

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°.

$C_9H_6O_2$ . Ber. C 74.0, H 4.3.

Gef. » 73.7, » 4.3.

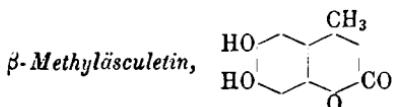
64. H. v. Pechmann und E. v. Krafft: Ueber Cumarine aus Oxyhydrochinon.

(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 gröfsere 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 Oxyhydrochinon-aldehyd 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  $\beta$ -Ketosäuren angestellt.



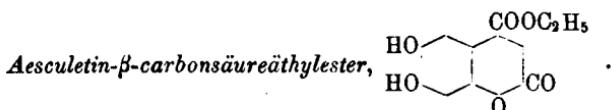
Entsteht aus Oxyhydrochinon und Acetessigester unter der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure oder kochendem alkoholischem Chlorzink. Zuerst wurden äquimolekulare Quantitäten Phenol und Ester bei 0—5° in der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst und nach 12-stündigem Stehen auf Eis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

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 1652 [1884].      <sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 258 [1899].

von  $\beta$ -Methyläsculetin wird nach 1—2 Stunden abgesaugt. Ausbeute 60—65 pCt. der Theorie. Zur Reinigung löst man in Soda, fällt das Filtrat durch verdünnte Schwefelsäure und krystallisiert aus verdünntem Alkohol um. Gelbstichige, glänzende Nadelchen, welche bei 250° sintern und bei 269—270° schmelzen.

$C_{10}H_8O_4$ . Ber. C 62.5, H 4.2.  
Gef. » 62.3, » 4.3.

Die Verbindung ist löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Eisessig. Sie besitzt die charakteristischen Eigenschaften des Aesculetins. Ihre Lösungen zeigen blaue Fluorescenz, auch die in concentrirter Schwefelsäure. Die alkalische Lösung ist intensiv gelb und fluorescirt bei sehr starker Verdünnung ebenfalls blau. Ferrichlorid ruft eine grasgrüne Färbung hervor. Nach dem Kochen mit Bisulfatlösung (zwei Minuten lang) erzeugt ein Tropfen Ferrichlorid eine blaue Färbung, die durch Ammoniak in Roth übergeht.



Aus Oxyhydrochinon und Oxalessigester. Condensationsmittel: alkoholisches Chlorzink.

5 g Oxyhydrochinon oder 10 g Triacetylxyhydrochinon und 7.5 g Oxalessigester wurden in dem gleichen Volum Alkohol gelöst, mit 3 ccm 50-procentiger alkoholischer Chlorzinklösung versetzt und 2½ Stunden — bei Anwendung der Triacetylverbindung des Phenols 5 Stunden lang — unter Rückfluss gekocht. Hierauf fällt Wasser 3 g obigen Esters als braunes Pulver. Krystallisiert aus Alkohol in goldgelben Nadeln, welche bei 110° ½ Mol. Wasser verlieren und bei 207—208° schmelzen.

$C_{19}H_{10}O_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ . Ber. C 55.6, H 4.3,  $H_2O$  3.5.  
Gef. » 55.7, » 4.5, » 3.9.

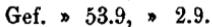
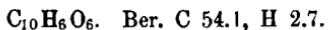
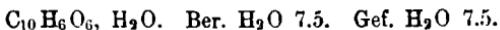
$C_{19}H_{10}O_6$ . Ber. C 57.6, H 4.0.  
Gef. » 57.4, » 4.1.

Die Verbindung ist mit gelber Farbe löslich in heissem Wasser, Alkohol, Eisessig, weniger in Aether, Chloroform, Benzol. Ihr Verhalten erinnert an Aesculetin, von welchem sie sich unterscheidet durch das Fehlen der Fluorescenzerscheinung in wässriger, alkoholischer, essigsaurer oder schwefelsaurer Lösung. Die alkalische Lösung, welche anfangs blutroth ist und bald gelbroth wird, zeigt ebenfalls keine

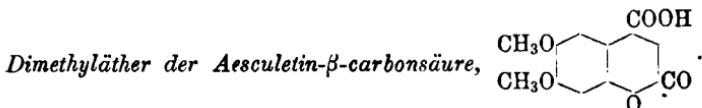
Fluorescenz. Ferrichlorid färbt die alkoholische Lösung grün. Mit Bisulfit u. s. w. finden die Reactionen des Aesculetins statt.

*Aesculetin- $\beta$ -carbonsäure.*

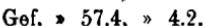
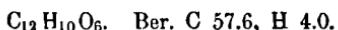
Durch Verseifung des Esters mittels kalter Natronlauge erhalten. Säuren fallen grünlich-gelbe Flocken, die aus heissem Wasser in citronengelben, verfilzten Nadelchen krystallisiren. Bei  $110^{\circ}$  verlieren sie 1 Mol. Wasser, färben sich bei ca.  $160^{\circ}$  dunkler und schmelzen bei  $295^{\circ}$  unter Braunfärbung.



Die gelbe Färbung der Säure und ihres Esters ist charakteristisch für die Oxycumarin- $\beta$ -carbonsäuren<sup>1)</sup>. Die Säure ist löslich in heissem Wasser, Alkohol, Eisessig, unlöslich in Aether, Benzol. Diese Lösungen fluoresciren nicht. Ferrichlorid und Bisulfit verhalten sich wie gegen Aesculetin. Die unmittelbare Spaltung der Säure in Kohlenstoffoxyd und Aesculetin gelingt ebenso wenig wie bei der Cumarin- $\beta$ -carbonsäure und den Oxycumarin- $\beta$ -carbonsäuren, wodurch sich dieselben von den Cumarin- $\alpha$ -carbonsäuren (vergl. vorstehende Mittheilung und weiter unten) unterscheiden.



In Aesculetin- $\beta$ -carbonsäureester wurden mittels Jodmethyl und Kali successive zwei Methylgruppen eingeführt und das in goldgelben Nadelchen krystallisirende Reactionsproduct sogleich durch Erwärmen mit der berechneten Menge alkoholischem Kali zu obiger Säure verseift. Goldgelbe Nadelchen oder citronengelbe Wärzchen aus verdünntem Alkohol. Sintert von  $230^{\circ}$  ab und schmilzt bei  $241 - 244^{\circ}$  ohne Zersetzung.



Die Lösungen in Alkohol, Eisessig, Schwefelsäure sind gelb und zeigen keine Fluorescenz, dagegen fluoresciren die Lösungen in Aether, Aceton, Benzol, Chloroform mit grüner Farbe. Wird von Alkalien mit schwach gelber Farbe aufgenommen.

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

*Dimethyläther des Aesculetins.*

Dieser wurde erhalten, als das gelbe Silbersalz der vorstehenden Säure im Wasserstoffstrom destillirt wurde. Das gelbe, zum Theil krystallinisch erstarrte Destillat wurde mit verdünnter Sodalösung erwärmt und das ungelöst Bleibende aus kochendem Wasser umkristallisiert. Durch Kochen mit Thierkohle erhält man fast farblose, gelbstichige Nadelchen vom Schmp. 141—142°. Diese sind identisch mit dem von Tiemann und Will<sup>1)</sup> aus Aesculetin erhaltenen Dimethyläther, woraus die Aesculetinstellung der zwei Hydroxyle in der Aesculetin-β-carbonsäure hervorgeht.



Dieser Körper wurde zum Vergleich mit der β-Verbindung aus Oxyhydrochinonaldehyd, Malonester und Piperidin nach dem Verfahren von Knoevenagel dargestellt. Bräunliche, glänzende Spiesse aus Methylalkohol, die an der Luft verwittern und bei 244—245° schmelzen. Die Lösungen in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, Aceton fluoresciren blau, in concentrirter Schwefelsäure grün. Die alkalischen Lösungen sind gelb ohne Fluorescenz. Eisenchlorid färbt in Alkohol olivbraun. Die bei 110° getrocknete Substanz wurde analysirt.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 57.6, H 4.0.  
Gef. » 57.4, » 4.2.

*Aesculetin-α-carbonsäure*

wurde aus dem Ester durch Verseifung mit kochender, verdünnter Schwefelsäure erhalten; sie kristallisiert aus heissem Alkohol in gelben Nadelchen und Kugelchen. Schmp. 270° unter Zersetzung. In den meisten Solventien schwer löslich. Die gelben Lösungen in Alkohol, Aether, Eisessig fluoresciren blau, in concentrirter Schwefelsäure grün. Die alkalische Lösung ist gelb ohne Fluorescenz.

Bei der trocknen Destillation wurde *Aesculetin* mit allen verlangten Eigenschaften erhalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 2076 [1882].