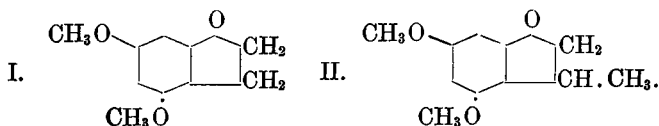


**232. St. v. Kostanecki und V. Lampe:
Studien in der Cumarangruppe. I.**

(Eingeg. am 2. April 1908; mitget. i. d. Sitzg. v. Hrn. J. Meisenheimer.)

Seit der Auffindung einer Darstellungsweise für Leuko-Cumaran-ketone¹⁾ hängt eine Synthese des Catechintetramethyläthers unserer Ansicht nach von der Beschaffung des 3.5-Dimethoxycumarans²⁾ (I) ab. Würde es nämlich gelingen, diese Verbindung in der nötigen Menge zu erhalten, so dürfte der Aufbau des 4-Veratroyl-3.5-Dimethoxycumarans und dann des Leuko-4-Veratroyl-3.5-Dimethoxycumarans (Catechintetramethyläthers) nach der von uns beschriebenen Methode sehr wohl ausführbar sein.

Die Synthese des 3.5-Dimethoxycumarans ist indessen zurzeit noch mit einigen Schwierigkeiten verknüpft. Leichter könnte man zu seinem Homologen, dem 3.5-Dimethoxy-2-Methylcumaran (II) gelangen, da bereits Lang³⁾ die 3.5-Dioxy-2-Methylcumarilsäure aus Phloroglucin und Chloracetessigester erhalten hat.



Man wäre aber auch hier genötigt, mit ziemlich teuren Materialien zu arbeiten; daher erschien es angezeigt, zunächst die entsprechenden Verbindungen in der Resorcinreihe darzustellen, um für die Gewinnung der erwähnten Phloroglucinderivate (I und II) die nötigen Erfahrungen zu sammeln.

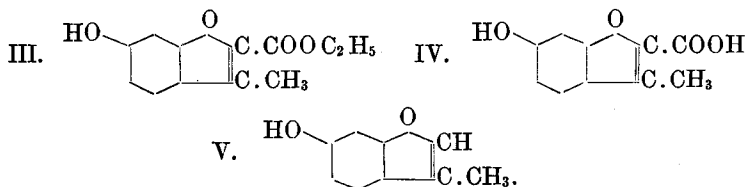
Der Weg für die Synthese des 5-Methoxy-2-Methylcumarons (VII) war bereits in der Literatur vorgezeichnet. Im Jahre 1886 hat nämlich Hantzsch⁴⁾ durch Einwirkung von Chloracetessigester auf Resorcin den 5-Oxy-2-Methylcumarilsäureester (III) und durch Verseifung desselben die 5-Oxy-2-Methylcumarilsäure (IV) erhalten, welche letztere

¹⁾ Kostanecki, Lampe und Marschalk, diese Berichte **40**, 3660 [1907].

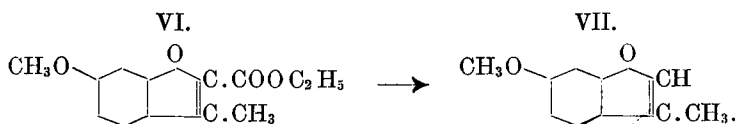
²⁾ Es erscheint uns zweckmäßig, die Formeln der Cumaranderivate nach dem Richterschen Schema zu beziffern, da dieses bereits seit einigen Jahren für die Cumarangruppe allgemein benutzt wird.

³⁾ Diese Berichte **19**, 2934 [1886]. ⁴⁾ Diese Berichte **19**, 2927 [1886].

Verbindung bei der Destillation Kohlendioxyd verlor und in das 5-Oxy-2-Methylcumaron (V) überging.



Wie wir gefunden haben, liefert das 5-Oxy-2-Methylcumaron beim Methylieren mit Dimethylsulfat und Alkali einen schön krystallisierenden Methyläther, der sich durch Natrium und Alkohol zu 5-Methoxy-2-Methylcumaron reduzieren läßt. Es ist indessen unzweckmäßig, das 5-Methoxy-2-Methylcumaron auf diese Weise darzustellen. Viel besser methyliert man mit Dimethylsulfat und Alkali das direkte Einwirkungsprodukt des Chloracetessigesters auf Resorcin und verseift den so entstandenen 5-Methoxy-2-Methylcumarilsäureäthylester (VI) zu der freien Säure, welche alsdann bei der Destillation Kohlendioxyd verliert und das 5-Methoxy-2-Methylcumaron (VII) ergibt.



5-Methoxy-2-Methylcumarilsäure-äthylester (Formel VI).

Beim Methylieren mit Dimethylsulfat benutzten wir stets die schnelle Arbeitsweise¹⁾, welche uns so gute Dienste bei der Methylierung des Brasilins und des Catechins geleistet hat, und möchten hervorheben, daß es nach unseren Erfahrungen nicht vorteilhaft ist, den Prozeß länger als einige Minuten dauern zu lassen und die stürmische Reaktion durch vorsichtigen Zusatz der Reagenzien zu mäßigen. Je energischer und kürzer man methyliert, um so besser wird die Ausbeute, und um so reiner der erhaltene Äther.

In einem großen Kolben löst man 15 g 5-Oxy-2-Methylcumarilsäureäthylester in siedendem Alkohol auf, stellt den Kolben unter einen gut wirkenden Abzug und setzt rasch 11 g kochend heißes Dimethylsulfat und 10 g heiße 50-prozentige Kalilauge hinzu. Es tritt eine stürmische Reaktion ein, die aber bald nachläßt. Nun schüttelt man einige Male kräftig um, macht die Flüssigkeit deutlich alkalisch und setzt viel Wasser zu. Der abgeschiedene 5-Methoxy-2-Methyl-

¹⁾ Diese Berichte **35**, 1669 [1902].

cumarilsäureäthylester wird zur Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und in dicken, kurzen Nadeln vom Schmp. 74—75° erhalten.

$C_{13}H_{14}O_4$. Ber. C 66.66, H 5.98.

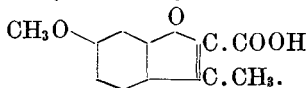
Gef. » 66.87, » 6.11.

Aus der abfiltrierten alkalischen Flüssigkeit fällt auf Säurezusatz etwas 5-Methoxy-2-Methylcumarilsäure aus, welche aus ihrem Ester infolge Verseifung durch Alkali entstanden ist. Sie kann durch nochmalige Methylierung in den 5-Methoxy-2-Methylcumarilsäuremethylester, $(CH_3O)C_6H_3O < \begin{smallmatrix} COOCH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$, übergeführt werden, welcher aus verdünntem Alkohol in büschelförmig gruppierten Nadeln vom Schmp. 78° krystallisiert. Derselbe Ester entsteht auch bei der Methylierung der von Hantzsch beschriebenen 5-Oxy-2-Methylcumarilsäure mit Dimethylsulfat und Alkali.

$C_{12}H_{12}O_4$. Ber. C 65.45, H 5.45.

Gef. » 65.65, » 5.73.

5-Methoxy-2-Methylcumarilsäure,



Um die beiden beschriebenen Ester zu verseifen, kocht man sie unter gutem Umrühren in einer Porzellanschale mit starker Kalilauge (3:5). Sobald keine Öltropfen mehr zu bemerken sind, verdünnt man die Lösung mit Wasser, erhitzt sie bis zum Kochen und fällt die 5-Methoxy-2-Methylcumarilsäure mit Salzsäure aus. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man weiße, weiche Nadeln, welche bei 190° unter Gasentwicklung schmelzen und sich gegen konzentrierte Schwefelsäure wie das 5-Methoxy-2-Methylcumaron verhalten.

$C_{11}H_{10}O_4$. Ber. C 64.08, H 4.85.

Gef. » 63.76, » 5.27.

5-Methoxy-2-Methylcumaron (Formel VII).

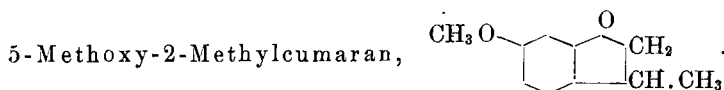
Erhitzt man die eben beschriebene Säure in einer Retorte, so entweicht stürmisch Kohlendioxyd, und es destilliert ein farbloses Öl über, welches aus 5-Methoxy-2-Methylcumaron und der mitgerissenen unzersetzten Säure besteht. Die letztere Verbindung krystallisiert aus dem Gemisch sehr bald aus, das 5-Methoxy-2-Methylcumaron erstarrt erst nach vollständigem Erkalten. Die beiden Körper können durch Destillation mit Wasserdämpfen quantitativ von einander getrennt werden. Während die 5-Methoxy-2-Methylcumarilsäure im Destillations-

kolben zurückbleibt, sammelt sich das 5-Methoxy-2-Methylcumaron in der Vorlage als schöne, weiße Blättchen vom Schmp. 58°.

$C_{10}H_{10}O_2$. Ber. C 74.07, H 6.17.
Gef. » 74.30, » 6.42.

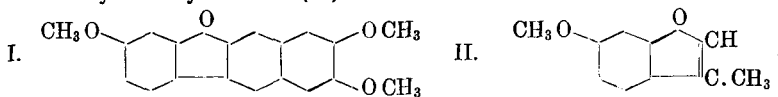
Das 5-Methoxy-2-Methylcumaron besitzt einen ausgesprochenen, an Absinth erinnernden Geruch. Es destilliert unzersetzt bei 246° unter einem Druck von 705 mm. Von gewöhnlicher, konzentrierter Schwefelsäure wird es mit violetter Farbe aufgenommen, welche nach längerem Stehen blau und dann grün wird¹⁾. Seine Lösung in reiner konzentrierter Schwefelsäure ist farblos und wird erst nach längerem Stehen allmählich violett. Setzt man aber zu der noch farblosen Lösung eine Spur Eisenchlorid oder Natriumnitrit hinzu, so erhält man sofort eine intensive violette Färbung, welche nach längerem Stehen blau und dann grün wird.

Sehr schön läßt sich seine Flüchtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur demonstrieren. Stellt man circa 1 g der Substanz auf einem Uhrglas in einen Schwefelsäureexsiccator, so färbt sich die Schwefelsäure schon nach Verlauf von wenigen Stunden prachtvoll violett.



Man stellt einen Rundkolben mit 15 g metallischem Natrium auf ein kochendes Wasserbad, verbindet ihn mit einem Rückflußkühler und läßt durch diesen eine siedende alkoholische Lösung von 10 g 5-Methoxy-2-Methylcumaron auf das warme Natrium fließen. Nach beendigter Reaktion vertreibt man den Alkohol und leitet Wasserdampf

¹⁾ Vor fünf Jahren haben Kostanecki und Lloyd (diese Berichte **36**, 2199 [1903]) eine Verbindung aus dem Brasilin erhalten, für die sie auf Grund der Brasilinformel von Feuerstein und Kostanecki die Formel I abgeleitet haben. Wenn nun dieses sogenannte 3,6'.7'-Trimethoxybrasan in der Tat nach der Formel I konstituiert ist, so muß es mit konzentrierter Schwefelsäure eine ähnliche Farbenreaktion geben wie sein Analogon, das 5-Methoxy-2-Methylcumaron (II.)



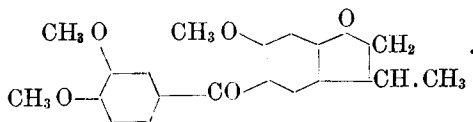
Inwieweit das zutrifft, ersieht man aus der damaligen Angabe von Kostanecki und Lloyd: »Beim Benetzen mit konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen blau und ergeben eine schön violett gefärbte Lösung, die beim längeren Stehen grün wird.«

ein. In der Vorlage sammelt sich ein Öl an, welches ausgeäthert, über Chlorcalcium getrocknet und durch Destillation gereinigt wird. Ein so gewonnenes Präparat enthält immer noch unverändertes Ausgangsprodukt beigemischt. Erst nach nochmaliger Reduktion erhält man völlig reines 5-Methoxy-2-Methylcumaran als farbloses Öl, welches bei einem Druck von 705 mm bei 245° siedet. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit oranger Farbe gelöst; auf Zusatz von einer Spur Eisenchlorid färbt sich die Lösung grün.

$C_{10}H_{12}O_2$. Ber. C 73.17, H 7.32.

Gef. » 73.02, » 7.57.

4-Veratroyl-5-Methoxy-2-Methylcumaran,



Ein inniges Gemenge von 4 g 5-Methoxy-2-Methylcumaran und 5 g Veratroylchlorid wird mit etwas Schwefelkohlenstoff überschichtet und allmählich mit 5 g Aluminiumchlorid versetzt. Nach einigem Schütteln überläßt man die dicke, blau gefärbte Reaktionsmasse 48 Stunden lang sich selbst und zersetzt alsdann die entstandene Aluminiumverbindung durch Eintragen von Eisstücken. Durch Einleiten von Wasserdampf wird nun das unangegriffene 5-Methoxy-2-Methylcumaran beseitigt. Aus dem abfiltrierten, körnigen Rückstand entfernt man durch Auskochen mit verdünnter Natronlauge die beigemengte Veratrumsäure, löst ihn in wenig warmem Benzol und setzt Ligroin hinzu. Die sofort filtrierte Lösung hinterläßt beim Verdunsten schwach gefärbte Krystalle von 4-Veratroyl-5-Methoxy-2-Methylcumaran, während eine braungefärbte, in Ligroin unlösliche Schmiere im Kolben zurückbleibt, aus welcher durch nochmalige Behandlung mit Benzol-Ligroin neue Mengen des in Rede stehenden Ketons erhalten werden können. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man dicke, zusammengewachsene Kryställchen, welche bei 119–120° schmelzen und sich beim Benetzen mit konzentrierter Schwefelsäure schwach orange färben, während die Schwefelsäurelösung gelb gefärbt erscheint.

$C_{19}H_{20}O_5$. Ber. C 69.51, H 6.09.

Gef. » 69.55, » 6.35.

Wie alle rein aromatischen Ketone wird auch das 4-Veratroyl-5-Methoxy-2-Methylcumaran durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Zinkstaub und Alkali reduziert. Das entstandene Produkt wird

von konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe aufgenommen. Ohne Zweifel liegt hier das Leuko-4-Veratroyl-5-Methoxy-2-Methylcumaran vor; indessen gelang es bis jetzt nicht, das dicke, farblose Öl zum Krystallisieren zu bringen.

Bern, Universitätslaboratorium.

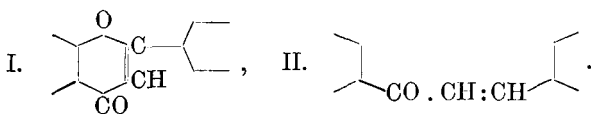
233. Felicia Zwayer und St. v. Kostanecki: Über die Funktion des Doppelchromophors CO:C:C.

(Eingegangen am 2. April 1908; mitgeteilt in der Sitzung von
Hrn. J. Meisenheimer.)

Die Farbstoffe mit dem Doppelchromophor CO:C:C kann man je nach der Stellung der Einzelchromophore in vier Gruppen einteilen. Es können nämlich sein:

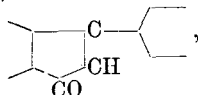
1. beide Chromophore cyclostatisch (Oxyflavone)¹⁾,
2. beide Chromophore streptostatisch (Oxychalkone),
3. CO cyclostatisch, C:C streptostatisch (Oxindogenide),
4. CO streptostatisch, C:C cyclostatisch (Oxy-1-benzoylcumarone).

Vergleicht man nun die Gruppen 1 und 2 mit einander, so sieht man, daß sie in ihrem Farbstoffcharakter bedeutende Unterschiede aufweisen. Während die Oxyflavone (I) den einfachen Oxyketonen ähnelnd gelbe Farbstoffe sind und weiße Alkyl- und Acylderivate liefern, gehören die Oxychalkone (II) zu den rotgelben²⁾ Farbstoffen und ergeben meist gelbe Alkyl- und Acylverbindungen.



Die Oxyflavone ferner lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe³⁾ (zuweilen unter Fluoreszenzerscheinungen), die Oxychalkone hingegen färben sich beim Betupfen mit konzentrierter

¹⁾ Oxy- β -phenylindenone,



welche auch in diese Gruppe gehören würden, sind zurzeit unbekannt.

²⁾ Kostanecki und Tambor, diese Berichte **32**, 1923 [1899].

³⁾ Kesselkaul und Kostanecki, diese Berichte **29**, 1886 [1896].