

werden muß. Zu diesem Zweck gibt man zur alkalischen Lösung 3 ccm einer gesättigten Lösung von Natriumsulfit oder -bisulfit ¹⁾ und so viel verdünnte Schwefelsäure, bis der Eisenniederschlag verschwunden ist. Dann erwärmt man im bedeckten Becherglas bis zum Verschwinden der schwefligen Säure, gibt noch 3 ccm konz. Salpetersäure hinzu, die schwefelsaures Silber in Lösung hält, und fällt mit Silbernitrat. Das Halogensilber bringt man am besten im Gooch-Tiegel zur Wägung.

c) Arsen- und Phosphorbestimmung. Da Arsen und Phosphor in alkalischer Lösung gefällt werden müssen, wirkt das aus dem Tiegel stammende Eisen erschwerend. Man bedient sich deshalb besser eines Silbertiegels, wozu man auch einen gewöhnlichen Laboratoriumstiegel anwenden kann, den man bei der Verbrennung schräg aufstellt. Die Lösung wird zuerst mit Salzsäure angesäuert, filtriert, um Kohleteile zu entfernen, dann mit Ammoniak versetzt und mit Magnesia-Mischung gefällt.

Die im Vorstehenden angegebenen Analysen stammen von den HHrn. Prof. Pschorr (10—15, 18—20), Dr. Lockemann (16), Möhrke (8—10), Glud (1—3) und Seib (4—7). Allen diesen Herren sage ich an dieser Stelle meinen besten Dank.

Charlottenburg, 24. November 1908.

666. K. Fries und G. Finck²⁾:

Über Homologe des Cumaranon und ihre Abkömmlinge.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 2. Dezember 1908.)

Trotzdem das Studium des Cumaranon, dem Sauerstoffisologen³⁾ des Indoxyls und des Oxy-thionaphthens, nach verschiedenen Richtungen hin manches von Interesse bietet, ist es bisher doch nur selten der Gegenstand eingehenderer Untersuchungen gewesen, und über seine Beziehungen zu indigoiden Verbindungen liegen nur zwei kurze

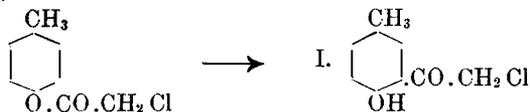
¹⁾ Ich mache, den Anfragen einiger Interessenten gerecht werdend, darauf aufmerksam, daß diese von Kahlbaum bezogenen Reagenzien praktisch halogenfrei sind. Das Natriumsuperoxyd dieser Firma enthält auch keine wägbaren Mengen von Schwefel, Arsen, Phosphor oder Halogenen.

²⁾ Dissertation Marburg 1908.

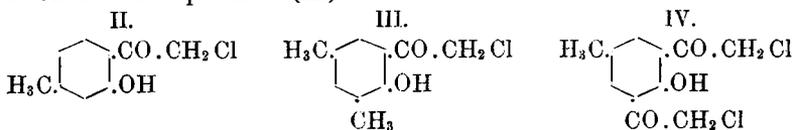
³⁾ Wir benutzten diese Bezeichnungsweise, die unseres Wissens zuerst von H. Decker gebraucht wurde, weil wir sie bequem und eindeutig finden.

Notizen von Friedländer¹⁾ vor, die aber keine experimentellen Daten enthalten. Es mag hieran vor allem die Schwerzugängigkeit der Cumaranone die Schuld tragen. Das von Friedländer benutzte Verfahren zur Darstellung des Cumaranons über den 2-Cumaranon-1-carbonsäureester ist für die Gewinnung größerer Mengen zu umständlich, und die von Störmer angewandte Methode — Kondensation der Phenoxyllessigsäure mit Phosphorpentoxyd — gibt nur geringe Ausbeuten. Der theoretisch einfachste Weg, um Cumaranone zu erhalten, die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus *o*-Oxy- ω -halogenacetophenonen, ist nur in einem Fall brauchbar befunden worden, bei der Darstellung des 5,6-Dioxy-2-cumaranons aus dem Nenckischen Chlorgallacetophenon²⁾. Der allgemeineren Anwendbarkeit dieser auch praktisch glatt verlaufenden Reaktion war dadurch eine Grenze gesetzt, daß ein bequemes Verfahren für die Gewinnung von *o*-Oxy- ω -halogenacetophenonen fehlte. Ein solches haben wir jetzt gefunden.

Werden die Chloracetate von Phenolen mit Aluminiumchlorid erhitzt, so erleiden sie eine bemerkenswert leicht und glatt erfolgende Umlagerung zu Oxy- ω -chloracetophenonen. Ist nun in den Chloracetaten das zum Sauerstoff paraständige Wasserstoffatom substituiert, so entstehen ausschließlich *o*-Oxy-chloracetophenone, aus *p*-Kresol-chloracetat z. B. das 5-Methyl-2-oxy- ω -chlor-acetophenon (I):



Bei den Abkömmlingen von Phenolen mit freier Parastellung bilden sich durch die Umlagerung der Chloracetate *o*-Oxy- und *p*-Oxy-chloracetophenone neben einander; von diesen sind nur die Orthoverbindungen mit Wasserdämpfen flüchtig. Wir haben auf diese Weise eine Reihe Chloracetoverbindungen von Phenolen dargestellt. Genauer beschrieben sind hier, außer dem oben genannten 5-Methyl-2-oxy- ω -chlor-acetophenon (I), das aus dem *m*-Kresolchloracetat neben dem 4-Oxyderivat in überwiegender Menge entstehende 4-Methyl-2-oxy- ω -chlor-acetophenon (II) und das 3,5-Dimethyl-2-oxy- ω -chlor-acetophenon (III).

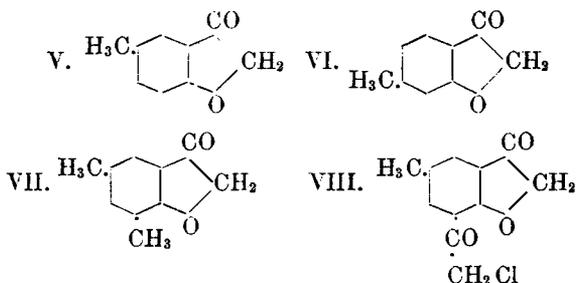


¹⁾ Friedländer und Neudörfer, diese Berichte **30**, 1077 [1897]; **39**, 1060 [1906].

²⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **25**, 122; diese Berichte **37**, 817 [1904].

Die direkte Einführung der Chloracetylgruppe in den Phenolkern mit Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid verläuft lange nicht so glatt wie die indirekte auf dem oben beschriebenen Wege. Auch treten hierbei leicht mehrere Chloressigsäurereste in den Kern. Aus *p*-Kresol erhält man z. B. neben der Mono-chloracetoverbindung in erheblicher Menge das 5-Methyl-3-chloracetyl-2-oxy- ω -chloracetophenon (IV), das bei Verwendung eines Überschusses von Chloracetylchlorid als Hauptprodukt auftritt.

Die *o*-Oxy- ω -chlor-acetophenone gehen beim Erhitzen mit Natriumacetat unter Chlorwasserstoff-Abspaltung glatt in Cumaranone über. Wir erhielten auf diese Weise das 4-Methyl-2-cumaranon (V), das 5-Methyl-2-cumaranon (VI) und das 4,6-Dimethyl-2-cumaranon (VII)¹⁾:



Auch die Di-chloracetylverbindung (IV) spaltet leicht Chlorwasserstoff ab, und es entsteht das 4-Methyl-6-chloracetyl-2-cumaranon (VIII).

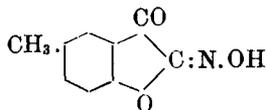
Wir haben die Cumaranone nie vollkommen farblos erhalten, sie behielten auch nach häufigem Umkrystallisieren eine schwach gelbe Farbe bei. Wie das gewöhnliche Cumaranon lösen sie sich ohne Veränderung in wäßrigen Alkalien, sie reagieren hierbei offenbar als 2-Oxy-cumarone. Bleibt die alkalische Lösung der Ketone einige Zeit an der Luft stehen, so färbt sie sich blutrot, und es tritt Oxydation unter gleichzeitiger Kondensation ein. Auch mit trockner Salzsäure in Eisessiglösung entsteht ein in roten Nadeln sich ausscheidendes Kondensationsprodukt, dessen genauere Untersuchung noch aussteht.

Das 4-Methyl-2-cumaranon, mit dem wir uns am eingehendsten beschäftigt haben, reagiert mit salpetrigsaurem Salz in Eisessig-

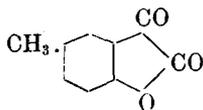
¹⁾ Diese drei Cumaranone sind bereits von Störmer und Bartsch (diese Berichte 33, 3176 [1900]) aus den entsprechenden Phenoxyessigsäuren mit Phosphorpentachlorid dargestellt worden. Störmer und Bartsch hatten aber nicht die reinen Verbindungen in Händen gehabt. Sie beschreiben sie als Öle, während die von uns erhaltenen Cumaranone bei 54°, 85° bzw. 75° schmelzen

lösung unter Bildung des 4-Methyl-1-isonitroso-2-cumaranons (IX), ein *Bz*-Homologes des von Störmer und Kahlert¹⁾ aus 1-Nitrocumaron durch Umlagerung erhaltenen Isonitrosocumaranons. Wie dieses, so spaltet auch es unter der Einwirkung starker Säuren Hydroxylamin ab, und unter gleichzeitiger Wasser-Aufnahme entsteht die 5-Methyl-2-oxy-benzoylameisensäure (XI).

Schad²⁾, wie auch Störmer und Kahlert haben vergeblich versucht, die *o*-Oxybenzoylameisensäure durch Wasser-Entziehung in das Diketocumaran, das Sauerstoffisologe des Isatins und des Thionaphthenchinons, überzuführen. Beim Erhitzen z. B. tritt nicht Ringschluß ein, sondern es wird Kohlensäure und Kohlenoxyd abgespalten, und es hinterbleiben Salicylsäure und Salicylaldehyd. Die homologe Säure (XI) zeigt ein etwas anderes Verhalten. Beim vorsichtigen Erhitzen der trocknen, fast farblosen Säure entweicht wohl auch etwas Kohlensäure, hauptsächlich aber Wasser. Krystallisiert man nun die Schmelze aus Benzin um, so scheiden sich neben den farblosen Nadelchen der Säure auch prachtvoll gelbe, lange Prismen aus. Diese sind im Gegensatz zur Säure in kaltem Wasser nicht löslich, lösen sich aber in Soda, und in dieser Lösung ist nun wieder die Säure vorhanden. Destilliert man die Schmelze vorsichtig, am besten im Vakuum, so erhält man im Destillat die gleiche gelbe Verbindung. Wir zweifeln nicht daran, daß in dem gelben Körper das 4-Methyl-diketocumaranon (X) vorliegt, rein haben wir das Lacton aber bisher nicht erhalten können.



IX.

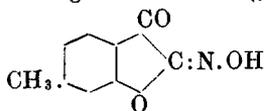


X.

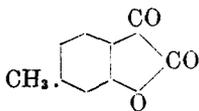


XI.

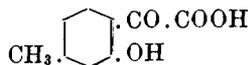
Vom 5-Methyl-2-cumaranon ausgehend, haben wir in ähnlicher Weise das 5-Methyl-1-isonitroso-2-cumaranon (XII) und aus diesem die 4-Methyl-2-oxy-benzoylameisensäure (XIV) gewonnen. Diese, in reinem Zustand ebenfalls nahezu farblose Säure, verhält sich beim Erhitzen ähnlich wie ihr vorher genanntes Isomeres. Auch hier nehmen wir darum die Bildung des 5-Methyl-diketocumaranons an. Die Versuche zur Gewinnung der reinen Diketoverbindungen werden fortgesetzt.



XII.



XIII.



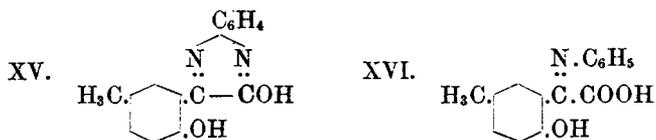
XIV.

¹⁾ Diese Berichte 35, 1640 [1902]. ²⁾ Diese Berichte 26, 216 [1893].

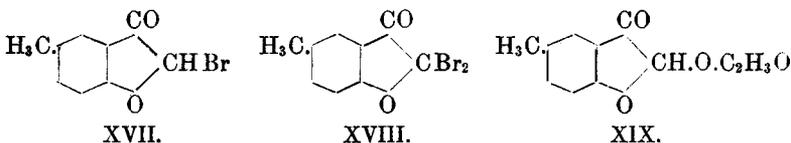
Die Lösungen der Oxybenzoylameisensäuren (XI und XIV) in Eisessig, in Benzol und in Benzin sind intensiv gelb gefärbt im Gegensatz zur wäßrigen Lösung, die eine nur schwach gelbe Farbe zeigt. Man darf das Auftreten der gelben Farbe wohl mit der Bildung der Lactons (X und XIII) in Beziehung bringen, die sich mit den Säuren und Wasser ins Gleichgewicht setzen. Solche Lösungen reagieren darum häufig, namentlich bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure, als ob sie nur Diketocumarane enthielten (vergleiche die folgende Abhandlung).

Gegen *o*-Phenylendiamin verhalten sich die Oxy Säuren wie die Benzoylameisensäure selbst, es entstehen Abkömmlinge des α -Oxy- β -phenyl-chinoxalins, aus der 5-Methyl-2-oxy-benzoylameisensäure z. B. das α -Oxy- β -[2-oxy-5-methyl-phenyl]-chinoxalin (XV), ein *Bz*-Homologes des von Marchlewski und Sosnowski¹⁾ aus dem sogenannten Cumarophenazin erhaltenen Oxyphenyl-oxy-chinoxalins.

Während Benzoylameisensäure mit Anilin unter Kohlensäure-Abspaltung Benzylidenanilin bildet, reagieren die Oxyketosäuren normal, aus der 5-Methylverbindung (XI) z. B. entsteht das Anil (XVI).



Für die in der folgenden Abhandlung beschriebenen Versuche zur Darstellung indigoide Verbindungen bedurften wir der im Cumararung halogenierten Cumarane. Wie man erwarten konnte, bilden sich diese sehr leicht. Aus dem 4-Methyl-cumaranon erhielten wir mit Brom, je nach den Bedingungen, das 1-Brom-4-methyl-2-cumaranon (XVII) und das 1.1-Dibrom-4-methyl-2-cumaranon (XVIII), die Einwirkung von Chlor führt zum 1.1-Dichlor-4-methyl-2-cumaranon. Analoge Verbindungen entstehen auch aus dem 5-Methyl-cumaranon.



Die Halogene sind in diesen Verbindungen leicht austauschbar. Aus dem Monobromid (XVII) z. B. entsteht mit essigsaurem Silber

¹⁾ Diese Berichte **34**, 2296 [1901].

glatt das Acetat des 1-Oxy-4-methyl-2-cumaranons (XIX); das Dibromid (XVIII) wird durch Bleioxyd in das Diketocumaran (X) bzw. in die Oxybenzoylameisensäure (XI) umgewandelt.

Experimenteller Teil.

I. Chloracetate¹⁾ des *p*-Kresols, des *m*-Kresols und des *as.-m*-Xylenols.

Die im Folgenden beschriebenen Chloracetylverbindungen entstehen in nahezu quantitativer Ausbeute, wenn man je 100 g der Phenole mit 120 g Chloracetylchlorid 4 Stunden im Ölbad auf 135° erhitzt und das Reaktionsgemisch im Vakuum fraktioniert destilliert

a) *p*-Kresol-chloracetat. Siedet unter 45 mm Druck bei 162° und schmilzt bei 32°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Das Chloratom ist leicht austauschbar. Mit Anilin z. B. entsteht die Verbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, die aus Benzin in schwach gelb gefärbten Nadelchen kristallisiert und bei 109° schmilzt.

b) *m*-Kresol-chloracetat. Siedet unter 30 mm Druck bei 153°. Erstarrt nicht bei gewöhnlicher Temperatur.

c) *as.-m*-Xylenol-chloracetat. Geht unter 45 mm Druck bei 173° über. Wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht fest.

II. Kernhomologe des *o*-Oxy- ω -chlor-acetophenons.

a) 5-Methyl-2-oxy- ω -chlor-acetophenon (I).

50 g *p*-Kresolchloracetat wurden mit 100 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und das Gemisch im Ölbad 4 Stunden auf 140° erhitzt. Zur dunkel gefärbten Reaktionsmasse wurde Eiswasser gegeben und das Chloracetokresol mit Wasserdampf abgetrieben. Ausbeute 45 g. Es hat einen stechenden, zu Tränen reizenden Geruch. Aus Benzin, in dem es sich kalt schwer löst, kristallisiert es in langen, flachen Prismen, die bei 65° schmelzen. In den anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es sehr leicht löslich. Von verdünnten Alkalien wird es unverändert aufgenommen, die Lösungen färben sich aber bald rot, und es tritt Zersetzung ein.

0.2219 g Sbst.: 0.4788 g CO₂, 0.0998 g H₂O. — 0.2240 g Sbst.: 0.1717 g AgCl.

C₉H₉O₂Cl. Ber. C 58.54, H 4.87, Cl 19.23.

Gef. » 58.85, » 5.03, » 18.90.

Die Acetylverbindung, mit Anhydrid und Schwefelsäure dargestellt, schmilzt bei 59°.

¹⁾ Die Analysenzahlen der Chloracetate sind in der Dissertation einzusehen.

b) 4-Methyl-2-oxy- ω -chlor-acetophenon (II).

Diese Chloracetoverbindung wurde in der gleichen Weise wie die vorige aus *m*-Kresolchloracetat gewonnen. Die Temperatur des Ölbadetes wurde aber auf 150° gesteigert und 5 Stunden erhitzt. Gleichzeitig entstehende *p*-Oxy-chloracetoverbindung geht mit den Wasserdämpfen nicht über. Ausbeute 50 % der Theorie. Das *o*-Oxychloracetotoluol zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die vorher beschriebene isomere Verbindung. Aus Benzin kristallisiert es in flachen Prismen; es schmilzt bei 101°.

0.1974 g Sbst.: 0.4243 g CO₂, 0.0892 g H₂O.

C₉H₉O₂Cl. Ber. C 58.54, H 4.87.

Gef. » 58.62, » 5.05.

c) 3.5-Dimethyl-2-oxy- ω -chloracetophenon (III).

Das Xylenolchloracetat wandelt sich nicht so leicht in die Chloracetoverbindung um, wie die Kresolderivate. Um gute Ausbeuten zu erhalten, mußten wir die Menge des Aluminiumchlorids auf das dreifache Gewicht des angewandten Chloracetats erhöhen.

Das Chloraceto-xylenol hat ähnliche Eigenschaften wie die Chloracetokresole. Es bildet, aus Benzin umkristallisiert, Nadeln, die bei 92° schmelzen.

- 0.1948 g Sbst.: 0.4298 g CO₂, 0.0970 g H₂O. — 0.1617 g Sbst.: 0.1147 g AgCl.

C₁₀H₁₁O₂Cl. Ber. C 60.42, H 5.59, Cl 17.87.

Gef. » 60.18, » 5.57, » 17.54.

d) 5-Methyl-3-chloracetyl-2-oxy- ω -chlor-acetophenon (IV).

Erhitzt man 40 g *p*-Kresol, 100 g Chloracetylchlorid und 150 g Aluminiumchlorid 4 Stunden auf 140°, versetzt mit Eis und treibt dann Wasserdampf durch das Reaktionsgemisch, so geht etwas Monochloracetyl-*p*-kresol über. Die mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Dichloracetoverbindung hinterbleibt in braun gefärbten, meist zu Klumpen zusammengeballten, feinen Nadeln, die man aus Eisessig, unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Lange, weiße, weiche Nadeln, die bei 168° schmelzen, in Eisessig und in Benzol ziemlich schwer löslich, noch schwerer in Benzin. Stark verdünntes, wäßriges Alkali löst mit gelblicher Farbe, beim Stehen der Lösung tritt unter Rotfärbung Veränderung ein.

0.2179 g Sbst.: 0.4059 g CO₂, 0.0724 g H₂O. — 0.2379 g Sbst.: 0.2582 g AgCl.

C₁₁H₁₀O₃Cl₂. Ber. C 50.75, H 3.87, Cl 27.26.

Gef. » 50.80, » 3.72, » 26.84.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure dargestellt. Aus Benzin derbe, farblose Krystalle vom Schmp. 117°.

III. 2-Cumaranone.

a) 4-Methyl-2-cumaranon (V).

20g 5-Methyl-2-oxy- ω -chlor-acetophenon werden in 200ccm Alkohol gelöst und nach Zusatz von 40 g krystallisiertem Natriumacetat die Lösung etwa 12 Minuten gekocht. Es scheidet sich Kochsalz aus, und die Flüssigkeit färbt sich rot. Nach dem Erkalten versetzt man nach und nach mit viel Eiswasser, läßt dann am besten in einer flachen Schale über Nacht stehen, sättigt die wäßrige Lösung mit Kochsalz, läßt nun nochmals mehrere Stunden stehen und saugt dann den Krystallbrei ab. Man trocknet das Methylcumaranon zuerst auf Ton, dann vollends im Exsiccator. Ausbeute 12—13 g.

Es ist in Benzol, Eisessig, Alkohol und in Äther sehr leicht löslich, schwerer in Benzin und Petroläther. Wäßrige Alkalien lösen es namentlich bei Zusatz von Alkohol leicht und ohne Veränderung, die Lösung erleidet aber beim Stehen schon in ganz kurzer Zeit Zersetzung, wobei sie sich blutrot färbt. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt es mit roter Farbe auf. Aus Benzin krystallisiert das Methylcumaranon in dünnen Blättchen, die schwach gelblich gefärbt sind und diese Farbe auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren und Kochen mit Tierkohle nicht völlig verlieren. Es schmilzt bei 54°.

0.2203 g Sbst.: 0.5876 g CO₂, 0.1090 g H₂O.

C₉H₈O₂. Ber. C 72.94, H 5.44.

Gef. » 72.74, » 5.54.

In reinem Zustand läßt sich das Methylcumaranon längere Zeit unverändert aufbewahren. Enthält es aber noch geringe Mengen unverändertes Chloracetyl-*p*-kresol, so verschmiert es nach kurzer Zeit.

Leitet man in eine Eisessiglösung des Cumaranons trocknes Salzsäuregas, so erstarrt die Lösung zu einem Brei roter Krystalle. Offenbar bildet sich hierbei aus zwei oder mehr Molekülen des Ketons ein Kondensationsprodukt. Wir haben dieses bisher noch nicht näher untersucht.

Das Oxim des 4-Methyl-2-cumaranons bildet sich beim Kochen mit Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholisch-wäßriger Lösung unter Zusatz von Soda. Es schmilzt bei 148°.

b) 5-Methyl-2-cumaranon (VI).

Dieses Cumaranon wird in derselben Weise wie sein eben beschriebenes Isomere aus dem 4-Chloraceto-1.3-kresol gewonnen.

Es ist in Alkohol und in Eisessig etwas schwerer löslich wie die 4-Methylverbindung, gleicht ihr aber sonst vollkommen. Aus Alkohol krystallisiert es in langen, schwach gelblichen Nadeln, die bei 85° schmelzen.

0.2016 g Sbst.: 0.5390 g CO₂, 0.1004 g H₂O.

C₉H₈O₂. Ber. C 72.94, H 5.44.

Gef. » 72.92, » 5.57.

Das Oxim krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln und schmilzt bei 165° (Störmer 151°). Löst sich in Natronlauge und in konzentrierter Schwefelsäure farblos.

c) 4.6-Dimethyl-2-cumaranon (VII).

Aus 3.5-Dimethyl-2-oxy- ω -chlor-acetophenon in gleicher Weise wie die Monomethylverbindungen dargestellt. Diesem gleicht es auch in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften. Aus Benzin krystallisiert das Dimethylcumaranon in schwach gelblich gefärbten Nadeln, die bei 75° schmelzen.

0.1960 g Sbst.: 0.5296 g CO₂, 0.1102 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₂. Ber. C 74.04, H 6.22.

Gef. » 73.69, » 6.29.

d) 4-Methyl-6-chloracetyl-2-cumaranon.

3.5-Di-chloraceto-1.4-kresol wurde wie oben in alkoholischer Lösung mit Natriumacetat behandelt. Das Chloracetomethylcumaranon fällt auf Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung in gelblichen Flocken aus. Aus Eisessig umkrystallisiert, bildet es gelbe Kryställchen, deren Schmelzpunkt bei 173° liegt. In Alkohol, Benzol und Eisessig ist es ziemlich schwer löslich, sehr schwer in Benzin. Von Alkali wird es unter Veränderung mit blutroter Farbe gelöst, ebenso von konzentrierter Schwefelsäure.

0.1933 g Sbst.: 0.4152 g CO₂, 0.0729 g H₂O. — 0.1093 g Sbst.: 0.0685 g AgCl.

C₁₁H₉O₃Cl. Ber. C 58.80, H 4.04, Cl 15.79.

Gef. » 58.58, » 4.22, » 15.50.

IV. Abkömmlinge des 4-Methyl-2-cumaranons.

a) 1-[*p*-Nitrobenzal]-4-methyl-2-cumaranon¹⁾.

Je 1 Teil Methylcumaranon und *p*-Nitrobenzaldehyd wurden in 20 Teilen Alkohol unter Zusatz von 2 Teilen konzentrierter Salzsäure einige Minuten gekocht. Das bereits in der Siedehitze ausfallende

¹⁾ Andere Benzal-Abkömmlinge haben Störmer und Bartsch dargestellt, diese Berichte **33**, 3176 [1900].

krystallinische Pulver wird zur Reinigung aus Eisessig umkrystallisiert. Gelbe Nadeln vom Schmp. 208°, in Alkohol und in Benzin schwer löslich, leichter in Benzol und in Eisessig. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt es mit gelbroter Farbe auf, mit Wasser fällt aus dieser Lösung die Benzalverbindung wieder unverändert aus. Gegen Alkali ist sie beständig.

0.1974 g Sbst.: 0.4925 g CO₂, 0.0733 g H₂O.
 C₁₆H₁₁O₄N. Ber. C 68.30, H 3.94.
 Gef. » 68.05, » 4.15.

b) 1-[*o*-Nitrobenzal]-4-methyl-2-cumaranon.

Wie die vorige Verbindung, doch mit *o*-Nitrobenzaldehyd dargestellt. Krystallisiert aus Eisessig in prachtvollen roten Nadeln, die bei 156° schmelzen. Löst sich in Benzol und Eisessig etwas leichter wie sein Isomeres. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit roter Farbe.

0.1633 g Sbst.: 0.4047 g CO₂, 0.0617 g H₂O.
 C₁₆H₁₁O₄N. Ber. C 68.30, H 3.94.
 Gef. » 67.96, » 4.22.

c) 1-Brom-4-methyl-2-cumaranon (XVII).

Eine Lösung von 1 Teil Cumaranon in 4 Teilen Eisessig wird mit 1 Teil verdünnter Salzsäure und dann unter Kühlung allmählich mit einer Lösung von 1.1 Teilen Brom in 1 Teil Eisessig versetzt. Nach ca. 2 Stunden dunstet man den Eisessig in einer flachen Schale möglichst rasch ab, streicht den zurückbleibenden Krystallbrei auf Ton und krystallisiert nach dem Trocknen aus Benzin um. Man erhält schwach rötlich gefärbte, derbe Krystalle, die bei 86° schmelzen.

Die Monobromverbindung löst sich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, abgesehen von Petroläther und Benzin, leicht. Beim Kochen mit Alkohol und mit Eisessig erleidet sie Zersetzung, ebenso beim Behandeln mit wäßrigem Alkali. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit roter Farbe. Das Brom ist leicht austauschbar.

0.1585 g Sbst.: 0.1313 g AgBr.
 C₉H₇O₂Br. Ber. Br 35.23. Gef. Br 35.25.

d) 1.1-Dibrom-4-methyl-cumaranon (XVIII).

5 g Methylcumaranon löst man in 15 ccm Eisessig, setzt 5 ccm verdünnte Salzsäure zu und dann 12.5 g Brom, das man vorher mit 10 ccm Eisessig verdünnt hat. Nach mehrstündigem Stehen, wobei die Dibromverbindung sich bereits zum Teil ausscheidet, gießt man in eine flache Schale, läßt den Eisessig zum größten Teil verdunsten und saugt dann den Krystallbrei scharf ab. Aus der alkoholischen Lösung krystallisiert das Dibromid auf vorsichtigen Zusatz von wenig Wasser in

schwach gelb gefärbten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 107° liegt. In Benzol, Eisessig und Äther leicht löslich, schwerer in Benzin und Alkohol. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt die Bromverbindung mit gelber Farbe auf. In Natronlauge löst sie sich nicht. Die Bromatome sind leicht ersetzbar. Mit Bleioxyd werden sie gegen Sauerstoff ausgetauscht; es entsteht aber nicht das Diketocumaran, sondern die 5-Methyl-2-oxy-benzoylameisensäure.

0.1439 g Sbst.: 0.1771 g AgBr.

$C_9H_6O_2Br_2$. Ber. Br 52.29. Gef. Br 52.38.

e) 1.1-Dichlor-4-methyl-2-cumaranon.

Eine Lösung des 4-Methyl-cumaranons in 4 Tln. Eisessig sättigt man mit Chlor, läßt eine Stunde stehen und leitet dann nochmals Chlor ein. Nach einer weiteren halben Stunde treibt man das überschüssige Chlor ab und fällt das Reaktionsprodukt mit Wasser. Die Dichlorverbindung krystallisiert aus Petroläther in farblosen Blättchen, die bei 62° schmelzen. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich. Gegen kalte, wäßrige Natronlauge ist sie beständig, beim Erwärmen damit erleidet sie Zersetzung. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit schwach gelber Farbe.

0.1318 g Sbst.: 0.1732 g AgCl.

$C_9H_6O_2Cl_2$. Ber. Cl 32.72. Gef. Cl 32.50.

f) 2-Acetoxy-4-methyl-cumaranon (XIX).

Wird eine Lösung von Monobrom-methyl-cumaranon in 10 Tln. Eisessig mit der gleichen Gewichtsmenge Silberacetat ca. 5 Minuten gekocht, so wird das Brom gegen die Acetoxygruppe ausgetauscht. Man filtriert vom Bromsilber ab und fällt die Acetverbindung mit Wasser. Sie läßt sich aus Petroläther umkrystallisieren; in den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich. Flache, lange, gelbliche Prismen vom Schmp. 74°.

0.1567 g Sbst.: 0.3655 g CO_2 , 0.0672 g H_2O .

$C_{11}H_{10}O_4$. Ber. C 64.06, H 4.89.

Gef. » 63.61, » 4.80.

Versuche, die Acetverbindung zum Oxycumaranon zu verseifen, haben bisher noch zu keinem einwandfreien Ergebnis geführt.

g) 4-Methyl-1-isonitroso-2-cumaranon (IX).

Zu einer Lösung des Cumaranons in 10 Tln. Eisessig setzt man dieselbe Gewichtsmenge Natriumnitrit, läßt mehrere Stunden stehen und gibt dann nochmals dieselbe Menge Nitrit hinzu. Am besten läßt man die Reaktion über Nacht zu Ende gehen. Auf Zusatz von Wasser fällt die Nitrosoverbindung als gelbes, krystallinisches

Pulver, das man durch Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol reinigt. Man erhält schwach gelb gefärbte Blättchen, die bei 187° schmelzen. In Benzin und Benzol ist die Verbindung ziemlich schwer löslich, leichter in Eisessig und in Alkohol. Natronlauge löst mit rötlichgelber Farbe, ebenso konzentrierte Schwefelsäure. Ausbeute: 90—95% der Theorie.

0.1560 g Sbst.: 0.3472 g CO₂, 0.0570 g H₂O. -- 0.2938 g Sbst.: 20.6 ccm N (12°, 745 mm).

C₉H₇O₃N. Ber. C 60.98, H 3.98, N 7.93.
Gef. » 60.70, » 4.08, » 8.16.

b) 5-Methyl-2-oxy-benzoylameisensäure (XI).

Trägt man die vorher beschriebene Isonitrosoverbindung in möglichst fein verteiltem Zustand in 20 Tle. konzentrierte Salzsäure ein und erwärmt auf ca. 60°, so erhält man eine klare Lösung, aus der sich beim Erkalten der größte Teil der Ketosäure ausscheidet. Den Rest der Säure gewinnt man aus der Mutterlauge durch Ausäthern. Man reinigt sie durch Umkrystallisieren aus Benzin, in dem sie sich ziemlich schwer löst. Aus der tief gelb gefärbten Flüssigkeit krystallisieren fast farblose Nadelchen, die etwas wasserhaltig sind und die man, um sie wasserfrei zu erhalten, im Exsiccator bis zur Konstanz trocknet. Sie schmelzen dann unscharf bei 105° zu einer gelben Flüssigkeit, die beim weiteren Erhitzen Wasser verliert. Läßt man die Säure an der Luft liegen, so färbt sie sich manchmal etwas gelb, auch zieht sie Wasser an und schmilzt dann bei 75°. In Wasser löst sie sich leicht mit ganz schwach gelber Farbe, in Benzol, Chloroform und Eisessig ebenfalls leicht mit intensiv gelber Farbe. Natronlauge löst ohne Farbvertiefung, konzentrierte Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.

0.2195 g Sbst.¹⁾: 0.4820 g CO₂, 0.0900 g H₂O.

C₉H₈O₄. Ber. C 59.98, H 4.48.
Gef. » 59.89, » 4.58.

i) α-Oxy-β-[2-oxy-5-methyl-phenyl]-chinoxalin (XV).

Dieses Chinoxalinderivat entsteht beim Aufkochen einer Eisessiglösung äquimolekularer Mengen 5-Methyl-2-oxy-benzoylameisensäure und *o*-Phenylendiamin. Den sich ausscheidenden Krystallbrei saugt man ab und krystallisiert ihn nochmals aus Eisessig um. Man erhält so gelbe Nadeln, die oberhalb 300° schmelzen. In Alkohol, Benzin, Benzol und Xylol löst sich die Verbindung nur schwer, etwas

¹⁾ Bis zur Konstanz im Exsiccator getrocknet.

leichter in Eisessig. Alkali löst ohne Farbänderung, konzentrierte Schwefelsäure mit braunroter Farbe.

0.1710 g Sbst.: 0.4478 g CO₂, 0.0785 g H₂O. — 0.1845 g Sbst.: 18.18 ccm N (17°, 741 mm).

C₁₅H₁₂O₂N₂. Ber. C 71.38, H 4.80, N 11.14.
Gef. » 71.42, » 5.14, » 11.26.

k) Anil der 5-Methyl-2-oxy-benzoylameisensäure (XVI).

Äquimolekulare Mengen der Oxybenzoylameisensäure und Anilin werden in Eisessiglösung 5 Minuten gekocht und die erkaltete Lösung in Wasser gegossen. Das sich flockig ausscheidende Anil wird zur Reinigung aus Benzin umkrystallisiert. Gelbe Nadeln vom Schmp. 80°; in Eisessig, Alkohol und Benzol leicht löslich, schwerer in Benzin. Natronlange und wäßrige Soda nehmen ohne Farbänderung auf; mit Säuren fällt aus diesen Lösungen das unveränderte Anil wieder aus. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit rötlich gelber Farbe.

0.1779 g Sbst.: 0.4622 g CO₂, 0.0855 g H₂O. — 0.2000 g Sbst.: 9.80 ccm N (17°, 744 mm).

C₁₅H₁₃O₃N. Ber. C 70.56, H 5.13, N 5.50.
Gef. » 70.86, » 5.38, » 5.67.

V. *Abkömmlinge des 5-Methyl-2-cumaranon.*

a) 1-Brom-5-methyl-2-cumaranon.

Bei der Darstellung dieses Bromids verfährt man wie bei der isomeren 4-Methylverbindung. Hellgelbe, derbe Kryställchen, die bei 90° schmelzen und ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigen wie das Isomere. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit roter Farbe.

0.2058 g Sbst.: 0.1717 g AgCl.

C₉H₇O₂Br. Ber. Br 35.23. Gef. Br 35.50.

b) 1.1-Dichlor-5-methyl-2-cumaranon.

Wie das oben beschriebene isomere Dichlorderivat bei der Chlorierung des 5-Methylcumaranon in Eisessiglösung gewonnen. Aus Benzin krystallisiert die Verbindung in fast farblosen, derben Kryställchen, deren Schmelzpunkt bei 96° liegt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe, durch wäßrige Alkalien wird sie zersetzt.

0.1565 g Sbst.: 0.2075 g AgCl.

C₉H₆O₂Cl₂. Ber. Cl 32.72. Gef. Cl 32.78.

c) 1-Isonitroso-5-methyl-2-cumaranon (XII).

Man stellt es wie die entsprechende Verbindung des 4-Methylcumaranon dar, der es in den Eigenschaften gleicht. Aus Alkohol

krystallisiert es in schwach gelb gefärbten Blättchen, die bei 185° unter Zersetzung schmelzen.

0.2618 g Sbst.: 18.7 ccm N (14°, 745 mm).

$C_9H_7O_3N$. Ber. N 7.93, Gef. N 8.25.

d) 4-Methyl-2-oxy-benzoylameisensäure (XIV).

Durch Spaltung des vorigen mit konzentrierter Salzsäure nach der bei dem Isomeren oben gegebenen Vorschrift. Krystallisiert aus Benzin in farblosen Blättchen und schmilzt wasserhaltig bei 64°, wasserfrei bei 100°. Löst sich in Wasser mit schwach gelber Farbe, in Eisessig und in Benzin dagegen unter kräftiger Gelbfärbung.

0.1623 g Sbst.:¹⁾ 0.3551 g CO_2 , 0.0668 g H_2O .

$C_9H_8O_4$. Ber. C 59.98, H 4.48.

Gef. » 59.67, » 4.61.

e) α -Oxy- β -[2-oxy-4-methyl-phenyl]-chinoxalin.

Aus der Ketosäure (d) mit *o*-Phenylendiamin in Eisessiglösung. Gleich in den Eigenschaften vollkommen dem oben beschriebenen Isomeren. Krystallisiert aus Eisessig in gelben Nadelchen, die über 300° schmelzen.

0.1777 g Sbst.: 17.1 ccm N (11°, 741 mm).

$C_{15}H_{12}O_2N_2$. Ber. N 11.14. Gef. N 11.16.

667. K. Fries und G. Finck:

Über Sauerstoff-Isologe²⁾ homologer Indirubine.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 3. Dezember 1908.)

Wie wir bereits in der voranstehenden Mitteilung andeuteten, liegen über die Beziehungen des Cumaranons zu indigoiden Verbindungen bisher keine Beobachtungen vor, abgesehen von einem kurzen Hinweis von Friedländer und Neudörfer³⁾, daß das Keton unter dem Einfluß alkalischer Oxydationsmittel in eine fuchsinrote, alkalilösliche Verbindung übergeht, die er als den Bis-cumaran-indigo⁴⁾, das Sauerstoff-Isologe des Indigos, anspricht.

¹⁾ Im Schwefelsäure-Exsiccator bis zur Konstanz getrocknet.

²⁾ Vergl. vorige Abhandlung Anmerkung 3 S. 4271.

³⁾ Diese Berichte **30**, 1077 [1897]; **32**, 1837 [1899]; **39**, 1061 [1906].

⁴⁾ In der Benennung der indigoiden Verbindungen folgen wir dem Vorschlag von Jacobson und Friedländer, diese Berichte **41**, 773 [1908]. Die Numerierung erfolgt der Einheitlichkeit wegen wie beim Cumaran nach M. M. Richter.