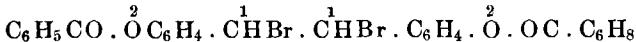


Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₂₈	336	80.00	79.86
H ₂₀	20	4.76	4.82
O ₄	64	15.24	
		420	100.00

Dibenzoyldi-*o*-oxystilbendibromid.

wird erhalten, indem man eine Auflösung des Dibenzoyldi-*o*-oxystilbens in Eisessig mit Bromwasser versetzt, solange dasselbe entfärbt wird. Das nach kurzer Zeit sich ausscheidende Reactionsproduct wird durch Auflösen in Eisessig und Fällen mit heissem Wasser in weissen, bei 58—59° schmelzenden Krystallen erhalten.

Brombestimmung:

Ber. für C ₂₈ H ₂₀ Br ₂ O ₄	Gefunden
Br 27.58	27.68 pCt.

515. C. D. Harries: Ueber Methyl-*o*-oxycinnamylketon (Methyl-*o*-cumarketon) und Abkömmlinge desselben¹⁾.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DCCCL; eingegangen am 1. October.)

Helicin²⁾ lässt sich durch verdünntes Alkali mit Aceton leicht zu Methylgluco-*o*-cumarketon condensiren, welches unter der Einwirkung von Emulsin in Traubenzucker und Methyl-*o*-oxycinnamylketon (Methyl-*o*-cumarketon) zerfällt.

Die letztere Verbindung sollte auch direct aus Salicylaldehyd und Aceton zu erhalten sein. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Tiemann habe ich Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob und unter welchen Bedingungen die soeben erwähnte directe Condensation von Salicylaldehyd und Aceton zu bewirken ist.

Der nachstehende Weg führt zum Ziele:

Methyl-*o*-oxycinnamylketon (Methyl-*o*-cumarketon),



50 g Salicylaldehyd werden in 140 g 10 procentiger Natronlauge gelöst mit 50 g Aceton und noch 200 cem derselben Natronlauge

¹⁾ Siehe auch Inaugural-Dissertation von C. D. Harries, Berlin 1890.

²⁾ Tiemann und Kees, diese Berichte XVIII, 1964.

abwechselnd versetzt. Schliesslich wird das Ganze auf zwei Liter mit Wasser aufgefüllt und drei Tage sich selbst überlassen. Der auf Zusatz von Salzsäure ausfallende gelbe, körnige Niederschlag wird mit Wasser gewaschen. Um den anhaftenden Salicylaldehyd zu verjagen, vertheilt man die Substanz in Wasser und leitet durch die Flüssigkeit einige Zeit einen Dampfstrom. Ein Theil des Reactionsproductes geht dabei in Lösung.

Nach dem Erkalten der Flüssigkeit fallen hellgrüne Blättchen aus. Sowohl diese als der dunkle, nicht gelöste Rückstand können durch Umkristallisiren aus Benzol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt werden. Die so gewonnene Verbindung schmilzt wie die von Tiemann und Kees auf indirectem Wege erhaltene bei 139°.

Die aus Benzol in Nadeln krystallisirende Substanz ist in Aether leicht, in Alkohol, Benzol, sowie Wasser beim Erwärmen löslich. Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid tief blauviolett gefärbt. Das Natriumsalz ist eine beständige, intensiv gelbroth gefärbte Verbindung und durch Lösen des Ketons in Natriumalkoholat und Fällen mit Aether in reinem Zustande zu erhalten.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.		
C ₁₀	120	74.07	74.18	73.96
H ₁₀	10	6.17	6.57	6.44
O ₂	32	19.76	—	—
	162	100.00.		

Um das *o*-Cumarsäuremethylketon noch weiter zu charakterisiren, versuchte ich, die verschiedenen, im Molekül desselben enthaltenen reactionsfähigen Gruppen umzuwandeln.

Hierbei ergab sich, dass von den Phenolestern nur der Benzoyl-ester in festem Zustande zu erhalten ist, die Methyl- und Acetylabbkömmlinge dagegen schwer zu reinigende Oele sind, welche nicht zur Analyse gebracht werden konnten. Um die doppelte Bindung in der Seitenkette auf die Fähigkeit zu prüfen, Halogene zu addiren, wurde die Bromirung des Körpers selbst, wie seines Benzoylesters vorgenommen. Beide Versuche lieferten negative Resultate. Dahingegen erwies sich der Ketoncharakter der Substanz gut ausgeprägt. Dieselbe liefert ein Phenylhydrazon und Oxim und lässt sich mittelst Natriumamalgam zu dem zugehörigen secundären Alkohol reduciren, ohne dass bei der Reduction die doppelte Bindung der Seitenkette angegriffen wird.

Methylbenzoyl-*o*-cumarketon,



Um diesen Körper zu gewinnen, werden zwei Theile des Ketons in überschüssigem Alkali gelöst und mit etwas mehr als der berechneten

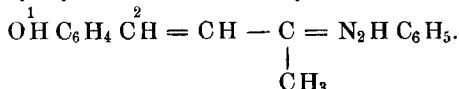
Menge Benzoylchlorid geschüttelt; das sich abscheidende ölige Product wird in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung zum Zweck der gänzlichen Entfernung etwa beigemengter Benzoësäure mit etwas verdünnter Natronlauge behandelt, sodann der Aether verjagt und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Man erhält so weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 87 — 88°.

Der Körper ist in Alkohol und Benzol schwer und nur beim Erwärmen, in Aether leicht, in Wasser nicht löslich und wird von verdünnten Alkalien auch beim Erwärmen nicht verändert.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₁₇	204	76.69	76.43
H ₁₄	14	5.26	5.41
O ₃	48	18.05	—
		266	100.00.

Phenylhydrazon des Methyl-*o*-cumarketons,



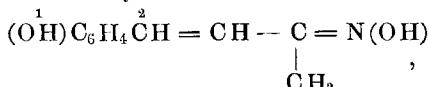
Dasselbe entsteht bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man in verdünnt alkoholischer Lösung äquivalente Mengen von dem Keton und Phenylhydrazin zusammenbringt. Nach einiger Zeit setzt sich das Phenylhydrazon in gelben Flocken ab, welche, abfiltrirt und mehrfach aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bei 159 — 160° schmelzen.

Die Verbindung löst sich, ohne verändert zu werden, in Alkalilauge.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₆	192	76.19	76.20	—
H ₁₆	16	6.35	6.69	—
O	16	6.35	—	—
N ₂	28	11.11	—	11.19
		252	100.00.	

Methyl-*o*-cumarketoxim,



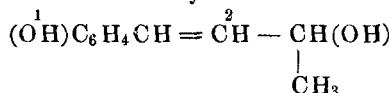
bildet sich bei dem Zusammenbringen äquimolekularer Mengen von dem Keton und Hydroxylamin in verdünnt alkoholischer Lösung. Nach einiger Zeit filtrirt man eine sich abscheidende flockige Verunreinigung ab, verdunstet das Filtrat im Luftpumpenexsiccator zur Trockne und

extrahirt den ölichen Rückstand mit siedendem Benzol. Nach mehrfachem Behandeln mit Thierkohle scheiden sich aus dem Benzol auf Zusatz von Ligroin weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 84—85° ab. Das Ketoxim ist in Alkalien sehr leicht, in Alkohol, Benzol, Ligroin, Wasser schwer und nur beim Erwärmen, in Aether leichter löslich. Aus Wasser scheidet es sich beim Erkalten als Oel ab, weshalb es sich nicht empfiehlt, Wasser zum Umkristallisiren zu verwenden.

Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch		
C ₁₀	120	67.79	68.25	—
H ₁₁	11	6.21	6.35	—
O ₂	32	18.08	—	—
N	14	7.92	—	7.53
	177	100.00		

Secundärer Methyl-*o*-cumaralkohol.



Vier Theile Methyl-*o*-cumarketon werden in einer Schüttelflasche in Wasser suspendirt und zunächst mit 20 bis 30 Gewichtstheilen frischen, zweiprozentigen Natriumamalgams versetzt. Nachdem das Keton sich in der immer alkalischer werdenden Flüssigkeit gelöst hat, werden allmählich in kleineren Portionen noch etwa 180 Gewichtstheile von demselben Natriumamalgam unter beständigem Schütteln hinzugefügt, bis die Reduction beendet ist. Diesen Punkt erkennt man daran, dass die rothgelbe Farbe der Flüssigkeit in eine weissgräue oder graugrüne Farbe übergeht. Man filtrirt, versetzt das Filtrat mit einem Ueberschuss an verdünnter Schwefelsäure und nimmt das sich abscheidende Oel in Aether auf. Den bei dem Abdunsten des Aethers hinterbleibenden ölichen Rückstand versetzt man mit starker Kalilauge; er löst sich darin auf und nach kurzer Zeit scheidet sich ein krystallinisches Kaliumsalz aus.

Dieses wird durch Abpressen und Aufstreichen auf Thonplatten von anhaftenden Verunreinigungen befreit. Man löst es alsdann in Wasser, setzt den in der Lösung vorhandenen Phenolalkohol durch Schwefelsäure in Freiheit und schüttelt mit Aether aus. Dieser hinterlässt beim Verdunsten ein farbloses, bald strahlig krystallinisch erstarrendes Oel. Der so gewonnene secundäre Methyl-*o*-cumaralkohol bildet derbe Blättchen, welche sich an der Luft nach einiger Zeit rosenrot färben und bei 47—48° schmelzen.

Die Verbindung ist in Aether, Alkohol, Benzol leicht, in Wasser nur beim Erwärmen löslich und lässt sich auf die angegebene Weise reinigen. Aus Wasser scheidet sie sich beim Erkalten stets

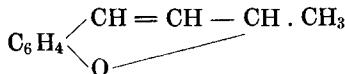
als Oel ab, weshalb man dieses Lösungsmittel nicht zum Umkristallisiren verwenden kann. Concentrirt Schwefelsäure löst die Substanz mit rothvioletter Farbe. Bei der Reduction des *o*-Cumarsäuremethylketons können zwei Körper entstehen, nämlich erstens der secundäre Methyl-*o*-cumaralkohol und zweitens der secundäre Methyl-*o*-hydrocumaralkohol, indem auch die doppelte Bindung der Kohlenstoffseitenkette reducirt wird. Die Zahlen der Elementaranalyse stimmen mit den auf den ersteren Körper berechneten Werthen überein.

	Theorie		Versuch	
C ₁₀	120	73.17	73.25	73.14
H ₁₂	12	7.32	7.71	7.53
O ₂	32	19.51	—	—
	164	100.00		

Die Hydroverbindung mit gesättigter Kohlenstoffseitenkette würde verlangen:

C ₁₀	120	72.29
H ₁₄	14	8.43
C ₂	32	19.28
	166	100.00

Aus dem Methyl-*o*-cumaralkohol sollte durch Wasserabspaltung ein Anhydrid von der Formel:



zu erhalten sein, welches, wie das Cumarin, ausser dem Benzolring einen damit verbundenen Seitenring mit Sauerstoff als selbständige Glied enthält. Bislang ist es mir nicht gelungen, diese Condensation zu bewirken. Von dem secundären Methyl-*o*-cumaralkohol sollte, wie dies z. B. für die *o*-Cumarsäure nachgewiesen ist, eine fumaroide und maleinoide Form existieren. Wahrscheinlich ist die Ursache des soeben erwähnten Misserfolges darin zu suchen, dass in der oben beschriebenen Verbindung die fumaroide Form vorliegt, welche sich unter den bei den Condensationsversuchen bisher innegehaltenen Bedingungen — Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat — nicht in die maleinoide Form überführen lässt.