprechenden Osazon VI, mit Amylnitrit nach der Vorschrift von *H. v. Pechmann*⁴ zum Tetrazon VII.

Osazone vom Typ des o-Hydroxy-phenylglyoxals sind erstmalig von *K. v. Auwers* und *E. Auffenberg*⁵ durch Erhitzen von Cumaranon und seinen Derivaten mit p-Nitrophenylhydrazin in Äthanol erhalten worden.



³ *C. F. Huebner* und *K. P. Link*, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 99 (1945).

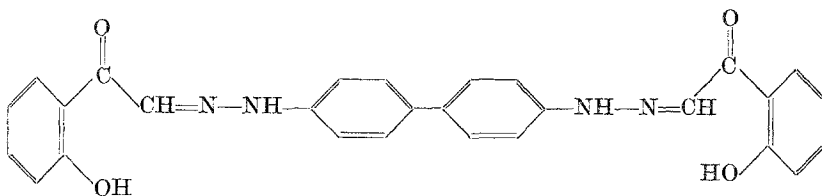
⁴ *H. v. Pechmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 1045 (1919).

⁵ *K. v. Auwers* und *E. Auffenberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 102 (1919).

Dem 3-Phenylazo-4-hydroxy-cumarin III analog reagieren folgende Azoverbindungen: 3-(4-Methyl-phenylazo)-, 3-(2-Hydroxy-5-methylsulfonyl-phenylazo)- und 3-(β -Naphthylazo)-4-hydroxy-cumarin, ferner 3-(Phenylazo)-6-methyl-, 3-(2-Hydroxy-5-methylsulfonyl-phenylazo)-6-methyl- und 3-(4-Methyl-phenylazo)-5,6-benzo-4-hydroxy-cumarin. Dabei bilden sich in fast allen Fällen die entsprechenden Hydrazone in einer Ausbeute von etwa 80—90% d. Th.

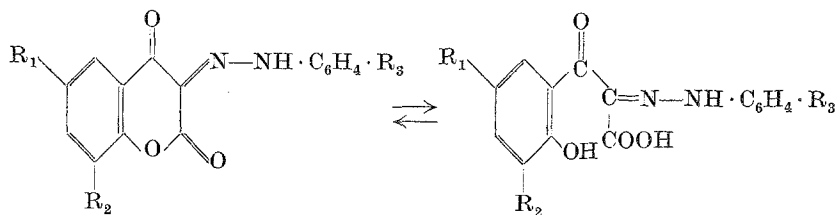
Diese Hydrazone geben, wie am Beispiel des 2-Hydroxy-5-methyl-phenylglyoxal-phenylhydrazons zu beobachten ist, bei der Acetylierung bzw. Benzoylierung Diacylierungsprodukte.

Vom Benzidin und 4-Hydroxy-cumarin ausgehend, kann über den Bis-azokörper das Bis-(*o*-hydroxy-phenylglyoxal)-4,4'-diphenyldihydrazon VIII (82% d. Th.) hergestellt werden.



VIII

Für die oben skizzierte Spaltungsreaktion spricht, daß es bei der Hydrolyse zweier Azokörper gelungen ist, die entsprechenden Carbonsäuren in Substanz zu isolieren. Dies war beim 3-(4'-Nitro-phenylazo)-4-hydroxy-cumarin IX und 3-(Phenylazo)-6,8-dimethyl-4-hydroxy-cumarin X der Fall, wobei sich sowohl die *o*-Hydroxy-phenylglyoxal-2-(*p*-nitrophenylhydrazon)-carbonsäure-(2) XI als auch die entsprechende Dimethyl-Verbindung XII in guter Ausbeute (84 bzw. 57% d. Th.) isolieren lassen. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid gehen diese Carbonsäuren wieder in die ursprünglichen Azokörper IX bzw. X über.

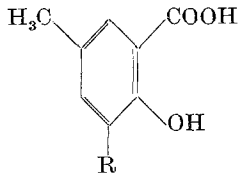


IX: $R_1 = R_2 = \text{H}, R_3 = \text{NO}_2$
 X: $R_1 = R_2 = \text{CH}_3, R_3 = \text{H}$

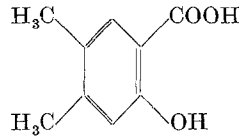
XI: $R_1 = R_2 = \text{H}, R_3 = \text{NO}_2$
 XII: $R_1 = R_2 = \text{CH}_3, R_3 = \text{H}$

Es spielen somit die Substituenten am Benzolring und wohl auch die an der Azokomponente für den mehr oder minder weitgehenden Ablauf der Hydrolyse eine gewisse Rolle. Ein entscheidender Einfluß kommt aber sicher der Reaktionszeit und dem Unterschied in der Löslichkeit der Ausgangstoffe zu.

Die gegenseitige Beeinflussung der verschiedenen Faktoren auf den Verlauf der Reaktion ist an weiteren Azokörpern des 4-Hydroxy-cumarins zu beobachten, die unter den üblichen Reaktionsbedingungen bis zu Derivaten der Salicylsäure abgebaut werden. Ein typisches Beispiel dieses Zerfalls stellt das 3-(4'-Methyl-phenylazo)-6-methyl-8-chlor-4-hydroxy-cumarin dar, das in glatter Reaktion (95% d. Th.) 3-Chlor-5-methyl-salicylsäure XIII gibt. Die gleiche Erscheinung zeigen das 3-Phenylazo-6,7-dimethyl- und 3-(4'-Methyl-phenylazo)-6,7-dimethyl-4-hydroxy-cumarin, die beide bis zur 4,5-Dimethyl-salicylsäure XV reagieren.



XIII: R = Cl
XIV: R = CH₃



XV

Die 3,5-Dimethyl-salicylsäure XIV kann aus 3-Phenylazo-6,8-dimethyl-4-hydroxy-cumarin nach 4-stdg. Reaktionszeit erhalten werden, während nach 2 Std. vorwiegend die Carbonsäure XII entsteht.

Kein eindeutiges Ergebnis brachten Abbaueversuche am 3-(4'-Nitrophenylazo)-6,8-dimethyl- und -6-methyl-4-hydroxy-cumarin. Letzteres gibt ein Hydrolysenprodukt von der Elementarzusammensetzung C₁₈H₁₁O₇. Diese spricht für die Entstehung der 3-Methyl-6-hydroxy-phenylglyoxyssäure⁶, von der dann zwei Moleküle unter Abgabe von H₂O zusammentreten müßten.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung der *I. R. Geigy AG*, Basel, durchgeführt, für die wir danken.

Experimenteller Teil

1. *o*-Hydroxy-phenylglyoxal-2-phenylhydrazon (V)

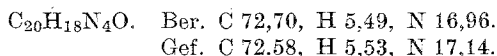
15 g 3-Phenylazo-4-hydroxy-cumarin werden in 500 ml Äthanol aufgeschlämmt und dazu 15 g KOH in 90 ml H₂O gegeben. Diese Aufschlammung wird 1½ bis 2 Std. zum Sieden erhitzt, wobei der Azokörper allmählich in Lösung geht. Nach Ansäuern der filtrierten Lösung mit HCl wird diese mit 1 Liter H₂O verdünnt und der nach einigen Std. anfallende Kristallbrei isoliert. Aus Äthanol hellgelbe Balken, aus Cyclohexan Nadeln vom Schmp. 124°. Sie sind in verd. NaOH löslich und geben in Äthanol eine rotbraune FeCl₃-Reaktion. Ausb. 10,82 g (80% d. Th.).

C₁₄H₁₂N₂O₂. Ber. C 69,98, H 5,03, N 11,66.
Gef. C 69,88, H 5,00, N 11,77.

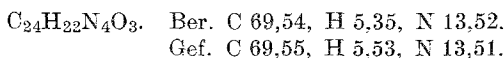
⁶ K. Fries und G. Finck, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 4282 (1908).

2. *o*-Hydroxy-phenylglyoxal-bis-(phenylhydrazon) (VI)

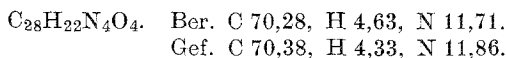
0,48 g *o*-Hydroxy-phenylglyoxal-2-phenylhydrazon (V) werden in 10 ml 6proz. Sodalösung, der 15 ml Äthanol zugesetzt sind, gelöst, dann 0,86 g Phenylhydrazin · HCl zugegeben und die Lösung 20 Min. zum Sieden erhitzt. Dabei fällt das Osazon VI schon kristallin an. Ausb. 0,6 g (91% d. Th.). Aus Äthanol in zu Büscheln verwachsenen Nadeln vom Schmp. 202°. Schwer löslich in warmer 2n NaOH.



Dieses Osazon (0,5 g) gibt nach 1stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid ein *Diacetat*. Das vorerst amorphe Produkt kristallisiert aus Äthanol-H₂O in hellgelben Latten vom Schmp. 170°. Ausb. 0,45 g (72% d. Th.).

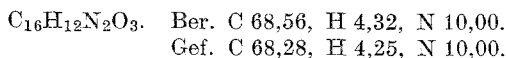
3. *Tetrazon* (VII)

Man übergießt 1 g *o*-Hydroxy-phenylglyoxalphenylhydrazon V mit 40 ml Äther, fügt 4 g Amylnitrit zu und erhitzt 8 Stdn. zum Sieden. Die schon während dieser Zeit anfallenden Kristalle werden isoliert und aus Dioxan kristallisiert. Ausb. 0,7 g (78% d. Th.), Schmp. 294° u. Zers.

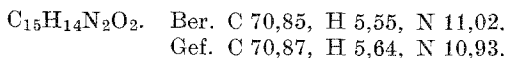


4. 3-(4-Methyl-phenylazo)-4-hydroxy-cumarin

5,5 g *p*-Diazotoluolsulfat⁷ werden in noch feuchtem Zustand unter Rühren in eine Lösung von 4 g 4-Hydroxy-cumarin bei 20° portionsweise eingetragen. Nach Ansäuern mit 10proz. Essigsäure kristallisiert man aus Äthanol. Ausb. 6,7 g (95% d. Th.). Goldgelbe, lange Nadeln vom Schmp. 185°.

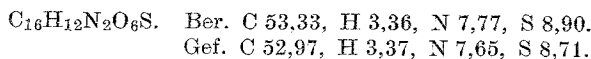
5. *o*-Hydroxy-phenylglyoxal-2-(4'-methyl-phenylhydrazon)

Eine Aufschlammung von 4 g 3-(4'-Methyl-phenylazo)-4-hydroxy-cumarin in 200 ml Äthanol wird mit einer Lösung von 25 g KOH in 120 ml H₂O versetzt und dann 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Ansäuern der dunkelroten Lösung mit verd. HCl fällt ein braunrotes Produkt an. Aus Äthanol Kristalle vom Schmp. 125—126°. Ausb. 2,4 g (60% d. Th.).



6. 3-(2'-Hydroxy-5'-methylsulfonyl-phenylazo)-4-hydroxy-cumarin

4 g 4-Hydroxy-cumarin werden in 60 ml 10proz. Na₂CO₃-Lösung gelöst, dazu in kleinen Portionen 5,8 g Diazoniumsalz des 4-Methylsulfonyl-2-aminophenols zugegeben und dieser Reaktionsansatz 3 Stdn. bei 20° belassen. Das Rohprodukt wird zur Entfernung des nicht umgesetzten 4-Hydroxy-cumarins mit etwas Äthanol ausgekocht. Aus Eisessig Lanzetten vom Schmp. 260° u. Zers. Ausb. 7 g (80% d. Th.).



⁷ E. Knoevenagel, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 2050 (1895).

7. *2-Hydroxy-phenylglyoxal-2-(2'-hydroxy-5'-methylsulfonyl)-phenylhydrazon*

Reaktionsansatz: 1,8 g 3-(2'-Hydroxy-5'-methylsulfonyl-phenylazo)-4-hydroxy-cumarin, 200 ml Äthanol, 5 g KOH und 20 ml H₂O. Reaktionszeit 3 Stdn. Aus Äthanol braungelbe Stäbchen vom Schmp. 214°. Ausb. 1,3 g (79% d. Th.).

C₁₅H₁₄N₂O₅S. Ber. C 53,88, H 4,22, N 8,38, S 9,59.
Gef. C 54,05, H 4,16, N 8,47, S 9,57.

8. *3-(β-Naphthylazo)-4-hydroxy-cumarin*

Reaktionsansatz: 3,2 g 4-Hydroxy-cumarin, 5 g β-Diazonaphthalinsulfat und 60 ml 10proz. Na₂CO₃-Lösung. Reaktionstemp. 20°. Aus Toluol orangegelbe Plättchen vom Schmp. 209°. Ausb. 6,1 g (97% d. Th.).

C₁₉H₁₂N₂O₃. Ber. C 72,14, H 3,82, N 8,86.
Gef. C 71,94, H 3,82, N 9,01.

9. *2-Hydroxy-phenylglyoxal-2-(β-naphthylhydrazon)*

Reaktionsansatz: 3 g 3-(β-Naphthylazo)-4-hydroxy-cumarin, 200 ml Äthanol, 12 g KOH und 30 ml H₂O. Reaktionszeit 3 Stdn. Aus Äthanol—H₂O bzw. Cyclohexan Kristalle vom Schmp. 141°. Ausb. 2,2 g (92% d. Th.).

C₁₈H₁₄N₂O₂. Ber. C 74,47, H 4,86, N 9,65.
Gef. C 74,35, H 4,95, N 9,67.

10. *3-Phenylazo-6-methyl-4-hydroxy-cumarin*

Reaktionsansatz: 4,8 g 6-Methyl-4-hydroxy-cumarin, 200 ml 10proz. Na₂CO₃-Lösung und 2,55 g diazotiertes Anilin. Reaktionstemp. 5°. Aus Äthanol lange Nadeln vom Schmp. 191°. Ausb. quantitativ.

C₁₆H₁₂N₂O₃. Ber. C 68,56, H 4,31, N 10,00.
Gef. C 68,42, H 4,25, N 9,70.

11. *2-Hydroxy-5-methyl-phenylglyoxal-2-phenylhydrazon*

Reaktionsansatz: 3 g 6-Methyl-3-phenylazo-4-hydroxy-cumarin, 400 ml Äthanol, 10 g KOH und 30 ml H₂O. Reaktionszeit 1½ Stdn. Aus Äthanol Balken vom Schmp. 138°. Ausb. 2,3 g (80% d. Th.).

C₁₅H₁₄N₂O₂. Ber. C 70,85, H 5,55, N 11,02.
Gef. C 70,63, H 5,53, N 10,89.

Dieses Hydrazon gibt beim Behandeln mit Acetanhydrid ein *Diacetat*. Aus Äthanol gelbe Kristalle vom Schmp. 124°. Ausb. 70% d. Th.

C₁₉H₁₈N₂O₄. Ber. C 67,42, H 5,37, N 8,28.
Gef. C 67,37, H 5,28, N 8,35.

Das Hydrazon, in Pyridin gelöst, reagiert mit Benzoylchlorid zu einem *Dibenzoat* vom Schmp. 164°. Aus Diisoamyläther längliche Platten. Ausb. 80% d. Th.

C₂₉H₂₂N₂O₄. Ber. C 75,31, H 4,79, N 6,06.
Gef. C 75,38, H 4,80, N 6,07.

12. *3-(2'-Hydroxy-5'-methylsulfonyl-phenylazo)-6-methyl-4-hydroxy-cumarin*

Reaktionsansatz: 3,5 g 6-Methyl-4-hydroxy-cumarin, 45 ml 10proz. Na_2CO_3 -Lösung und 4 g diazotiertes 4-Methylsulfonyl-2-aminophenol. Aus Eisessig Kristalle vom Schmp. 256—257° u. Zers. Ausb. 80% d. Th.

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$. Ber. C 54,54, H 3,77, N 7,48, S 8,57.
Gef. C 54,21, H 4,01, N 7,11, S 8,26.

13. *2-Hydroxy-5-methyl-phenylglyoxal-2-(2'-hydroxy-5'-methylsulfonyl-phenylhydrazon)*

Reaktionsansatz: 1,5 g 3-(2'-Hydroxy-5'-methylsulfonyl-phenylazo)-6-methyl-4-hydroxy-cumarin, 150 ml Äthanol, 4 g KOH und 15 ml H_2O . Reaktionszeit 3 Stdn. Aus Eisessig Kristalle, Schmp. 216°. Ausb. 1 g (74% d. Th.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$. Ber. C 55,16, H 4,63, N 8,04, S 9,21.
Gef. C 54,96, H 4,53, N 7,89, S 9,19.

14. *3-(4'-Methyl-phenylazo)-5,6-benzo-4-hydroxy-cumarin*

1,74 g 5,6-Benzo-4-hydroxy-cumarin werden in der nötigen Menge 10proz. Na_2CO_3 -Lösung gelöst und bei 5° mit p-Diazotoluolsulfat gekuppelt. Aus Eisessig lange Nadeln vom Schmp. 239—240°. Ausb. 95% d. Th.

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. C 72,72, H 4,27, N 8,48.
Gef. C 72,53, H 4,20, N 8,48.

15. *2-Hydroxy-5,6-benzo-phenylglyoxal-2-(4'-methyl-phenylhydrazon)*

Reaktionsansatz: 1,2 g 3-(4'-Methyl-phenylazo)-5,6-benzo-4-hydroxy-cumarin, 100 ml Äthanol, 10 g KOH und 10 ml H_2O . Reaktionszeit 2½ Stdn. Die orangegelben Kristalle sind leicht löslich in Äthanol, Benzol, Dioxan, Eisessig und Aceton. Aus Cyclohexan Kristalle vom Schmp. 145°. Ausb. 1 g (92% d. Th.).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 74,98, H 5,30, N 9,21.
Gef. C 74,88, H 5,31, N 9,03.

16. *Diphenyl-4,4'-bis-[(azo-3)-4-hydroxy-cumarin]*

6,1 g Benzidin werden diazotiert, mit 10 g 4-Hydroxy-cumarin in 10proz. Na_2CO_3 -Lösung bei 5—10° umgesetzt und das Reaktionsgemisch 2 Stdn. sich selbst überlassen. Aus Nitrobenzol Kristalle vom Schmp. über 350°. Ausb. 17,2 g (97% d. Th.).

$\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_6$. Ber. C 67,92, H 3,42, N 10,56.
Gef. C 68,11, H 3,47, N 10,75.

17. *Bis-(o-hydroxy-phenylglyoxal)-4,4'-diphenyldihydrazon (VIII)*

Reaktionsansatz: 3 g Diphenyl-4,4'-bis-[(azo-3)-4-hydroxy-cumarin], 130 ml Äthanol, 20 g KOH und 40 ml H_2O . Reaktionszeit 3 Stdn. Aus Nitrobenzol rote Kristalle vom Schmp. 259—260° (u. Zers.). Ausb. 2,2 g (82% d. Th.).

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$. Ber. C 70,28, H 4,63, N 11,71.
Gef. C 70,24, H 4,51, N 12,00.

18. 2'-Hydroxy-phenylglyoxal-2-(p-nitrophenylhydrazon)-carbonsäure-(2) (XI)

2 g 3-(p-Nitrophenylazo)-4-hydroxy-cumarin³ werden in 150 ml Äthanol heiß gelöst, dazu eine Lösung von 20 g KOH in 50 ml H₂O zugegeben und dann 30 Min. zum Sieden erhitzt. Man verdünnt anschließend mit H₂O auf 1 Liter und säuert mit HCl an. Ausb. 1,75 g (84% d. Th.). Aus Benzol, Chlorbenzol, Xylol oder Essigester orangefarbene Nadeln vom Schmp. 160° (u. Zers.). In verd. NaOH mit violetter Farbe löslich.

C₁₅H₁₁N₃O₆. Ber. C 54,71, H 3,37, N 12,76.
Gef. C 54,96, H 3,30, N 12,81.

Erhitzt man 0,2 g der Carbonsäure XI in 4 ml Acetanhydrid durch 5 Min. zum Sieden, so fallen 0,19 g (100% d. Th.) 3-(p-Nitrophenylazo)-4-hydroxy-cumarin (IX) an. Aus Nitrobenzol oder Chlorbenzol Kristalle vom Schmp. 266°.

19. 3-Phenylazo-6,8-dimethyl-4-hydroxy-cumarin (X)

Der auf die übliche Art darstellbare Azokörper X kristallisiert aus Äthanol in langen Nadeln und zeigt einen Schmp. von 222°. Ausb. 92% d. Th.

C₁₇H₁₄N₂O₃. Ber. C 69,38, H 4,80, N 9,52.
Gef. C 69,44, H 4,90, N 9,64.

20. 2'-Hydroxy-3',5'-dimethyl-phenylglyoxal-2-phenylhydrazoncarbonsäure-(2) (XII)

Reaktionsansatz: 2 g 3-Phenylazo-6,8-dimethyl-4-hydroxy-cumarin X, 200 ml Äthanol, 10 g KOH und 30 ml H₂O. Reaktionszeit 2 Stdn. Ausb. 1,2 g (57% d. Th.). Aus Äthanol bzw. Cyclohexan Nadeln vom Schmp. 170°.

C₁₇H₁₆N₂O₄. Ber. C 65,37, H 5,16. Gef. C 65,66, H 5,42.

Schon bei mehrmaligem Umkristallisieren der Carbonsäure XII aus Äthanol kommt es zum Ringschluß unter Bildung des Azokörpers X. Rascher verläuft dieser durch Kochen von XII in Acetanhydrid.

21. 3-(4'-Methyl-phenylazo)-6-methyl-8-chlor-4-hydroxy-cumarin

Reaktionsansatz: 1,4 g 6-Methyl-8-chlor-4-hydroxy-cumarin, 50 ml 10proz. Na₂CO₃-Lösung und 1,7 g p-Diazotoluolsulfat. Reaktionstemp. 5°. Aus Eisessig Kristalle vom Schmp. 210°. Ausb. 96% d. Th.

C₁₇H₁₃ClN₂O₃. Ber. C 62,11, H 3,98, N 8,52, Cl 10,78.
Gef. C 62,02, H 3,89, N 8,72, Cl 10,78.

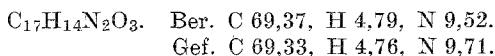
22. 3-Chlor-5-methyl-salicylsäure (XIII)

Reaktionsansatz: 0,9 g 3-(4-Methyl-phenylazo)-6-methyl-8-chlor-4-hydroxy-cumarin, 70 ml Äthanol, 20 g KOH und 20 ml H₂O. Reaktionszeit 12 Stdn. Nach 4 Stdn. war noch fast keine Umsetzung zu beobachten. Ausb. 0,5 g (95% d. Th.). Aus H₂O farblose Nadeln vom Schmp. 224—225°. Violette FeCl₃-Reaktion.

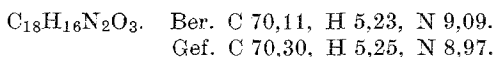
C₈H₇ClO₃. Ber. C 51,49, H 3,78, Cl 19,00.
Gef. C 51,28, H 3,69, Cl 18,93.

23. *3-Phenylazo-6,7-dimethyl-4-hydroxy-cumarin*

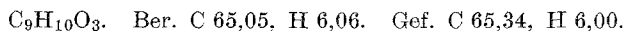
4,7 g 6,7-Dimethyl-4-hydroxy-cumarin werden, wie üblich, mit Benzoldiazoniumchlorid gekuppelt. Aus Äthanol lange Nadeln, aus Toluol Stäbchen vom Schmp. 225°. Ausb. 7 g (98% d. Th.).

24. *3-(4-Methyl-phenylazo)-6,7-dimethyl-4-hydroxy-cumarin*

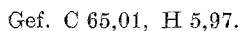
Reaktionsansatz: 3,95 g 6,7-Dimethyl-4-hydroxy-cumarin, 90 ml 10proz. Na_2CO_3 -Lösung und 4,5 g p-Diazotoluolsulfat. Nach Ansäuern mit verd. Essigsäure wird aus Xylol kristallisiert. Orangegelbe Kristalle vom Schmp. 235—236°. Ausb. 6,2 g (97% d. Th.).

25. *4,5-Dimethyl-salicylsäure*⁸ (XV)

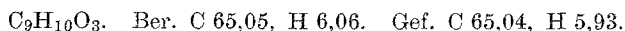
a) Reaktionsansatz: 2,9 g 3-Phenyl-6,7-dimethyl-4-hydroxy-cumarin, 400 ml Äthanol, 15 g KOH und 40 ml H_2O . Reaktionszeit 6 Stdn. Aus H_2O Kristalle vom Schmp. 195°. Ausb. 70% d. Th.



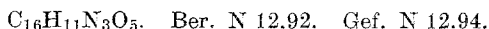
b) Reaktionsansatz: 2,8 g 3-(4-Methyl-phenylazo)-6,7-dimethyl-4-hydroxy-cumarin, 200 ml Äthanol, 25 g KOH und 25 ml H_2O . Reaktionszeit 6 Stdn. Ausb. 1,55 g (95% d. Th.).

26. *3,5-Dimethyl-salicylsäure*⁹ (XIV)

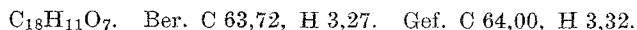
Reaktionsansatz: 2 g 3-Phenylazo-6,8-dimethyl-4-hydroxy-cumarin, 500 ml Äthanol, 10 g KOH und 30 ml H_2O . Reaktionszeit 4 Stdn. Ausb. 1 g (91% d. Th.). Aus H_2O Kristalle vom Schmp. 148°.

27. *3-(4'-Nitro-phenylazo)-6-methyl-4-hydroxy-cumarin*

Aus 1,8 g 6-Methyl-4-hydroxy-cumarin bilden sich bei der Umsetzung mit p-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in Na_2CO_3 -Lösung 3,1 g (96% d. Th.) an Azoverbindung. Aus Eisessig bzw. Nitrobenzol Plättchen vom Schmp. 282°.



Nach mehrtägigem Erhitzen dieser Azoverbindung in wäßrig-alkohol. KOH bildet sich anscheinend ein *Derivat der Phenylglyoxylsäure*. Aus Eisessig Nadeln vom Schmp. 270°.



⁸ O. Jacobsen, Ber. dtsh. chem. Ges. **12**, 434 (1879).

⁹ O. Jacobsen, Ann. Chem. **195**, 274 (1879).

28. *3-(4'-Nitro-phenylazo)-6,8-dimethyl-4-hydroxy-cumarin*

Reaktionsansatz: 4,25 g 6,8-Dimethyl-4-hydroxy-cumarin, 80 ml 2 n NaOH und 3,45 g diazot. p-Nitroanilin. Reaktionszeit 30 Min. bei 5—10°. Ausb. 6,2 g (quantit.).

$C_{17}H_{13}N_3O_5$. Ber. C 60,17, H 3,86, N 12,39.
Gef. C 60,09, H 3,89, N 12,55.

29. *3-(β -Naphthylazo)-6,7-dimethyl-4-hydroxy-cumarin*

5 g β -Diazonaphthalinsulfat werden in kleinen Portionen und unter Rühren bei 20° in eine Lösung von 3,2 g 6,7-Dimethyl-4-hydroxy-cumarin in 100 ml 10proz. Na_2CO_3 -Lösung eingetragen und dann mit verd. Essigsäure neutralisiert. Ausb. 95% d. Th. Aus Xylol braungelbe Lanzetten vom Schmp. 250°.

$C_{21}H_{16}N_2O_3$. Ber. C 73,24, H 4,68, N 8,14.
Gef. C 73,14, H 4,64, N 8,14.