

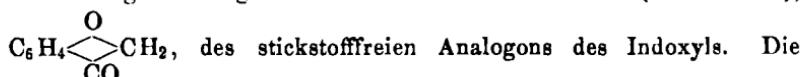
Mittheilungen.

280. P. Friedländer: Ueber Darstellung von Ketocumaran und analogen Verbindungen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des k. k. technologischen Gewerbemuseums zu Wien.]

(Eingeg. am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Vor Kurzem beschrieb ich zusammen mit J. Neudörfer¹⁾ die Darstellung und einige Reactionen des Ketocumarans (Cumaranons),



Untersuchung wurde wesentlich erschwert durch die Schwierigkeit der Beschaffung des Ausgangsmaterials, für welches sich folgende Reihe von Umwandlungen noch als die bequemste erwiesen hatte: o-Nitrophenylpropiolsäure → o-Nitrophenylacetylen → o-Amido-phenylacetylen → o-Amidoacetophenon → o-Oxyacetophenon → Acetyl-o-oxyacetophenon → Acetyl-o-oxyacetophenonbromid → Ketocumaran. Nachdem jedoch die Quelle der technischen o-Nitrophenylpropiolsäure in Folge der neueren Indigosynthesen versiegt ist, musste eine andere Darstellungsmethode ausgearbeitet werden, wobei es natürlich nahe lag, die Erfahrungen zu benutzen, die inzwischen bei der Synthese des Indoxyls gemacht waren.

So bildet sich Ketocumaran (analog dem Indoxyl aus Anilido-essigsäure) in der That bei Einwirkung wasserentziehender Mittel aus Phenoxylessigsäure²⁾:

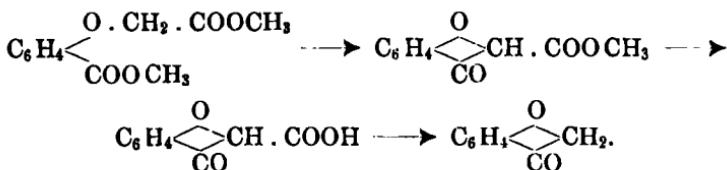


aber die Ausbeute ist eine so geringe, dass die Reaction praktisch nicht verwertbar ist. Auch eine Anzahl zu diesem Zweck dargestellter neuer Derivate der Phenoxylessigsäure, die an anderer Stelle ausführlich beschrieben werden sollen, ergab ein praktisch ungenügendes Resultat. Sehr viel glatter bildet sich dagegen ein Derivat des Ketocumarans, wenn man Natrium oder Natriumalkoholat auf den Ester der Phenoxylessig-o-carbonsäure einwirken lässt; der bierbei

¹⁾ Diese Berichte 30, 1077.

²⁾ R. Stoermer, diese Berichte 30, 1712.

zunächst entstehende Ketocumarancarbonsäureester geht durch Verseifen in Ketocumarancarbonsäure, letztere leicht in Ketocumaran über.



Diese Synthese ist ganz analog der des Indoxylcarbonsäureesters aus Anilidoessig-*o*-carbonsäureester (Phenylglycincarbonsäureester) und Natrium, die kürzlich von D. Vorländer und R. v. Schilling¹⁾ beschrieben wurde.

Ketocumarancarbonsäureester.

Der neutrale Aethylester der Phenoxylessig-*o*-carbonsäure (Salicyl-essigsäure)²⁾ wird in der 5—10-fachen Menge trocknen Benzols gelöst und mit der berechneten Menge fein vertheilten Natriums (1 Atom-Gew.) behandelt, das unter Wasserstoffentwicklung in Lösung geht. Erwärmen auf dem Wasserbade und Zusatz einiger Tropfen absoluten Alkohols beschleunigt die Reaction. Die Benzollösung wird hierauf mit schwach alkalischem Wasser ausgeschüttelt, die wässrige Lösung angesäuert und die durch Säure ausgeschiedene Verbindung aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 65°. Die Analyse ergab:

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4$. Ber. C 64.08, H 4.85,
Gef. » 64.30, 64.26, » 4.81, 4.96.

Seideglänzende Nadeln oder Blättchen, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Wasserdämpfen flüchtig.

Der Methylester, in derselben Weise dargestellt, schmilzt bei 105°.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$. Ber. C 62.50, H 4.16.
Gef. » 62.66, » 4.19.

Alkalien lösen in der Kälte ohne Veränderung; beim Erwärmen oder längeren Stehen tritt Verseifung ein, die zunächst entstehende Ketocumarancarbonsäure verliert aber, aus der alkalischen Lösung in Freiheit gesetzt, sehr leicht Kohlensäure, und beim Destilliren mit Wasserdampf geht dann Ketocumaran vom Schmp. 97° und den bereits beschriebenen Eigenschaften über.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$. Ber. C 71.64, H 4.47.
Gef. » 71.53, » 4.55.

Wie vorauszusehen, lassen sich in analoger Weise auch die anderen Essigsäurederivate von anderen *o*-Oxycarbonsäuren in die zu-

¹⁾ Ann. d. Chem. 301, 349.

²⁾ Roessing, diese Berichte 17, 2995.

gehörigen Ketocumaranverbindungen überführen, die, auf diesem Wege verhältnismässig leicht zugänglich, schon seit einiger Zeit im hiesigen Laboratorium dargestellt und untersucht werden. Im Interesse einiger Mitarbeiter wäre es mir erwünscht, dies Gebiet, das auch von anderer Seite in Angriff genommen zu werden scheint, noch weiter bearbeiten zu können. Ausführlichere Mittheilungen hoffe ich bald darüber bringen zu können.

Wien. Juni 1899.

281. L. Marchlewski und L. G. Radcliffe: Zur Kenntniß des Isatins.

(Eingegangen am 11. Juni.)

[V. Mittheilung.]

In einer früheren Abhandlung¹⁾ wurde gezeigt, dass während Isatin mit *o*-Phenyldiamin ein wahres Azin liefert, für welches der Namen Indophenazin vorgeschlagen wurde, das Acetylpsuedoisatin zur Bildung eines Derivates des *o*-Aminophenimesatins führt, durch dessen Verseifung man zum letzteren Körper selbst gelangen kann, welcher durch Erwärmen mit Miueralsäuren und selbst durch Umkrystallisiren aus Eisessig in Indophenazin umgewandelt wird. Wir haben nun versucht, die Allgemeinheit dieses unerwarteten Verhaltens des Acetylpsuedoisatins auch an Hand anderer Beispiele zu prüfen. Zu diesem Zweck wurde die Reaction mit *p*-Aethoxy-*o*-Phenyldiamin studirt. Letzterer Körper kann leicht durch Reduction des *o*-Nitro-*p*-Phenetidins erhalten werden, welches bekanntlich gegenwärtig zur Herstellung von Rosafärbungen auf der Faser durch Kupplung seiner Diazoverbindung mit β -Naphthol angewandt wird und welches uns in vorzüglicher Reinheit von den Farbenfabriken vorm. Meister, Lucius & Brüning gütigst zur Verfügung gestellt wurde. Das *p*-Aethoxy-*o*-Phenyldiamin, welches bis jetzt, wie es scheint, nur wenig studirt wurde, sowie auch einige seiner Derivate sollen später Gegenstand einer eingehenderen Mittheilung werden, hier mag genügen zu erwähnen, dass das Chlorhydrat verhältnismässig leicht vollständig rein nach der hergebrachten Methode d. h. durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, Entzinnen mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen der salzauren Lösung im Kohlensäurestrom erhalten werden kann.

Aethoxyindophenazin.

Isatin reagiert mit dem Diamin leicht in essigsaurer Lösung; bei Anwendung des Chlorhydrates muss eine äquivalente Menge von Na-

¹⁾ Diese Berichte 29, 194.