

Methyljodid durch Erhitzen im geschlossenen Rohr, sowie aus *m*-Aminobenzoessäure und Methylsulfat bereitet. Er gibt den Schmelzpunkt jedoch mit 147°, also 20° zu hoch an. Diese Angabe dürfte ebenso wenig zuverlässig sein, wie die seines Mitarbeiters Johnston¹⁾ über die *p*-Methylaminobenzoessäure, deren Konstanten wir neulich mitgeteilt haben²⁾.

27. K. Fries und W. Pfaffendorf: Über ein Kondensationsprodukt des Cumaranon und seine Umwandlung in Oxindirubin³⁾.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 6. Januar 1910.)

Vor ungefähr einem Jahr haben G. Finck und der eine von uns (Fries) in diesen Berichten⁴⁾ eine Verbindung $C_{18}H_{14}O_4$ beschrieben, die aus 4-Methyl-2-cumaranon oder aus 5-Methyl-2-oxy- ω -chlor-acetophenon unter dem Einfluß von wäßrigem Alkali bezw. Natriumäthylat und Luftsauerstoff entsteht. Bei längerem Kochen ihrer Eisessig- oder Xylollösung erleidet die Verbindung eine eigenartige Umwandlung. Neben einem gelben, hochschmelzenden Produkt $C_{18}H_{14}O_3$ entsteht ein Dimethyl-oxindirubin, der 1.2-Bis-[4-methyl-cumaran]-indigo.

Wir haben jetzt aus dem 5-Methyl-2-cumaranon bezw. dem 4-Methyl-2-oxy- ω -chlor-acetophenon eine isomere Verbindung $C_{18}H_{14}O_4$ dargestellt, die der früher beschriebenen in jeder Beziehung gleicht. Aber auch der einfache Körper $C_{16}H_{10}O_4$, von dem die eben genannten Isomeren Dimethylabkömmlinge sind, ließ sich aus dem 2-Cumaranon⁵⁾ und dem 2-Oxy- ω -chlor-acetophenon gewinnen.

¹⁾ Proc. Chem. Soc. 21, 156; Chem. Zentralbl. 1905, II, 44; 1906, II, 1006.

²⁾ Houben, Schottmüller und Brassert, diese Berichte 42, 3744 [1909]; man vergl. auch M. Jaffé, diese Berichte 38, 1208 [1905].

³⁾ Oxindirubin nennen wir das Sauerstoffisologe des Indirubins, entsprechend einem Vorschlage von R. Stoermer, der das noch unbekanntes Sauerstoffisologe des Indigos als Oxindigo bezeichnet. Diese Berichte 42, 199 [1909].

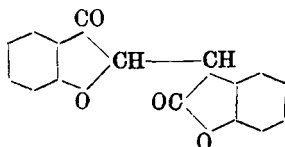
⁴⁾ Diese Berichte 41, 4284 [1908].

⁵⁾ Das 2-Cumaranon läßt sich nach der von Fries und Finck (diese Berichte 41, 4271 [1908]) für die Darstellung seiner Homologen benutzten Methode in guter Ausbeute gewinnen und ist so bequem zugänglich geworden.

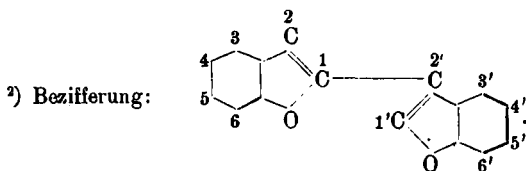
Die Konstitution dieser gelben, alkalilöslichen Substanzen haben wir ermittelt. Sie möge an dem einfachsten Beispiel, an der aus Cumaranon erhaltenen Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$, erörtert werden. Diese ist als ein Leukoderivat des 1,2-Biscumaranon-indigos zu betrachten. Wir geben ihr die Konstitutionsformel II¹⁾ und bezeichnen sie kurz als Leuko-oxindirubin. Durch Entziehung von Wasserstoff geht sie in das Oxindirubin (III) über. Leicht tritt diese Reaktion mit den gewöhnlichen Oxydationsmitteln nicht ein, der Luftsauerstoff scheint sie gar nicht zu bewirken. Glatt hingegen gelingt sie mit starkem Wasserstoffsperoxyd und durch kurzes Erwärmen der Leuko- Verbindung mit der berechneten Menge Brom in Eisessiglösung. Das Oxindirubin (III) haben wir zum Vergleich auch aus Cumaranon und *o*-Oxy-benzoylameisensäure dargestellt.

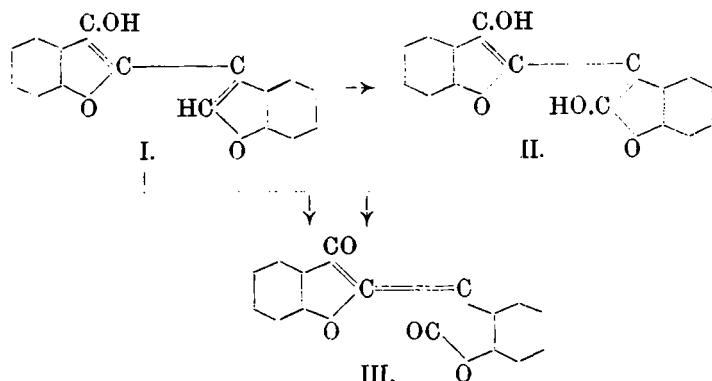
Über die Entstehung des Leuko-oxindirubins aus Cumaranon sind wir uns auch im klaren. Unter dem Einfluß des kondensierend wirkenden Alkalis treten zwei Moleküle des Cumaranons, das hierbei als 2-Oxycumaron reagiert, zu 2-Oxy-1,2'-dicumaron²⁾ (I) zusammen. Rein haben wir das Kondensationsprodukt in freiem Zustande bisher nicht erhalten, wohl aber in Form seiner Acetylverbindung. Wird diese in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat erwärmt, so tritt Verseifung und Oxydation zum Leuko-oxindirubin ein; daneben entstehen, wie bei der direkten Bildung der Leukoverbindung aus Cumaranon, geringe Mengen amorpher, undefinierbarer Produkte. Rasch gelingt die Umwandlung des Acetats in den Leukokörper (II) mit Wasserstoffsperoxyd. Mit Brom in Eisessiglösung erwärmt geht die, Acetylverbindung unmittelbar in Oxindirubin über:

1) Natürlich ist auch die Ketonformel



in Betracht zu ziehen, zumal die Lösung in Alkali nur langsam erfolgt. Mit Hydroxylamin erhielten wir ein Monoxim.





Ein vom Oxy-dicumaron (I) sich ableitendes Dimethyl-oxy-dicumaron haben wir aus 5-Methyl-2-cumaranon gewonnen, rein aber auch nur als Acetat. Mit Luftsauerstoff bei Gegenwart von Alkali und mit Wasserstoffsperoxyd gibt sie die eine der oben erwähnten isomeren Verbindungen $C_{18}H_{14}O_4$, die als 5.5'-Dimethyl-leukooxindirubin zu betrachten ist. Das früher von Fries und Finck beschriebene Produkt der gleichen Zusammensetzung ist 4.4'-Dimethyl-leukooxindirubin.

Experimentelles.

I. Verbindungen aus 2-Cumaranon. 2-Cumaranon¹⁾.

Das Cumaranon haben wir nach der Methode von Fries und Finck dargestellt. Phenol-chloracetat wurde mit Aluminiumchlorid zum 2-Oxy- ω -chlor-acetophenon umgelagert und aus diesem Salzsäure abgespalten.

Phenol-chloracetat. 200 g Phenol wurden mit 250 g Chloracetylchlorid 5 Stunden auf 135° erhitzt und das Reaktionsgemisch dann im Vakuum fraktioniert destilliert. Bei 65 mm Druck geht der Hauptteil bei 155° über. Das Chloracetat schmilzt bei 43° , es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

2-Oxy- ω -chloracetophenon. 100 g Phenolchloracetat werden mit 200 g gepulvertem Aluminiumchlorid innig gemischt und das Ganze ca. 7 Stunden auf 120° erhitzt. Man versetzt dann mit Eisstückchen

¹⁾ Friedländer und Neudörfer, diese Berichte **30**, 1081 [1897]; Friedländer, ebenda **32**, 1868 [1899]; Stoermer und Bartsch, ebenda **33**, 3177 [1900]; Stoermer und Atenstädt, ebenda **35**, 3560 [1902].

bis zur völligen Zersetzung des Aluminiumchlorids und treibt das gebildete *o*-Oxy-chloracetophenon mit überhitztem Wasserdampf über. Das *p*-Oxy- ω -chloracetophenon bleibt zurück und kann durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt werden. Die als Öl übergegangene Orthoverbindung erstarrt beim Erkalten. Sie ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln bis auf Benzin und Petroläther leicht löslich, in Wasser löst sie sich nur schwer auf. Aus Benzin krystallisiert sie in weißen Nadeln, die bei 74° schmelzen. Die Ausbeute an ihr beträgt ungefähr 50 % der Theorie¹⁾.

0.1741 g Sbst.: 0.1460 g AgCl.

$C_8H_7O_2Cl$. Ber. Cl 20.79. Gef. Cl 20.73.

Cumaranon. Eine Lösung von 50 g 2-Oxy- ω -chloracetophenon in 500 ccm Alkohol wird nach Zusatz von 100 g krystallisiertem Natriumacetat 10 Minuten lang gekocht, dann erkalten gelassen und in viel Eiswasser gegossen. Nach dem Stehenlassen über Nacht in einem kalten Raum saugt man das ausgeschiedene Cumaranon ab. Aus der Mutterlauge kann man durch teilweises Abdunsten des Alkohols und durch Zusatz von Kochsalz noch eine weitere Menge Cumaranon erhalten. Für viele Versuche ist das Keton so unmittelbar zu gebrauchen. Ausbeute: 35 g. Will man es reinigen, so krystallisiert man es am besten in großen Mengen (100 g) aus Methylalkohol, unter Zusatz von Tierkohle, um. Vollkommen farblos haben wir das Cumaranon nicht erhalten. Einen schwachen Gelbstich behielt es in dickeren Schichten immer. Den Schmelzpunkt fanden wir bei 102° (Friedländer und Neudörfer 97°; Stoermer und Bartsch 101–102°).

0.2013 g Sbst.: 0.5298 g CO₂, 0.0843 g H₂O.

$C_8H_6O_2$. Ber. C 71.62, H 4.51.
Gef. » 71.78, » 4.69.

Acetylverbindung des 2-Oxy-1.2'-dicumaronis (I).

Das Oxydicumaron ist ein Kondensationprodukt zweier Moleküle Cumaranon. Es entsteht unter dem Einfluß alkalischer Kondensationsmittel, so z. B. mit Natriumäthylat. In Form der Acetylverbindung kann man es leicht abscheiden. In sehr guter Ausbeute läßt sich die Acetylverbindung nach der folgenden Vorschrift bereiten: Zu einer Lösung von 13.4 g 2-Cumaranon in 100 ccm trockenem Äther gibt

¹⁾ Das Phenolacetat gibt, wie Dr. Zahn im hiesigen Institut fand, mit Aluminiumchlorid ca. 30 % *o*-Oxy-acetophenon, das durch Abtreiben mit Wasserdampf von dem gleichzeitig entstehenden *p*-Oxy-acetophenon getrennt wird. Es kann so leicht in großen Mengen gewonnen werden.

man nach und nach 2.5 g kleine Natriumschnitzel. Das Natrium wird zuerst unter lebhafter Wasserstoffentwicklung gelöst, später muß man durch Erwärmen die Umsetzung zu Ende führen. Wenn die Reaktion einige Zeit im Gang ist, scheidet sich ein hellgelber, kristalliner Niederschlag ab, der aber nach einiger Zeit wieder verschwindet¹⁾. Man gießt nun die klare, braune Lösung von geringen Mengen nicht gelösten Natriums ab, und versetzt sie mit Acetylchlorid, bis die braune Farbe einer hellgelben Platz gemacht hat. Nach einigen Minuten gießt man in Wasser, verdunstet den Äther, saugt das Reaktionsprodukt ab, verreibt es mit etwas Methylalkohol, um es von anhaftenden harzigen Produkten zu befreien, und krystallisiert es dann aus Alkohol um. Ausbeute 11 g. Weiße, feine Nadeln vom Schmp. 106°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und Äther, schwerer in Alkohol und Benzin²⁾.

0.2362 g Sbst.: 0.6403 g CO₂, 0.0897 g H₂O.

C₁₈H₁₂O₄. Ber. C 73.95, H 4.14.
Gef. » 73.93, » 4.25.

Von konzentrierter Schwefelsäure wird die Verbindung mit hellroter Farbe aufgenommen. Die Lösung zeigt sehr starke Grüngelbfluorescenz. Reibt man die Acetylverbindung mit wenig Alkohol an und versetzt mit verdünnter Natronlauge, so tritt unter schwacher Rotfärbung Lösung ein. Auf Zusatz von Säuren fällt ein gelber Körper aus, wahrscheinlich die freie Oxyverbindung, die wir aber bisher nicht rein erhalten konnten.

Erwärmt man die alkalische Lösung des Acetats mit etwas Natriumäthylat etwa 1/2 Stunde, so färbt sie sich rot und auf Zusatz von Säuren fällt ein Produkt aus, das größtenteils aus Leuko-oxindirubin besteht. Leicht entsteht die Leukoverbindung beim Kochen des Acetylderivats in Eisessiglösung mit Wasserstoffsperoxyd. Bei längerer Einwirkung von starkem Wasserstoffsperoxyd geht die Oxydation weiter zum Oxindirubin selbst. Auch durch Zugabe von Brom zur heißen Eisessiglösung des Acetats (2 Mol.-Gew. Brom auf 1 Mol.-Gew. Acetat) entsteht die indigoide Verbindung. Sie ist dann aber etwas bromhaltig und nur schwer halogenfrei zu erhalten.

Erhitzt man die Acetylverbindung mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig, so erhält man eine eigenartige rote Verbindung, die über 300° schmilzt und deren Untersuchung noch aussteht.

¹⁾ Vielleicht das Natriumsalz des 2-Oxy-cumarons.

²⁾ Eine Molekulargewichtsbestimmung ist bei der homologen Verbindung (vergl. weiter unten) ausgeführt worden.

2.1'-Dioxy-1.2'-dicumaron (II). (Leuko-oxindirubin.)

5 g des vorher beschriebenen Acetats werden in 70 ccm Eisessig gelöst, 30 ccm siedendes Wasser und dann 10 ccm Perhydrol (Merck) zugesetzt. (Der große Überschuß des Perhydrols ist notwendig, wenn die Reaktion glatt verlaufen soll.) Die gelbe Flüssigkeit kocht man 10 Minuten und gibt dann heiß soviel Wasser hinzu, daß eben eine Trübung entsteht. Beim Erkalten scheidet sich das Oxydationsprodukt in feinen, orangegelben Nadeln ab. Ausbeute 3.7 g. Zur Reinigung krystallisiert man aus Benzol um. Rechteckige Täfelchen, die bei 185° schmelzen. In Alkohol und in Eisessig ziemlich leicht löslich, etwas schwerer in Benzol, schwer in Benzin. Starkes Kali löst langsam mit roter Farbe; es scheidet sich ein schwer lösliches Salz ab, das mit viel Wasser in Lösung geht. Beim Ansäuern wird die Flüssigkeit milchig trübe, und nach längerem Stehen fällt die unveränderte, gelbe Leukoverbindung wieder aus. Kocht man mit Alkalien, so tritt Zersetzung ein.

0.1773 g Sbst.: 0.4679 g CO₂, 0.0592 g H₂O.

C₁₆H₁₀O₄. Ber. C 72.16, H 3.79.

Gef. » 71.97, » 3.74.

Die Lösung des Leuko-oxindirubins in konzentrierter Schwefelsäure ist tiefrot gefärbt; sie zeigt keine Fluorescenz.

Kocht man die Eisessiglösung der Leukoverbindung mehrere Stunden, so tritt die gleiche Erscheinung ein, wie bei dem von Fries und Finck¹⁾ beschriebenen Homologen. Neben einer sehr schwer löslichen, gelben Substanz, die über 280° schmilzt, entsteht das Oxindirubin.

Wir haben das Leuko-oxindirubin auch nach der von Fries und Finck beschriebenen Methode durch mehrstündiges Erwärmen des 2-Cumaranons bzw. des 2-Oxy- ω -chloracetophenons mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung dargestellt. Die Ausbeuten sind hierbei weniger gute.

1.2-Bis-cumaran-indigo (III).

(Oxindirubin.)

Das Oxindirubin wird aus der vorher beschriebenen Leukoverbindung durch weitere Oxydation mit Perhydrol oder glatter mit Brom erhalten. Zur heißen Eisessiglösung des Dioxydicumarons gibt man die berechnete Menge des Halogens; es scheiden sich direkt die orangegelben Nadeln der indigoiden Verbindung ab.

Am bequemsten läßt sich das Oxindirubin, wie seine früher beschriebenen Homologen, durch Kondensation des Cumaranonns mit

¹⁾ loc. cit.

o-Oxybenzoyl-ameisensäure oder ihrem Lacton, dem Diketocumar¹⁾, darstellen.

5 g 2-Cumaranon und 5 g 2-Oxybenzoyl-ameisensäure werden in 10 ccm Eisessig gelöst und dann unter Umrühren mit 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Man achte darauf, daß die Temperatur nicht über Handwärme steigt. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches verdünnt man mit ca. 50 ccm Eisessig und gießt die dunkelgefärbte Lösung in Wasser. Das sich ausscheidende Reaktionsprodukt wird abfiltriert, mit wenig Eisessig verrieben, scharf abgesaugt und einmal aus Eisessig und einmal aus Benzol umkrystallisiert; es ist dann rein. Die orangegelben Nadeln schmelzen bei 215°, sintern aber bereits bei 200° etwas zusammen. In Alkohol und in Benzol ist die Verbindung ziemlich schwer löslich, etwas leichter wird sie von Eisessig aufgenommen, Benzin löst sie schwer.

0.2060 g Sbst.: 0.5468 g CO₂, 0.0545 g H₂O. — 0.1129 g Sbst.: 0.2992 g CO₂, 0.0318 g H₂O.

C₁₆H₈O₄. Ber. C 72.71, H 3.05.

Gef. » 72.39, 72.28, » 2.96, 3.15.

Die Lösung des Oxindirubins in konzentrierter Schwefelsäure ist braunrot gefärbt. Gegen verdünnte wäßrige Alkalien ist es in der Kälte beständig, beim Erwärmen damit wird es langsam mit roter Farbe gelöst. Versetzt man eine konzentrierte, heiße, alkoholische Lösung des indigoiden Körpers mit starker Kalilauge, so färbt sich die Lösung tief braunrot. Beim Erwärmen mit Säuren wird das Oxindirubin zurückgebildet.

Im Vakuum sublimiert es unzersetzt.

II. Verbindungen aus 5-Methyl-cumaranon.

Acetylverbindung des 5.5'-Dimethyl-2-oxy-1.2'-dicumarons.

Die Darstellung der Acetylverbindung aus dem 5-Methyl-2-cumaranon erfolgt in der gleichen Weise, wie die des vorher beschriebenen einfachen Acetats. Auch die Ausbeute ist ungefähr die gleiche. Zur Reinigung wurde aus Benzin umkrystallisiert. Es krystallisieren feine, weiße, lange Nadeln, die bei 133° schmelzen, sich in Benzol, Eisessig und in Äther leicht lösen, schwerer in Alkohol und in Benzin.

0.2150 g Sbst.: 0.5905 g CO₂, 0.0939 g H₂O.

C₂₀H₁₆O₄. Ber. C 74.97, H 5.04.

Gef. » 74.91, » 4.89.

¹⁾ Wir haben das Diketocumaranon (Oxisatin) nach der von Fries (diese Berichte 42, 199 [1909]) für die Gewinnung seines Homologen benutzten Methode dargestellt. Unsere Resultate sind vorläufig mit denen von R. Stoermer (diese Berichte 42, 199 [1909]) nicht in Einklang zu bringen.

0.5290 g Sbst. erniedrigten den Gefrierpunkt von 20.04 g Benzol um 0.427°, von 29.05 g Benzol um 0.293°.

$C_{20}H_{16}O_4$. Mol.-Gew. Ber. 320.12. Gef. 327.6, 328.6.

Gegen konzentrierte Schwefelsäure und gegen Alkali verhält sich die Dimethylverbindung wie das einfache Acetat. Mit Wasserstoff-superoxyd erhält man, je nach der Dauer der Einwirkung, die Leukoverbindung des Dimethyl-oxindirubins oder dieses selbst.

5.5'-Dimethyl-2.1'-dioxy-1.2'-dicumaron.

(Leuko-5.5-dimethyl-oxindirubin.)

Zu einer heißen Lösung von 5 g des eben beschriebenen Acetats in 60 ccm Eisessig setzt man ein Gemisch aus 15 ccm Perhydrol (Merck) und 15 ccm Wasser und kocht das Ganze 5 Minuten. Beim Erkalten scheidet sich die Leukoverbindung in Nadelchen ab. Man reinigt durch Umkrystallisieren aus Benzol. Zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 204°. In heißem Eisessig und in Alkohol ziemlich leicht löslich, schwerer in Benzol, noch schwerer in Benzin. Die Lösungen sind grünlichgelb gefärbt.

0.2138 g Sbst.: 0.5745 g CO_2 , 0.0920 g H_2O .

$C_{18}H_{14}O_4$. Ber. C 73.45, H 4.79.

Gef. » 73.28, » 4.83.

Die Lösung der Verbindung in konzentrierter Schwefelsäure ist tiefrot gefärbt, zeigt aber im Gegensatz zum Acetat des Monooxyderivats keine Fluorescenz. Starke, wäßrige Alkalien lösen langsam mit gelbroter Farbe, mit Säuren fällt die unveränderte Verbindung wieder aus. Setzt man zur warmen Eisessiglösung Brom (auf 1 Mol.-Gewicht Acetat 1 Mol.-Gewicht Brom), so scheidet sich der bereits von Fries und Finck beschriebene 1.2-Bis-[5-methyl-cumaran]-indigo (5.5'-Dimethyl-oxindirubin) ab.

Kocht man die Eisessiglösung für sich mehrere Stunden, so bildet sich ebenfalls die indigoide Verbindung. Daneben entsteht aber ein gelber, über 300° schmelzender Körper, der in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist.

Die Leukoverbindung reagiert, mit Hydroxylamin in alkoholischer Lösung gekocht, wie ein Keton, sie gibt ein Monoxim. Gelbe Nadelchen vom Schmp. 194° (Ber. N 4.54. Gef. N 4.61).