

Dieselbe Verschiedenheit ist bei den α - und β -Carbonsäuren der Oxycumarine zu beobachten.

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

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

Gef. » 73.7, » 4.3.

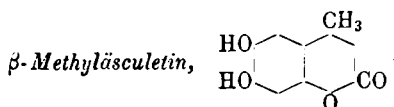
64. H. v. Pechmann und E. v. Krafft: Ueber Cumarine aus Oxyhydrochinon.

(Studien über Cumarine. VIII. Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 7. Februar.)

Die früher¹⁾ beabsichtigten Synthesen des Aesculetins aus Oxyhydrochinon und Aepfelsäure und des β -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 Gattermann²⁾ 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 β -Ketosäuren angestellt.

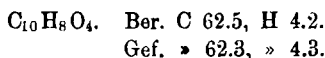


Entsteht aus Oxyhydrochinon und Acetessigester unter der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure oder kochendem alkoholischem Chlorzink. Zuerst wurden äquimolekulare Quantitäten Phenol und Ester bei $0-5^{\circ}$ in der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst und nach 12-stündigem Stehen 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

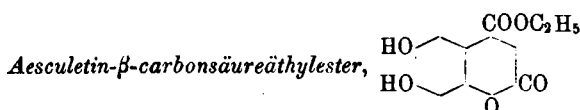
¹⁾ Diese Berichte 17, 1652 [1884].

²⁾ Diese Berichte 32, 258 [1899].

von β -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 krystallisirt aus verdünntem Alkohol um. Gelbstichige, glänzende Nadelchen, welche bei 250° sintern und bei 269–270° schmelzen.

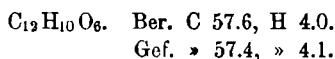
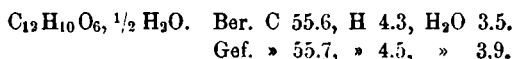


Die Verbindung ist löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Eisessig. Sie besitzt die charakteristischen Eigenschaften des Aesculetins. Ihre Lösungen zeigen blaue Fluorescenz, auch die in concentrirter Schwefelsäure. Die alkalische Lösung ist intensiv gelb und fluorescirt bei sehr starker Verdünnung ebenfalls blau. Ferrichlorid ruft eine grasgrüne Färbung hervor. Nach dem Kochen mit Bisulfitlösung (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 Triacetyloxyhydrochinon 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. Krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Nadeln, welche bei 110° ½ Mol. Wasser verlieren und bei 207–208° schmelzen.



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- β -carbonsäure.

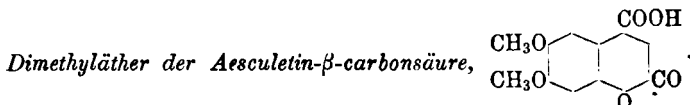
Durch Verseifung des Esters mittels kalter Natronlauge erhalten. Säuren fällen grünlich-gelbe Flocken, die aus heissem Wasser in citronengelben, verfilzten Nadelchen krystallisiren. Bei 110° verlieren sie 1 Mol. Wasser, färben sich bei ca. 160° dunkler und schmelzen bei 295° unter Braunfärbung.

$C_{10}H_6O_6, H_2O$. Ber. H_2O 7.5. Gef. H_2O 7.5.

$C_{10}H_6O_6$. Ber. C 54.1, H 2.7.

Gef. » 53.9, » 2.9.

Die gelbe Färbung der Säure und ihres Esters ist charakteristisch für die Oxycumarin- β -carbonsäuren¹⁾. 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 Kohlendioxyd und Aesculetin gelingt ebensowenig wie bei der Cumarin- β -carbonsäure und den Oxycumarin- β -carbonsäuren, wodurch sich dieselben von den Cumarin- α -carbonsäuren (vergl. vorstehende Mittheilung und weiter unten) unterscheiden.



In Aesculetin- β -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 Wäzchen aus verdünntem Alkohol. Sintert von 230° ab und schmilzt bei 241–244° ohne Zersetzung.

$C_{12}H_{10}O_6$. Ber. C 57.6, H 4.0.

Gef. » 57.4, » 4.2.

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.

¹⁾ Vergl. die VI. Mittheilung über Cumarine von H. v. Pechmann und E. Gräber (S. 378 dieses Heftes).

