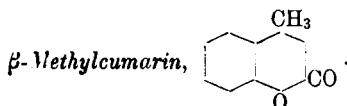


68. H. v. Pechmann und E. v. Krafft: Ueber Cumarine  
aus Phenol.

(Studien über Cumarine. VII. Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 7. Februar.)



Das  $\beta$ -Methylcumin wurde von H. v. Pechmann und C. Duisberg<sup>1)</sup> aus Phenol und Acetessigester in so geringer Menge erhalten, dass es damals nicht analysirt werden konnte. Obwohl die Aussicht auf eine erhebliche Verbesserung der Methode keine allzugrosse war, wurde der Versuch wiederholt. Es wurde gefunden, dass von allen bei der Cumarinsynthese aus Phenolen und  $\beta$ -Ketosäureestern üblichen Condensationsmitteln concentrirte Schwefelsäure in diesem Falle das zweckmässigste ist und man dabei eine Ausbeute von höchstens 3 pCt. der Theorie erhält<sup>2)</sup>.

Acetessigester (20 g) und überschüssiges Phenol (40 g) wurden in kalter concentrirter Schwefelsäure (180 ccm) gelöst und nach 12 Stunden in Wasser gegossen. Der Aetherauszug hinterliess, nachdem er durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge von sauren Substanzen befreit war, 0.8 g Methylcumin, welches aus Wasser in feinen Nadeln, aus Benzol in schönen Prismen krystallisirt. Zu bemerken ist, dass der Schmelzpunkt bei 81—82° lag und nicht bei 125—126°, wie irrthümlicherweise in der früheren Publication angegeben wurde und leider in die Lehrbücher übergegangen ist.

$\beta$ -Methylcumin riecht nur schwach nach Cumin und unterscheidet sich in dieser Beziehung von dem stark riechenden, zum Vergleich dargestellten  $\alpha$ -Methylcumin<sup>3)</sup>. Beide Methylcumine unterscheiden sich vom Cumin durch die Farblosigkeit ihrer alkalischen Lösung und das Fehlen der grünlichen Fluorescenz derselben.

$C_{10}H_8O_2$ . Ber. C 75.0, H 5.0.

Gef. » 74.7, » 5.5.

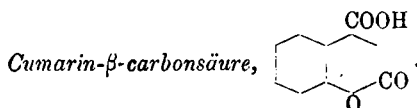
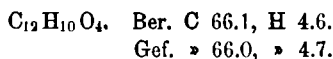
<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 2127 [1883].

<sup>2)</sup> Gar keine Neigung zur Cuminbildung zeigen die Nitrophenole und Oxybenzoesäuren.

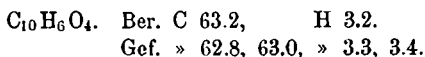
<sup>3)</sup> A. W. Perkin, Jahresber. 1875, 590.



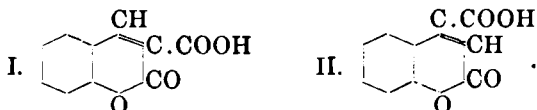
Dieser entsteht durch Condensation von Phenol und Oxalessigester mittels concentrirter Schwefelsäure, andere Condensationsmittel sind wirkungslos. Eine Mischung gleicher Gewichtsmengen Phenol und Oxalessigester wurde bei 0—5° in die fünffache Menge concentrirter Schwefelsäure eingetragen und nach 12 Stunden auf Eis gegossen. Der als Oel ausfallende Ester erstarrt nach 1—2 Stunden. Ausbeute 16 pCt. der Theorie. Feine, farblose Nadelchen aus Wasser oder verdünntem Alkohol. Schmp. 77—78°. Beim Erhitzen auf dem Platinblech tritt Cumaringeruch auf. Der Cumarin- $\alpha$ -carbonsäureester riecht dagegen wahrscheinlich schon bei gewöhnlicher Temperatur, nachdem sogar der Umbelliferon- $\alpha$ -carbonsäureester<sup>1)</sup> diese Eigenschaft zeigt.



Entsteht bei Verseifung des Esters durch alkoholisches Kali. Nach dem Ansäuern und Wegkochen des Alkohols erhält man Nadelchen, die aus Wasser umkrystallisirt werden. Schmp. 179—180°. Bei höherer Temperatur fast unzersetzt flüchtig. In den meisten Lösungsmitteln löslich, nicht in Benzol und Ligroin. Die alkalische Lösung ist gelb, beim Stehen tritt keine Fluorescenz ein.



*Cumarin.* Die Säure ist unzersetzt flüchtig. Dadurch unterscheidet sich die  $\beta$ -Carbonsäure von der Cumarin- $\alpha$ -carbonsäure von Stuart<sup>2)</sup>, welche oberhalb ihres Schmelzpunktes in Kohlendioxyd und Cumarin zerfällt. Diese Verschiedenheit kann nicht überraschen, wenn man bedenkt, dass die  $\alpha$ -Säure (I) eine substituirte Malonsäure, die  $\beta$ -Säure (II) dagegen ein Abkömmling der Fumarsäure ist.

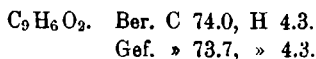


<sup>1)</sup> Vergl. v. Pechmann und Gräger, VI. Mittheilung über Cumarine (S. 378 dieses Heftes).

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, R. 350 [1886].

Dieselbe Verschiedenheit ist bei den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Carbonsäuren der Oxycumarine zu beobachten.

Die Abspaltung der Carboxylgruppe gelingt aber durch trockne Destillation des cumarin- $\beta$ -carbonsauren Silbers, wobei Cumarin entsteht. Schmp. 67°.



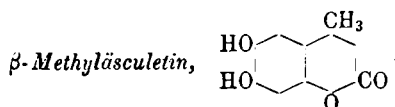
#### 64. H. v. Pechmann und E. v. Krafft: Ueber Cumarine aus Oxyhydrochinon.

##### (Studien über Cumarine. VIII. Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 7. Februar.)

Die früher<sup>1)</sup> beabsichtigten Synthesen des Aesculetins aus Oxyhydrochinon und Aepfelsäure und des  $\beta$ -Methyläsculetins aus Oxyhydrochinon und Acetessigester scheiterten an der Unzugänglichkeit jenes Phenols und der Schwierigkeit, nach dem Verfahren von Barth und Schreder größere Quantitäten davon zu gewinnen. Mittlerweile ist von J. Thiele eine elegante Darstellungsmethode entdeckt worden, und Gattermann<sup>2)</sup> hat bald darauf aus dem Phenol Oxyhydrochinonaldehyd und daraus nach der Perkin'schen Reaction Aesculetin erhalten. Obwohl damit das Hauptinteresse an der Synthese von Cumarinen aus Oxyhydrochinon erschöpft war, haben wir mit Erlaubniss des Hrn. Prof. J. Thiele nachträglich einige Versuche über die Einwirkung von Oxyhydrochinon auf  $\beta$ -Ketosauren angestellt.



Entsteht aus Oxyhydrochinon und Acetessigester unter der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure oder kochendem alkoholischem Chlorzink. Zuerst wurden äquimolekulare Quantitäten Phenol und Ester bei 0—5° in der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst und nach 12-stündigem Stehen auf Eis gegossen. Nachher fanden wir, dass mit demselben Erfolg und bequemer statt Oxyhydrochinon dessen Triacetat Verwendung finden kann. Der nach dem Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser entstehende Niederschlag

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 1652 [1884].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 258 [1899].