

0.1129 g Sbst.: 0.2555 g CO<sub>2</sub>, 0.3730 g H<sub>2</sub>O. — 0.0866 g Sbst.: 11.1 ccm N (21°, 752 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 61.85, H 7.22, N 14.43.

Gef. • 61.72, » 7.23, » 14.51.

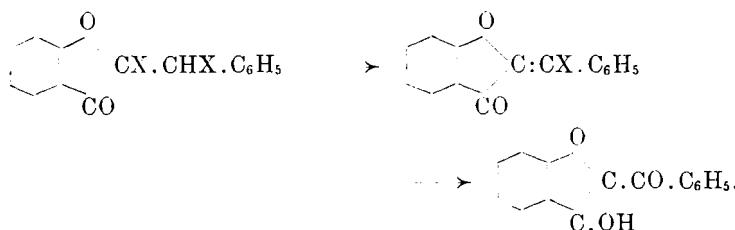
Die 2 4-Diamino-phenyl-buttersäure schmilzt bei 159°, löst sich leicht in heißem Wasser mit deutlich saurer Reaktion und wird sehr leicht von Alkohol aufgenommen. Ihre Benzoylverbindung schmilzt bei 154°.

### 78. K. v. Auwers:

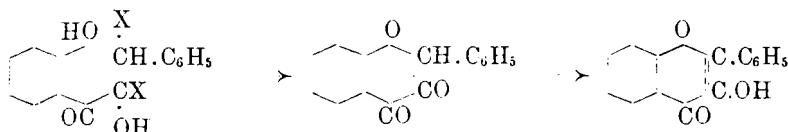
#### Zur Bildung von Flavonolen aus Benzal-cumaranonen.

(Eingegangen am 16. März 1916.)

Gemeinsam mit P. Pohl habe ich vor einiger Zeit<sup>1)</sup> gezeigt, daß die Haloide der Benzalverbindungen von Cumaranonen durch Alkali in zweifacher Weise verändert werden können. Entweder entstehen durch einfache Abspaltung von Halogenwasserstoff halogenierte Benzalderivate, die im allgemeinen recht widerstandsfähig gegen Alkali sind, jedoch unter Umständen bei kräftiger Einwirkung in Benzoyl-cumaronone oder richtiger Benzoyl-oxy-cumarone übergehen:



Oder es wird zunächst der Cumaronring aufgespalten, worauf nach dem Schema:

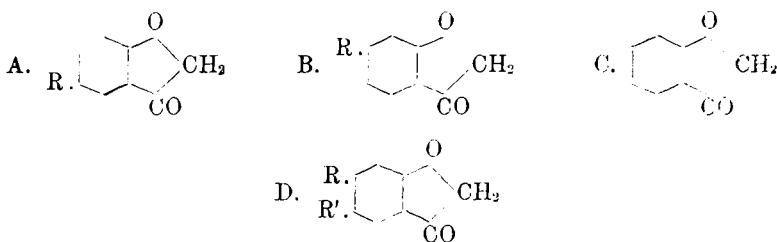


Flavonole entstehen. Der Verlauf der Reaktion hängt somit davon

<sup>1)</sup> A. 405, 243 [1914].

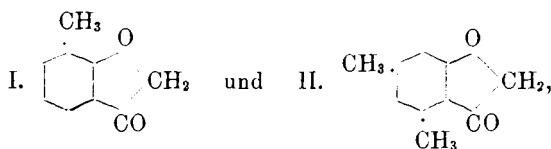
ab, welchen Grad von Festigkeit der Cumaronring in den einzelnen Verbindungen besitzt, denn nur, wenn er sich leichter öffnet, als die Abspaltung von Halogenwasserstoff erfolgt, kommt es zur Bildung eines Flavonols.

In der Regel finden beide Reaktionen neben einander statt, doch zeigten vergleichende Versuche, daß auf das Mengenverhältnis der entstehenden Produkte u. a. die Stellung von Substituenten im Benzolring des Cumarons einen entscheidenden Einfluß ausübt. Denn Verbindungen des Typus A liefern am glattesten, Körper vom Schema B dagegen am schwierigsten Flavonole, während Substanzen von der Form C und D eine mittlere Stellung einnehmen. Substi-



tuenten in *para*-Stellung zum Sauerstoff des Cumaronringes erleichtern mithin dessen Sprengung; *meta*-Substituenten erschweren sie; sind beide Arten vorhanden, so heben sie sich in ihrer Wirkung mehr oder weniger auf.

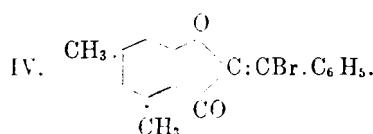
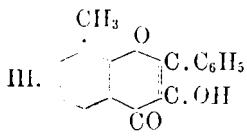
Vervollständigt werden diese Beobachtungen durch Versuche an den beiden Cumaranonen:



von denen das eine in *ortho*-Stellung zum Sauerstoff, das andere in beiden *meta*-Stellungen substituiert ist.

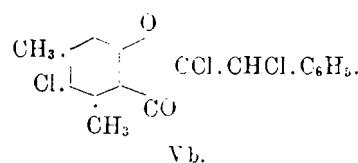
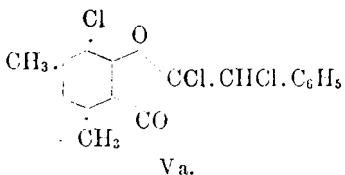
Das Benzalderivat der ersten Verbindung ließ sich auf dem üblichen Wege über das Bromid ohne Schwierigkeit in das Flavonol III überführen. Die Ausbeute war gut; Bildung einer Monobrombenzalverbindung wurde nicht beobachtet. Dieses *ortho*-Derivat verhält sich also im wesentlichen wie das seinerzeit zuerst in dieser Richtung untersuchte *para*-Methyl-cumaranon; ein Ergebnis, das von vornherein mit einiger Wahrscheinlichkeit erwartet werden durfte.

Umgekehrt konnte aus dem Bromid der Benzalverbindung des *m,m*-Dimethyl-derivats überhaupt kein Flavonol gewonnen werden, sondern nur in reichlicher Menge der Körper IV:



Der zweite *meta*-Substituent verstärkt also die Wirkung des ersten und würde für sich allein vermutlich einen ähnlichen Einfluß ausüben, wie jener.

Versuche über die Einwirkung von Chlor auf das Benzal-di-methyl-cumaranon führten zu einem Trichlorderivat, dem die Formel Va oder Vb zukommen muß:

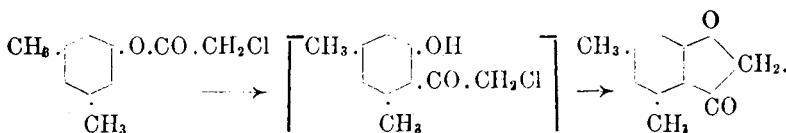


Aus diesem Körper entstand bei der Behandlung mit Alkali neben anderen Substanzen in geringer Menge eine Verbindung, die nach ihren Eigenschaften vermutlich ein Flavonol war. Danach würde, ähnlich wie in einem früher untersuchten Fall, das in *ortho*- oder *para*-Stellung eingetretene Chloratom den ungünstigen Einfluß der *meta*-Substituenten zum Teil aufgehoben haben.

Nach den bisherigen Beobachtungen wird somit die Aufspaltung des Cumaronringes durch Substituenten in *ortho*- oder *para*-Stellung zum Sauerstoff des Ringes erleichtert, durch Substitution in einer der beiden *meta*-Stellungen dagegen erschwert. Ob dabei die Wirkung der Substitution in der *ortho*- oder in der *para*-Stellung und ebenso in den beiden *meta*-Stellungen völlig oder annähernd dieselbe ist, bildet eine Frage von untergeordneter Bedeutung. Interessanter wäre es zu prüfen, ob jene Regel unabhängig von der chemischen Natur der Substituenten gilt, doch sind noch keine zusammenhängenden Versuche darüber angestellt worden.

Zu der Tatsache, daß von den bisher untersuchten einfachen Benzalcumaranonen das *m,m*-Dimethyl-Derivat die geringste Neigung zur Bildung eines Flavonols zeigt, also anscheinend den festesten Cumaronring besitzt, stimmt gut die Beobachtung, daß das *m,m*- oder 3,5-Dimethyl-cumaranon mit besonderer Leichtigkeit entsteht.

Denn während in der Regel die Chloracetylester der Phenole beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid, soweit es ihre Struktur erlaubt, zunächst die isomeren *o*- und *p*-Chloraceto-phenole liefern, geht das Derivat des *sym.* *m*-Xylenols unter den gleichen Bedingungen durch Abspaltung von Salzsäure unmittelbar in das Cumaron über:



Gleichfalls schon früher (a. a. O.) wurde mitgeteilt, daß auch Substituenten im Aldehydrest der Benzal-cumaranone von Einfluß auf deren Umwandelbarkeit in Flavonole sein können. Im besonderen ergab sich, daß die Gewinnung von Flavonolen sehr beeinträchtigt ist, sobald zwei Methoxyle in jenen Rest eingetreten sind. In derselben Weise wirkt die Nitrogruppe, und zwar unabhängig von ihrer Stellung. Denn aus keinem der drei Mononitrobenzalverbindungen des 4-Methyl-cumaranons konnte in nennenswerter Menge ein Flavonol gewonnen werden, obwohl die nicht-nitrierte Stammsubstanz sich sehr glatt in das zugehörige Methylflavonol verwandeln läßt.

Es gibt somit eine ganze Reihe von Einflüssen, die der Flavonolbildung entgegen wirken und die Anwendbarkeit dieser Darstellungs-methode erheblich einschränken.

Die folgenden experimentellen Angaben sind zum Teil der Dissertation des Hrn. A. Steinich<sup>1)</sup> entnommen; zum Teil verdanke ich sie der bewährten und sachkundigen Mitarbeit meines früheren Assistenten Dr. P. Pohl.

#### Experimentelles.

##### *Derivate des o-Kresols.*

*Chloracetylester des o-Kresols.* 200 g *o*-Kresol und 240 g Chloracetylchlorid wurden zusammen 4 Stdn. auf 130° erhitzt. Bei der Rektifikation ging nach einem Vorlauf von 25 ccm das Reaktionsprodukt von 119—126.5° unter 10—12 mm Druck über, davon die Hauptmenge bei 126—126.5°.

Farbloses Öl, das in reinstem Zustand bei 127—127.6° unter 10 mm Druck siedet.

0.2115 g Sbst.: 0.1660 g AgCl.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$ . Ber. Cl 19.2. Gef. Cl 19.4.

<sup>1)</sup> Greifswald 1914.

*o-Chloraceto-o-kresol* (2-Methyl-6-chloraceto-phenol). Man versetzt den Chloracetylester unter Kühlung allmählich mit dem doppelten Gewicht fein gepulverten Aluminiumchlorids und erhitzt das Gemisch langsam bis auf 140°. Sobald die Entwicklung von Salzsäure aufgehört hat und eine Probe sich vollkommen in Alkali löst, lässt man erkalten, zersetzt vorsichtig mit Eiswasser und leitet dann gespannten Wasserdampf ein. Die ersten Anteile enthalten viel *o*-Kresol und werden zweckmäßig gesondert aufgefangen. Durch starkes Abkühlen erstarrt das Öl und hinterlässt beim Aufstreichen auf Ton das in ihm enthaltene *o*-Chloraceto-*o*-kresol. Die Hauptmenge dieser Verbindung geht im festen Zustand über und kann ohne weiteres auf Cumaranon verarbeitet werden. Zur Reinigung krystallisiert man die Substanz 1—2-mal aus Petroläther um. Beim ersten Versuch wurden aus 60 g Chloracetat 12 g reines *o*-Chloraceto-kresol gewonnen.

Verarbeitet man größere Mengen des Chloracetylestes auf einmal, so ist mitunter das mit Wasserdämpfen übergetriebene Produkt noch dunkel gefärbt und lässt sich schwer auf den richtigen Schmelzpunkt bringen. Doch kann man auch aus solchen Präparaten das methylierte Cumaranon ohne Schwierigkeit gewinnen.

Glasglänzende, flache Nadeln vom Sebmp. 67°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther leicht löslich. Wird von verdünnter Lauge leicht aufgenommen; die anfangs gelbe Lösung färbt sich bald rot.

0.2122 g Sbst.: 0.1655 g AgCl.

$C_9H_9O_2Cl$ . Ber. Cl 19.2. Gef. Cl 19.3.

*p-Chloraceto-o-kresol* (2-Methyl-4-chloraceto-phenol). Nach dem Abtreiben der *ortho*-Verbindung hinterbleibt im Kolben ein Gemisch von farblosen Nadeln und harziger Substanz. Man kocht den Rückstand mehrfach unter Zusatz von Tiere Kohle mit Wasser aus und krystallisiert die ausgeschiedene Verbindung mehrfach aus siedendem Wasser um.

Kleine, farblose Nadeln, die bei 144—145° schmelzen. Sehr leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, mäßig in heißem Benzol, schwer in heißem Wasser. Größere Mengen krystallisiert man zweckmäßig aus Benzol um. Die Lösung in Alkalien ist anfangs farblos, nimmt aber allmählich eine bräunlichgelbe Farbe an.

0.2215 g Sbst.: 0.1700 g AgCl.

$C_9H_9O_2Cl$ . Ber. Cl 19.2. Gef. Cl 19.0.

*6-Methyl-cumaranon-2*. 25 g *o*-Chloraceto-*o*-kresol wurden in 125 ccm Alkohol mit 37.5 g krystallisiertem Natriumacetat  $\frac{3}{4}$ , Stdn. gekocht. Beim Eingießen in Eiswasser schied sich das Cumaran in rötlich gefärbten kleinen Krystallen aus. Mit gespanntem Wasserdampf ging

es fast farblos über und schmolz nach dem Trocknen auf Ton nur 1° tiefer als im reinsten Zustand. Die Ausbeute betrug 70 % der Theorie.

Stoermer und Bartsch<sup>1)</sup>, die diese Verbindung aus o-Kresoxylessigsäure gewannen, geben den Schmelzpunkt zu 102° an. Wir haben uns vergeblich bemüht, unser Präparat auf den gleichen Schmelzpunkt zu bringen, denn es schmolz konstant bei 88--89°, obwohl wir die mit Wasserdampf übergetriebene Substanz nach einander aus den verschiedensten Lösungsmitteln umkristallisierten. Die Reinheit wurde durch eine Verbrennung erwiesen.

41.44 mg Sbst.: 111.0 mg CO<sub>2</sub>, 21.2 mg H<sub>2</sub>O<sup>2</sup>.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 72.9, H 5.4.

Gef. » 73.1, » 5.7.

Ob jene Autoren etwa eine andere Form des Cumaranons in Händen gehabt haben, oder ein Versehen bei der Niederschrift ihrer Arbeit vorgekommen ist, läßt sich nicht mehr entscheiden, da, wie mir Hr. Stoermer schrieb, sein Präparat sich im Laufe der Zeit so stark verändert hat, daß es für Vergleichszwecke nicht mehr brauchbar war.

An der Identität der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Produkte ist jedoch nicht zu zweifeln, denn unser Präparat lieferte ein Semicarbazon vom Schmp. 237—238°, das mit einem Stoermerschen Präparat vom gleichen Schmelzpunkt — frühere Angabe 229° — keine Erniedrigung des Schmelzpunktes gab. Ebenso erwiesen sich die Oxime als gleich, denn eine von Hrn. Stoermer übersandte Probe vom Schmp. 149° und ein aus unserem Methylcumaranon dargestelltes Präparat, das bei 152° schmolz, hielten ebenfalls die Mischprobe aus und stimmten auch in ihren übrigen Eigenschaften überein.

Das 6-Methyl-cumaranon krystallisiert in derben, flachen, glasglänzenden Prismen, die meist schwach gelblich gefärbt sind. Sein Semicarbazon bildet feine Nadelchen, die auch etwas gelblich zu sein pflegen, während die langen, seidenglänzenden Nadeln des Oxims rein weiß sind.

*Benzal-6-methyl-cumaranon-2.* 4 g Methyl-cumaranon und 3 g frisch destillierter Benzaldehyd wurden in 5 ccm absolutem Alkohol bei 50—60° gelöst und bei dieser Temperatur allmählich mit 0.4 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach etwa 2 Stdn. ließ man das Gemisch allmählich erkalten, wobei sich Krystalle ausschieden. Zum

<sup>1)</sup> B. 33, 3179 [1900].

<sup>2)</sup> Die in dieser Arbeit mitgeteilten Mikroanalysen wurden auswärts ausgeführt.

Schluß goß man die Mutterlauge ab, verrieb das feste Produkt mit etwas Methylalkohol und krystallisierte es einmal aus Benzin um.

Die Ausbeuten waren nicht ganz befriedigend, denn im günstigsten Fall wurden 54 % der Theorie an reiner Substanz gewonnen.

Bewirkte man unter sonst gleichen Bedingungen die Kondensation von Methyl-cumaranon und Benzaldehyd durch Zusatz von 3—4 Tropfen 50-prozentiger Natronlauge, so siedete das Gemisch auf und die Ausbeute ließ noch mehr zu wünschen übrig.

Lange, hellgelbe, glänzende Nadeln. In Eisessig und Benzol schon in der Kälte leicht löslich; in Methyl- und Äthylalkohol sowie Benzin in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich. Schmp. 111.5° — 112.5°.

40.77 mg Sbst.: 121.6 mg CO<sub>2</sub>, 19.4 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.3, H 5.1.

Gef. » 81.3, » 5.3.

Zur Darstellung des Dibromids gab man äquimolekulare Mengen Benzalverbindung und Brom in Chloroform zusammen, ließ die Lösung stehen, bis der Bromgeruch verschwunden war, und düsterte sie dann ein. Der klebrige, krystallinische Rückstand wurde mit etwas Methylalkohol verrieben und dann aus diesem Mittel umkrystallisiert. Ausbeute: 74 % der Theorie.

Farblose, fettglänzende Schuppen, die bei 130—132° schmelzen.

0.1960 g Sbst.: 0.1861 g Ag Br.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 40.4. Gef. Br 40.4.

*4-Methyl-flavonol.* In die siedende Lösung von 3 g Dibromid in 250 ccm Alkohol ließ man 227 ccm  $\text{n}/_{10}$ -Natronlauge (3 Mol.-Gew.) in dünnem Strahl einfließen. Man säuerte alsdann schwach an und dampfte bis zur beginnenden Krystallisation ein. Das Flavonol schied sich in schönen, schwach gelb gefärbten Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Die Ausbeute betrug 60 % der Theorie. Monobrombenzalverbindung konnte in der Mutterlauge nicht nachgewiesen werden.

Haarfeine, verfilzte, farblose Nadelchen vom Schmp. 181—182°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in kaltem Methylalkohol, Äthylalkohol und Ligroin, mäßig in der Wärme. Beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Krystalle rein gelb; die Lösung ist schwach gelblich und zeigt eine schöne blaue Fluorescenz.

40.88 mg Sbst.: 113.6 mg CO<sub>2</sub>, 18.6 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.2, H 4.8.

Gef. » 75.8, » 5.1.

Das Acetat des Körpers, das durch 1 $\frac{1}{4}$ -ständiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gewonnen wurde, krystallisiert aus ver-

dünntem Alkohol in langen, dünnen, farblosen Nadeln und schmilzt bei 161—162°. Durch alkoholische Lauge wird es leicht zum Methyl-flavenol verseift.

35.54 mg Sbst.: 95.0 mg CO<sub>2</sub>, 16.6 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 73.5, H 4.8.

Gef. » 72.9, » 5.2.

#### Derivate des *symm. m-Xylenols*.

*symm. m-Xylenyl-chloracetat*. Man erhitzte 95 g *symm. m-Xylenol* und 100 g Chloracetylchlorid 4—5 Stdn. auf 130° und rektifizierte das entstandene Produkt im Vakuum. Ausbeute über 90 % der Theorie.

Farbloses Öl. Sdp. <sub>48</sub> = 175—177°, Sdp. <sub>12</sub> = 146—147°.

0.2274 g Sbst.: 0.1620 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. Cl 17.9. Gef. Cl 17.6.

**3.5-Dimethyl-cumaranon-2.** 60 g Chloracetylester wurden mit 100 g Aluminiumchlorid allmählich bis auf 135° erhitzt. Die Reaktion, die bei etwa 65° begann, war nach 4 Stdn. vollendet. Man zersetzte das Produkt mit Eiswasser und behandelte dann mit überhitztem Wasserdampf. Es ging eine weiße, krystallinische, chlorfreie Substanz über, die das Dimethyl-cumaranon darstellte. Zur völligen Reinigung wurde die Substanz aus Petroläther umkrystallisiert.

Bei Verarbeitung größerer Mengen kam es vor, daß das mit Wasserdampf übergetriebene Produkt chlorhaltig war, also vermutlich noch etwas von dem zunächst gebildeten *o-Chloraceto-symm. m-xylenol* enthält. In diesem Fall wurde das Rohprodukt vor dem Umkrystallisieren 1 Stde. mit Natriumacetat gekocht, wodurch das beigemengte Phenol gleichfalls in Dimethyl-cumaranon übergeführt wurde.

Glasglänzende, gelbliche Nadeln vom Schmp. 75—76°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich. Auch in Wasser löst sich der Körper merklich und erteilt ihm eine blaue Fluorescenz. Von wäßrigen Laugen wird er ziemlich schwer aufgenommen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist intensiv rot gefärbt.

0.0832 g Sbst.: 0.2256 g CO<sub>2</sub>, 0.0468 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.1, H 6.2.

Gef. » 74.0, » 6.3.

**Benzal-3.5-dimethyl-cumaranon-2.** Äquimolekulare Mengen Dimethyl-cumaranon und Benzaldehyd wurden mit etwas absolutem Alkohol verdünnt und bei gelinder Wärme mit einigen Tropfen 50-prozentiger Natronlauge versetzt. Unter Rotfärbung schied sich bald eine feste Masse ab, die mehrfach mit verdünnter Salzsäure und Alkohol verrieben und darauf erst aus absolutem Alkohol, dann aus Eisessig um-

krystallisiert wurde. Die Ausbeute betrug gegen 90 % der Theorie, beispielsweise 41 g aus 30 g Cumaranon.

Kleine, farblose Kräställchen, die in den meisten Mitteln schwer löslich sind, jedoch von Benzol und von warmem Eisessig leicht aufgenommen werden. Schmp. 171—172°.

0.1683 g Sbst.: 0.5018 g CO<sub>2</sub>, 0.0872 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.6, H 5.6.

Gef. » 81.3, » 5.8.

Das Bromid der Verbindung wurde in ähnlicher Weise wie das oben beschriebene Bromid dargestellt.

Kleine, weiße, glasglänzende Prismen aus einem Gemisch von Ligroin und wenig Benzol. Schmilzt bei 186° und ist im allgemeinen leicht löslich.

0.0970 g Sbst.: 0.0894 g AgBr.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 39.0. Gef. Br 39.2.

*α-Brombenzal-3.5-dimethyl-cumaranon-2.* 10 g Bromid wurden in etwa 350 ccm absolutem Alkohol gelöst und in der Hitze unter häufigem Umschütteln allmählich mit etwas mehr als der bimolekularen Menge n/10-Kalilauge versetzt. Aus der weinrot gefärbten Flüssigkeit schieden sich, nachdem der überschüssige Alkohol abdestilliert worden war, gelb gefärbte Krystalle ab, die viermal aus Eisessig umkristallisiert wurden. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug etwa 6 g; alkalilösliche Substanz war nicht in nachweisbarer Menge entstanden.

Kleine, flache, glänzende, gelbe Nadeln vom Schmp. 168°. In Eisessig und Alkohol mäßig löslich, leicht in Benzol, schwer in Ligroin und Petroläther. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist dunkelrot.

0.1745 g Sbst.: 0.3960 g CO<sub>2</sub>, 0.0604 g H<sub>2</sub>O. — 0.1278 g Sbst.: 0.0740 g AgBr.

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. C 62.0, H 4.0, Br 24.3.

Gef. » 61.9, » 3.9, » 24.6.

*Trichlorderivat des Benzal-3.5-dimethyl-cumaranons.* Ließ man äquimolekulare Mengen von Chlor und Benzal-dimethyl-cumaranon auf einander einwirken, so entstand, wie in ähnlichen Fällen, ein Gemisch verschieden hoch chlorierter Produkte. Dagegen wurde eine einheitliche Substanz erhalten, als man in eine eiskalte Lösung des Cumaranons in Chloroform 3 Molgew. Chlor einleitete<sup>1)</sup>). Nach dreimaligem Umkristallisieren aus wenig Ligroin war der Körper rein und schmolz

<sup>1)</sup> Das Chlor wurde nach Graebe (B. 35, 43 [1902]) aus Kaliumpermanganat und konzentrierter Salzsäure entwickelt.

konstant bei 120°. Bei der Analyse erwies er sich als ein Trichlor-derivat.

0.1468 Sbst.: 0.1795 g Ag Cl.

$C_{17}H_{13}O_2Cl_3$ . Ber. Cl 30.0. Gef. Cl 30.3.

Als der Körper in der gleichen Weise wie das Bromid mit dünner Lauge behandelt wurde, entstand neben alkaliunlöslicher Substanz auch eine alkalilösliche, chlorthaltige Verbindung, die nach dreimaliger Krystallisation aus Ligroin bei 188° schmolz. In konzentrierter Schwefelsäure löste sich die Substanz mit rein gelber Farbe auf. Wahrscheinlich stellte daher der Körper ein Dimethyl-chlor-flavonol dar, doch reichte die erhaltene Menge nicht aus, um diese Vermutung durch eine Analyse und eine genauere Untersuchung der Substanz zu bestätigen.

#### Nitro-benzal-Derivate des 4-Methyl-cumaranons-2.

*p-Nitrobenzal-4-methyl-cumaranon-2.* 1.3 g Methyl-cumaranon und 1.5 g *p*-Nitrobenzaldehyd löste man bei 60° in Alkohol auf und fügte darauf tropfenweise konzentrierte Salzsäure — ungefähr 1 ccm — hinzu, bis sich ein dicker Krystallbrei ausgeschieden hatte. Ausbeute 2.5 g.

Die Eigenschaften des Körpers stimmten mit der von Fries und Finck<sup>1)</sup> gegebenen Beschreibung überein.

Das Dibromid des Körpers wurde in bekannter Weise dargestellt und durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Ligroin und Benzol gereinigt.

Farblose Krystalle vom Schmp. 182°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, mäßig in Alkohol, schwer in Ligroin.

0.1681 g Sbst.: 0.1426 g Ag Br.

$C_{16}H_{11}O_4NBr_2$ . Ber. Br 36.3. Gef. Br 36.1.

*α-Brom-p-nitrobenzal-4-methylcumaranon.* Zu einer Lösung des Bromids in absolutem Alkohol ließ man die zweifach-molekulare Menge  $n/10$ -Kalilauge tropfen. Schon während der Reaktion schied sich ein hellgelb gefärbter, flockiger Niederschlag aus, dessen Menge sich auf Zusatz von Wasser noch vermehrte. Die Ausbeute an diesem annähernd reinen Produkt betrug 73 % der Theorie. Alkalilösliche Substanz war nicht in nachweisbarer Menge entstanden; auch bestätigte eine Titration des Filtrats, daß nur 1 Äquivalent Alkali verbraucht worden war.

Verfilzte, feine Nadelchen von intensiv gelber Farbe aus Eisessig. Leicht löslich in Chloroform, warmem Aceton und heißem Eisessig,

<sup>1)</sup> B. 41, 4280 [1908].

mäßig in Alkohol, schwer in Ligroin. Schmp. 238°. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe.

0.1371 g Sbst.: 0.0712 g AgBr.

$C_{16}H_{10}O_4NBr$ . Ber. Br 22.2. Gef. Br 22.1.

*m-Nitrobenzal-4-methyl-cumaranon.* Wurde wie das *para*-Derivat dargestellt und aus Eisessig umkrystallisiert.

Schwach gelb gefärbte Nadelchen vom Schmp. 202°. Löslichkeit ähnlich der des Isomeren.

0.2591 g Sbst.: 11.1 ccm N (16°, 752 mm).

$C_{16}H_{11}O_4N$ . Ber. N 5.0. Gef. N 4.9.

Das Bromid wurde zweimal aus Eisessig umkrystallisiert und schmolz darauf konstant bei 193°. Farblose, derbe Prismen, die im allgemeinen schwerer löslich sind als die *para*-Verbindung.

0.1997 g Sbst.: 0.1687 g AgBr.

$C_{16}H_{11}O_4NBr_2$ . Ber. Br 36.3. Gef. Br 36.0.

*α-Brom-m-nitrobenzal-4-methyl-cumaranon.* Die Darstellung entsprach der des Isomeren. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 60—70 % der Theorie.

Feine, gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmp. 246—247°. Auch diese Substanz ist verhältnismäßig schwerer löslich als das *para*-Derivat.

0.2435 g Sbst.: 0.1260 g AgBr.

$C_{16}H_{10}O_4NBr$ . Ber. Br 22.2. Gef. Br 22.0.

*o-Nitrobenzal-4-methyl-cumaranon.* Auch dieser Körper ist bereits von Fries und Finck (a. a. O.) dargestellt worden.

Sein Bromid krystallisiert aus Eisessig in derben, weißen Prismen vom Schmp. 188°. Leichter löslich als das *para*-Derivat.

0.1906 g Sbst.: 0.1638 g AgBr.

$C_{16}H_{11}O_4NBr_2$ . Ber. Br 36.3. Gef. Br 36.6.

Die Einwirkung von Alkali führte zu einem schwer trennbaren Gemisch verschiedener Substanzen, aus dem bei diesen, in kleinem Maßstab angestellten Versuchen keine einheitliche Substanz herausgearbeitet werden konnte.

Greifswald und Marburg, Chemische Institute.

---