

Unter diesen Bedingungen wurde nun eine ungefähr 20-prozentige Lösung von *r*-Diamylacetal in *r*-Amylalkohol der Wirkung des polarisierten Lichtes 400 Stunden lang ohne Unterbrechung ausgesetzt. Nach dieser Zeit konnte ich, weder im Rohprodukt noch im abdestillierten Amylalkohol, eine Spur von Aktivität entdecken, obwohl die chemische Umwandlung wenigstens zum Teil stattgefunden hatte.

Seit dem erwähnten Vortrag habe ich, aus verschiedenen Gründen, nur einen neuen Versuch ausführen können; ich habe nämlich unter denselben Bedingungen eine Lösung von Benzil in Amylalkohol untersucht. Das Resultat war auch negativ, jedoch kann ich es nicht als entscheidend ansehen, denn die Löslichkeit von Benzil in Amylalkohol ist sehr gering und die Versuchsdauer war zu kurz.

Auf Grund eines einzigen Versuches kann man ja nicht eine Frage als negativ gelöst betrachten; deshalb beabsichtige ich, wie schon gesagt, neue Experimente unter etwas abgeänderten Bedingungen anzustellen, obwohl ich aus später zu erörternden Gründen zu der Meinung neige, daß der Unterschied zwischen der Umwandlungsschnelligkeit beider Antipoden unter der Wirkung des zirkular-polisierten Lichtes, wenn er überhaupt existiert, jedenfalls sehr klein sein muß.

Diese Notiz hat also nur den Zweck, mir die unbestrittene Verfolgung dieser Versuche zu erlauben; ich kann mich aber nur freuen, wenn von anderer Seite eine Bestätigung meiner Ansicht erfolgt.

Paris, den 22. Dezember 1908.

33. K. Fries:

Über *o*-Oxy-benzoylameisensäuren und Diketocumarane.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 6. Januar 1909.)

Die *o*-Oxy-benzoylameisensäure tritt in zwei Formen auf, wasserfrei¹⁾ und als Monohydrat²⁾. Dem Hydrat gibt P. Fritsch die Formel $C_6H_4(OH).C(OH)_2.COOH$, eine Auffassung, die auf Grund von Analogieschlüssen berechtigt erscheint. Auch die kürzlich von Finck und mir³⁾ beschriebenen Homologen der Oxyketonsäure nehmen,

¹⁾ Stoermer und Kahlert, diese Berichte **35**, 1640 [1902].

²⁾ P. Fritsch, diese Berichte **35**, 4346 [1902]. — Dem Hydrat und der wasserfreien Verbindung werden naheliegende Schmelzpunkte und auch sonst ähnliche Eigenschaften zugeschrieben. Nach meinen Beobachtungen bei den homologen Säuren muß auf einer Seite ein Irrtum vorliegen.

³⁾ Diese Berichte **41**, 4271 [1908].

wie wir bereits andeuteten, begierig Wasser auf; sie bilden charakteristische Monohydrate, die durch Krystallform, Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse und Intensität der Färbung von den wasserfreien Verbindungen unterschieden sind.

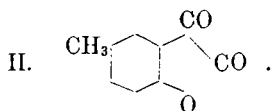
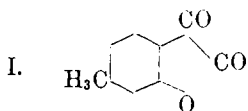
Das Hydrat der 4-Methyl-2-oxy-benzoylameisensäure krystallisiert aus feuchtem Benzol in Tafeln, die bei 64° schmelzen. Es ist schwach gelb gefärbt. An der Luft ist es beständig, und erst im Schwefelsäure-Exsiccator gibt es langsam ein Molekül Wasser ab. 0.2856 g Subst. verloren 0.0262 g H₂O. Ber. 0.0259 g H₂O.

Die wasserfreie Säure ist in Benzin und Benzol leichter löslich als das Hydrat; sie krystallisiert in federförmig angeordneten Nadeln und schmilzt bei 102°¹⁾. In feiner Verteilung erscheinen die Krystalle weiß, in dickeren Schichten zeigen sie schwachen Gelbstich. An der Luft gehen sie unter Wasseraufnahme in das Hydrat zurück.

Das Hydrat der 5-Methyl-2-oxy-benzoylameisensäure bildet, aus feuchtem Benzol umkrystallisiert, derbe prismatische Krystalle, die viel intensiver gelb gefärbt sind wie das Hydrat der isomeren Säure. Sie schmelzen bei 75°.

Wasserfrei schmilzt die Säure bei 107°²⁾. Sie krystallisiert dann in Nadeln, die nur noch in dickeren Schichten ganz schwach gelb gefärbt erscheinen.

Wie Finck und ich beobachteten, spalten die Methyl-oxy-benzoylameisensäuren beim Erhitzen nicht nur Kohlenoxyd und Kohlensäure ab, sondern auch Wasser. Hierbei entstehen zum Teil gelbe, wasserunlösliche Produkte, in denen wir die Methyl diketocumarane (I und II), Sauerstoffisologe von Homologen des Isatins, vermuteten.



Diese Vermutung hat sich bei einer Nachprüfung der Versuche als richtig erwiesen. Zur Darstellung der Lactone ist die Methode aber wegen der schlechten Ausbeuten und der Schwierigkeit der Reinigung wenig geeignet.

In glatter Reaktion erhält man dagegen die Diketocumarane aus den Oxybenzoylameisensäuren, wenn man diese in Benzinlösung mit einem Überschuß von Phosphorpentoxyd ca. 1/4 Stunde kocht.

¹⁾ Fries und Finck geben 100° an, die Substanz hatte wahrscheinlich einige Zeit an der Luft gestanden.

• ²⁾ Vergl. die vorige Anmerkung.

Das Lacton der 4-Methyl-2-oxy-benzoylameisensäure, das 5-Methyl-diketocumaran (I), krystallisiert aus Petroläther in prachtvollen, gelb gefärbten Tafeln, die bei 112° schmelzen. In Benzol, Benzin und Petroläther ist es viel leichter löslich wie die Säure. Bleibt das Diketon längere Zeit mit Wasser in Berührung, so geht es unter Spaltung zur Oxsäure allmählich in Lösung. Rasch verläuft dieser Vorgang unter dem Einfluß vom Alkalien, aber auch durch Säuren wird er beschleunigt.

0.2342 g Sbst.: 0.5686 g CO₂, 0.0788 g H₂O.

C₉H₆O₃. Ber. C 66.64, H 3.74.

Gef. » 66.21, » 3.76.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Lacton mit gelbroter Farbe; auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung entsteht die entsprechende Oxsäure. Bleibt die Schwefelsäurelösung längere Zeit stehen, so entweicht Kohlenoxyd, die Flüssigkeit wird farblos und mit Wasser fällt *m*-Kresotinsäure (Schmp. 175°) aus. Mit *o*-Phenylendiamin reagiert das Diketon augenblicklich. Es bildet sich aber nicht, wie man erwarten sollte, das Methylcumarophenazin, sondern unter Mitwirkung des bei der Reaktion frei werdenden Wassers entsteht das alkalilösliche α -Oxy- β -[2-oxy-4-methylphenyl]-chinoxalin¹⁾.

Das aus der 5-Methyl-2-oxy-benzoylameisensäure mit Phosphor-pentoxyd erhaltliche 4-Methyl-diketocumaran (II) krystallisiert aus Petroläther in goldgelben, länglichen Prismen, die bei 149° schmelzen. In seinem chemischen Verhalten schließt es sich eng an sein vorher beschriebenes Isomeres an.

Die Diketocumarane und die aus ihnen erhaltlichen Oxsäuren geben, was Fritsch, Stoermer und Kahlert bereits bei der *o*-Oxy-benzoylameisensäure feststellten, mit thiophenhaltigem Benzol und konzentrierter Schwefelsäure die Indophenireaktion. Die Schwefelsäurelösung färbt sich hierbei zuerst grün, bei längerem Stehen tiefblau. Mit konzentrierter Schwefelsäure, bei Gegenwart von etwas Eisenchlorid²⁾ tritt die Blaufärbung momentan ein. Die Reaktion ist äußerst empfindlich. Der aus der Schwefelsäurelösung erhaltliche Farbstoff ist violett gefärbt; er soll näher untersucht werden.

¹⁾ Fries und Finck, loc. cit.

²⁾ Vergl. F. W. Bauer, diese Berichte 37, 1244 [1904]. Durch Zusatz von etwas Wasser oder durch schwaches Erwärmen läßt sich nicht dieselbe Wirkung erzielen. Vergl. L. Storch, diese Berichte 37, 1961 [1904].