

101. Emil Fischer und Osman Nouri: Bildung von Hydrocumarin-Derivaten aus Phloroglucin.

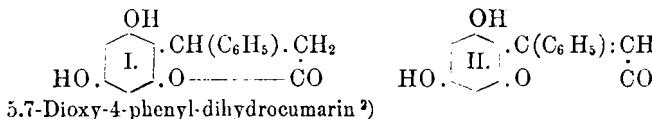
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. April 1917.)

Während die gewöhnlichen Nitrile nach K. Hoesch¹⁾ mit Phloroglucin leicht zu Ketonen vereinigt werden können, zeigen ungesättigte Nitrile, wie das Zimtnitril, ein anderes Verhalten.

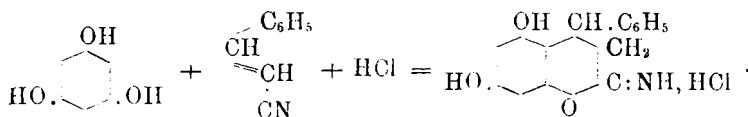
Wir machten diese Beobachtung zuerst bei dem Versuch, das Naringenin nach dem Verfahren von Hoesch aus Phloroglucin und dem Nitril der Paracumarsäure (*p*-Oxyzimtsäure) zu synthetisieren. Das Produkt hatte zwar die Zusammensetzung des Naringenins, aber ganz andere Eigenschaften.

Die Übertragung des Verfahrens auf das leichter zugängliche Zimtnitril gab ein ähnliches Resultat. Das Produkt ist kein Phloroglucirketon, und seine Verwandlungen führten zu dem Schluß, daß es ein Derivat des Hydrocumarins von Formel I sei. Der endgültige



Beweis dafür ließ sich leicht führen, denn das entsprechende Cumarin (II.) ist schon 1893 von Kostanecki und Weber³⁾ aus Benzoylessigester und Phloroglucin durch Erwärmen mit Chlorzink dargestellt worden, und wir konnten dieses Cumarin durch Reduktion in unsere Verbindung umwandeln.

Die Entstehung der letzteren erfolgt in zwei Phasen. Zuerst entsteht das Hydrochlorid einer stickstoffhaltigen Base, das allerdings nicht rein erhalten und deshalb auch nicht analysiert wurde. Da es aber sehr leicht durch Wasser zersetzt wird und hierbei Dioxyphenylhydrocumarin und Chlorammonium entstehen, so vermuten wir, daß es den Imidoäthern von Pinner verwandt ist und auf folgende Weise entsteht:

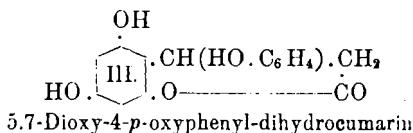


¹⁾ B. 48, 1122 [1915]; 50, 462 [1917].

²⁾ Bezüglich des Namens vergl. M. M. Richters Lexikon, Bd. I, S. 18.

³⁾ B. 26, 2906 [1893].

Ähnlich verläuft die Wechselwirkung zwischen dem Phloroglucin und Paracumarsäurenitril. Wir sind deshalb der Meinung, daß das Endprodukt hier als



aufzufassen ist.

Die Wechselwirkung zwischen Zimtnitril und Phloroglucin erinnert an die Kondensation von ungesättigten Koblenwasserstoffen mit Phenolen¹⁾ und noch mehr an die von C. Liebermann und A. Hartmann²⁾ beobachtete Bildung von Phenylhydrocumarinen aus Zimtsäure und Phenolen. Nur geht in unserem Falle die Reaktion über ein stickstoffhaltiges Zwischenprodukt, und außerdem ist die Ausbeute erheblich besser. Die Benutzung von Nitrilen zur Synthese von Cumarinen ist auch schon bekannt, denn Bargellini und Farli-Forti³⁾ haben anstelle der Acylessigester einige Acylacetonitrile ($\text{R.CO.CH}_2.\text{CN}$) mit Resorcin oder Phloroglucin zu Cumarinen kombiniert. Ferner hat B. N. Ghosh⁴⁾ Acylacetonitrile mit Phenolen zu Benzopyronen vereinigt und dabei Imine als Zwischenprodukte erhalten.

Der Vollständigkeit halber haben wir auch die Phenylpropionsäure mit dem Phloroglucin kombiniert, aber anstelle des schwer zugänglichen Nitrils den leicht darstellbaren Äthylester benutzt. Unter denselben Bedingungen wie der Benzoylessigester vereinigt er sich mit Phloroglucin zu 5.7-Dioxy-4-phenyl-cumarin.

5.7-Dioxy-4-phenyl-hydrocumarin (Strukturformel I).

Die Vereinigung des Zimtnitrils mit dem Phloroglucin wird schon durch Salzsäure allein bewirkt. Aber die Ausbeute ist besser bei gleichzeitiger Anwendung von Chlorzink.

5 g Nitril und 6.5 g (1.3 Mol.) trocknes Phloroglucin werden in 25 ccm trockenem Äther gelöst, nach Zusatz von 1.5 g gepulvertem, trockenem Zinkchlorid in einer Kältemischung gekühlt und ein langsamer Strom von trockenem Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Die Flüssigkeit färbt sich erst gelblich und scheidet meist schon nach 1 Stunde einen krystallinischen Niederschlag ab. Zuweilen kommt der Niederschlag erst nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur. Man läßt auf alle Fälle über Nacht geschützt

¹⁾ W. Königs, B. 23, 3145 [1890].

²⁾ B. 24, 2582 [1891]; 25, 957 [1892]. Vergl. auch Simonis und Fildeermann (die Cumarine, Berlin 1916), Entstehung von 4-Phenylhydrocumarinen aus β -Phenylhydracrylsäure und Phenolen.

³⁾ C. 1911, II, 1442. ⁴⁾ C. 1916, II, 93.

vor Feuchtigkeit stehen, saugt dann den Niederschlag ab und wäscht wiederholt mit Äther.

Diese schwachgelbe körnige Masse besteht zum Teil aus dem Hydrochlorid einer stickstoffhaltigen Base, für dessen Reinigung durch Krystallisation wir kein passendes Lösungsmittel gefunden haben, weshalb auch die Analyse unterblieb. Durch Wasser wird es sehr leicht in Chlorammonium und das Hydrocumarinderivat zerlegt.

Der gesamte abgepreßte und flüchtig getrocknete Niederschlag wurde deshalb mit 30 ccm Wasser auf dem Wasserbade etwa $\frac{3}{4}$ Stunden erhitzt, wobei nur teilweise Lösung erfolgte. Nach dem völligen Abkühlen auf 0° wurde abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Das Filtrat enthielt viel Chlorammonium. Das Rohprodukt wurde in 125 ccm heißem Äther gelöst, mit wenig Tierkohle gekocht, das Filtrat mit 75 ccm Benzol versetzt und langsam verdunstet. Dabei fiel das reine Produkt in farblosen, feinen Nadeln. Ausbeute etwa 9 g oder 90 % d. Th. berechnet auf Nitril.

0.1340 g Sbst. (im Vakuum-Exsiccator getr.): 0.3460 g CO₂, 0.0561 g H₂O. — 0.2514 g Sbst.: 0.6489 g CO₂, 0.1115 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₄ (256.10). Ber. C 70.28, H 4.72.
Gef. » 70.42, 70.39, » 4.68, 4.96.

Die Substanz schmilzt bei 211° (korrig.), löst sich sehr leicht in Aceton, Essigäther, auch leicht in Alkohol und warmem Äther, schwer in Chloroform, Benzol und Petroläther. In heißem Wasser ist sie ziemlich schwer, in kaltem sehr schwer löslich; leicht wird sie von kalten Alkalien aufgenommen und aus der nicht zu verdünnten Lösung durch Kohlensäure wieder gefällt. Ihre alkoholische Lösung gibt mit Eiseuchlorid keine charakteristische Färbung.

Diacetylverbindung. Übergießt man 2 g Substanz mit 8 g Essigsäureanhydrid und fügt 2 g geschmolzenes und gepulvertes Natriumacetat zu, so tritt beim Umschütteln mäßige Erwärmung und teilweise Lösung ein. Zur Vervollständigung der Reaktion erhitzt man noch 1 Stunde auf dem Wasserbad. Die nach dem Erkalten teilweise kristallinische Masse wird mit Eiswasser verrieben, wobei das anfangs ölig ausgeschiedene Produkt allmählich fest und kristallinisch wird. Ausbeute nach dem Absaugen, Waschen und Abpressen 2.6 g. Es wurde aus 40 ccm heißem Alkohol umkristallisiert.

0.1459 g Sbst. (im Vakuum-Exsiccator getr.): 0.3590 g CO₂, 0.0630 g H₂O.

C₁₉H₁₆O₆ (340.13). Ber. C 67.03, H 4.74.
Gef. » 67.11, » 4.83.

Es krystallisiert meist in farblosen Prismen, schmilzt bei 147—148° (korrig.), löst sich leicht in Chloroform, Aceton, heißem Essigäther und heißem Benzol, ziemlich leicht in Tetrachlorkohlenstoff, etwas schwerer in Äther und sehr schwer in Petroläther.

5.7-Dimethoxy-4-phenyl-hydrocumarin.

Es entsteht aus dem Dioxy-phenyl-hydrocumarin durch Behandlung mit Diazomethan. 6 g werden in 30 ccm trocknem Aceton ge-

löst, in Kältemischung gekühlt und mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan (aus 20 ccm Nitrosomethyl-urethan) versetzt. Wenn die Mischung über Nacht aufbewahrt wird, so bilden sich manchmal zentimeterlange, meist zentrisch angeordnete Nadeln. Der Rest der Dimethylverbindung bleibt beim Verdunsten des Äthers unter verminderterem Druck als farblose, krystallinische Masse. Das Ganze wurde aus 80 ccm heißem Alkohol umkrystallisiert, wobei lange Nadeln oder kurze, ziemlich dicke Prismen entstehen.

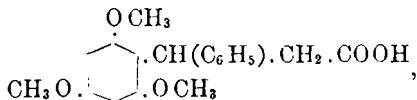
0.1560 g Sbst. (im Vakuum-Exsiccator getr.): 0.4110 g CO₂, 0.0812 g H₂O. — 0.1538 g Sbst.: 0.4060 g CO₂, 0.0793 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₄ (284.13). Ber. C 71.80, H 5.68.

Gef. * 71.85, 72.00. » 5.82, 5.77.

Schmp. 131—132° (korrig.). Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigäther, schwerer in Äther, sehr schwer in Petroläther und heißem Wasser. Die Lösung in verdünntem Alkohol reagiert neutral und gibt mit Eisenchlorid keine bemerkenswerte Färbung. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, ebenso in kalten Alkalien. Von heißem Alkali wird es langsam gelöst; viel rascher geht die Lösung vonstatten bei Zusatz von Alkohol. Dabei entsteht das in Wasser leicht lösliche Salz einer Säure, die sich nach dem Ansäuern ausäthern lässt. Sie reagiert stark sauer und wird schon beim Umkrystallisieren in das Lacton (Hydrocumarin) zurückverwandelt. Sie ist offenbar die dem Cumarin entsprechende 2-Oxy-4,6-dimethoxy-β-phenyl-hydrozimtsäure. Durch Diazomethan wird sie in ein alkaliunlösliches Öl verwandelt, aus dem durch Verseifung eine gut krystallisierende Säure entsteht, die wir als

2.4.6-Trimethoxy-β-phenyl-hydrozimtsäure,



betrachten.

Um diese zu bereiten, wurden 2 g Dimethoxy-phenyl-hydrocumarin in 25 ccm heißem Alkohol gelöst, mit 20 ccm *n*-Natronlauge versetzt und 15 Minuten gekocht, dann mit Wasser verdünnt, auf 0° abgekühlt, mit Schwefelsäure angeseuert, sofort ausgeäthert und die abgehobene ätherische Flüssigkeit in eine stark abgekühlte ätherische Lösung von Diazomethan eingetragen. Die Mischung blieb über Nacht stehen und wurde dann unter verminderterem Druck verdampft. Der dickflüssige Rückstand ist wahrscheinlich der Methyl-ester der Trimethoxyphenyl-hydrozimtsäure. 2 g davon wurden in 10 ccm Alkohol gelöst, mit 2 ccm 10-*n*-Natronlauge versetzt, kurze Zeit gekocht und dann der Alkohol verdampft. Der krystallinische Rückstand war das Natriumsalz der Säure, das durch seine geringe Löslichkeit in kalter, verdünnt-

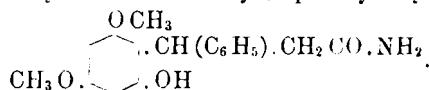
ter Natronlauge ausgezeichnet ist und aus der heißen Lösung rasch in silberglänzenden, feinen Blättchen krystallisiert. Ähnlich verhält sich das Kaliumsalz. Die aus dem Natriumsalz freigemachte Säure krystallisiert aus der nicht zu verdünnten ätherischen Lösung in ziemlich großen, dicken Säulen oder Tafeln. Ausbeute 1.2 g oder 54 % der Theorie. Durch nochmalige Krystallisation aus Äther wird die Säure ganz farblos erhalten. Die Reinigung kann aber auch von vornherein durch das Natriumsalz geschehen.

0.1459 g Sbst. (im Vakuum-Exsiccator getr.): 0.3647 g CO₂, 0.0851 g H₂O.

C₁₈H₂₀O₅ (316.16). Ber. C 68.32, H 6.38.
Gef. » 68.17, » 6.53.

Schmp. 156—157° (korr.). Die Säure ist selbst in heißen Wasser schwer löslich, wird aber leicht von Alkalien oder Alkalicarbonat aufgenommen. Besonderswert ist die geringe Löslichkeit der Alkalosalze in überschüssiger kalter Lauge. Die Säure löst sich sehr leicht in Aceton, Chloroform, heißem Alkohol und heißem Benzol, recht schwer in Petroläther. In heißem Äther sind namentlich die großen Krystalle ziemlich schwer löslich.

Amid der 2-Oxy-4,6-dimethoxy-β-phenyl-hydrozimtsäure,



Die Umwandlung des Hydrocumarins in Amid geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, wenn man in die alkoholische Lösung Ammoniakgas einleitet. Aber die Reaktion erfolgt recht langsam, und das Produkt ist leicht durch unverändertes Hydrocumarin verunreinigt. Diese Gefahr wird vermieden, wenn die Umwandlung in methylalkoholischer Lösung bei höherer Temperatur bewerkstelligt wird.

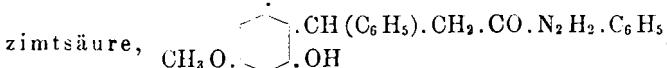
Zu dem Zweck haben wir 1 g feingepulvertes Dimethoxy-phenyl-hydrocumarin mit 15 ccm Methylalkohol übergossen und in einer Kältemischung mit Ammoniakgas gesättigt, wobei klare Lösung eintrat. Die Flüssigkeit wurde jetzt im geschlossenen Rohr 4 Stunden auf 50—60° erhitzt, wobei sie sich rot färbte. Als dann das Ammoniak und der größere Teil des Methylalkohols verdampft wurde, fiel das gebildete Amid als farbloses Pulver ans. Ausbeute 1 g oder 94 % der Theorie. Das Amid ist in fast allen Solventien schwer löslich. Zur völligen Reinigung wurde es in 15 ccm heißem Aceton unter Zusatz von wenig wäßrigem Ammoniak gelöst und diese Flüssigkeit sofort in etwa 60 ccm kaltes Wasser gegossen. Beim Stehen fiel das Amid zum allergrößten Teil wieder krystallinisch und farblos aus.

0.1493 g Sbst. (im Vakuum-Exsiccator getr.): 0.3708 g CO₂, 0.0856 g H₂O.
— 0.1606 g Sbst.: 6.75 ccm N (über 33-proz. KOH) (15°, 747 mm).

C₁₇H₁₉O₄N (301.16). Ber. C 67.74, H 6.36, N 4.65.
Gef. » 67.73, » 6.42, » 4.84.

Das Amid schmilzt bei 185—186° unter starker Gasentwicklung. Wie erwähnt ist es in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln recht schwer löslich, ebenso in Wasser. Dagegen wird es von heißen Alkalien leicht unter Zersetzung aufgenommen.

Phenylhydrazid der 2-Oxy-4,6-dimethoxy- β -phenyl-hydro-



Wird 1 g Dimethoxy-phenylhydrocumarin mit 2.5 g Phenylhydrazin im Wasserbad erhitzt, so löst es sich rasch, und nach 2 Stunden ist die Umwandlung vollständig. Man löst nun in 25 ccm Äther und läßt am besten nach Einimpfung eines Krystals bei 0° stehen. Dabei fällt das Phenylhydrazid als farblose krystallinische Masse aus. Ausbeute 1.15 g oder 83% der Theorie. Es wurde aus heißem Essigäther und für die Analyse nochmals aus heißem verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0.1394 g Sbst. (im Hochvakuum bei 80° getr.): 0.3602 g CO₂, 0.0793 g H₂O. — 0.1276 g Sbst.: 0.3294 g CO₂, 0.0711 g H₂O. — 0.1495 g Sbst.: 9.1 ccm N (über 33-proz. KOH) (18°, 752 mm).

C₂₃H₂₄O₄N₂ (392.21). Ber. C 70.37, H 6.17, N 7.14.
Gef. » 70.47, 70.41, » 6.37, 6.24, » 6.97.

Schmp. 171—172° (korr.). Das Hydrazid löst sich leicht in warmem Aceton und Alkohol, ziemlich schwer in heißem Benzol, sehr schwer in heißem Wasser, Chloroform, Äther und Petroläther. Es krystallisiert aus heißem verdünntem Alkohol in langen Prismen. Seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure gibt mit Eisenchlorid die bekannte tiefrot-violette Färbung der Phenylhydrazide.

Die Bildung des Phenylhydrazids entspricht der von R. Pschorr und H. Einbeck¹⁾ beobachteten Entstehung von Melilotsäurehydrazid aus Hydrocumarin und Hydrazin.

Bildung des 5,7-Dioxy-4-phenyl-dihydrocumarins aus dem entsprechenden Cumarin.

Die Reduktion des von v. Kostanecki und Weber²⁾ beschriebenen 5,7-Dioxy-4-phenyl cumarins gelingt leicht mit Natriumamalgam. Eine Lösung von 2 g der Substanz in 16 ccm *n*-Natronlauge, die gelb gefärbt war, wurde allmählich mit 2 1/2-prozentigem Natriumamalgam versetzt, stark geschüttelt und anfangs, als Erwärmung sich bemerkbar machte, gekühlt. Als 14 g Amalgam verbraucht waren, war die Flüssigkeit auch vollständig farblos. Es wurde aber noch ein Überschuß von Amalgam (30 g) zugegeben und etwa 1/2 Stunde weiter

¹⁾ B. 38, 2069 [1905]. ²⁾ B. 26, 2906 [1893].

geschüttelt. Als die nun filtrierte Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt wurde, blieb sie anfangs klar, aber beim Erhitzen trübe sie sich, und das anfangs ausfallende Öl begann schnell zu krystallisieren. Die Erscheinung hängt offenbar zusammen mit der Umwandlung der freien Trioxy-phenyl-hydrozimtsäure in das Hydrocumarin. Um sie vollständig zu machen, wurde 5 Minuten bis zum Sieden erhitzt, dann abgekühlt und die Krystallmasse abgesaugt. Ausbeute 1.7 g oder 85% der Theorie. Zur völligen Reinigung genügt einmalige Krystallisation aus verdünnter Essigsäure.

0.1552 g Sbst. (im Vakuum-Exsiccator getr.): 0.3987 g CO₂, 0.0685 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₄ (256.10). Ber. C 70.28, H 4.72.

Gef. » 70.06, » 4.94.

Wir haben das Präparat sorgfältig verglichen mit der aus Zimtnitril erhaltenen Substanz und in Bezug auf Löslichkeit, Schmelzpunkt (Mischschmelzpunkt), Form der Krystalle keinen Unterschied gefunden. Wir haben ferner daraus in der zuvor beschriebenen Weise die Diacetylverbindung hergestellt und auch hier dieselbe Übereinstimmung in Zusammensetzung (Gef. C 67.18, H 4.89), Schmelzpunkt und Löslichkeit gefunden.

5.7-Dioxy-4-p-oxyphenyl-dihydrocumarin (Strukturformel III).

1.7 g p-Cumarsäurenitril und 1.5 g trocknes Phloroglucin wurden in 15 ccm trockenem Äther gelöst, 0.4 g gepulvertes Chlorzink zugesetzt und nach Abkühlung in einer Kältemischung trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach etwa 1/2 Stunde begann die Abscheidung einer amorphen zähen Masse, die allmählich körnig wurde. Nach 1 1/2 Stunden war schon ein dicker orangegelber Niederschlag entstanden. Das Gemisch blieb unter zeitweisen Durchröhren 20 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur, dann wurde der Äther abgegossen und die teilweise körnige, teilweise zähflüssige Masse mit Äther gewaschen, abgesaugt und im Exsiccator getrocknet.

Dieses Rohprodukt ist ein Gemisch. Es löst sich aber zum größeren Teil beim Schütteln mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, und das Filtrat gibt dann beim Erhitzen auf dem Wasserbad eine starke Krystallisation des Dihydrocumarins. Diese Beobachtung deutet darauf hin, daß in dem Rohprodukt eine erhebliche Menge eines Hydrochlorids, wahrscheinlich von einem Imidoäther, vorhanden ist. Zur Darstellung des Dihydrocumarins ist seine Isolierung aber nicht nötig. Wir haben vielmehr das Rohprodukt mit etwa 15 ccm Wasser auf dem Wasserbad erwärmt, wobei zuerst ein großer Teil sich löst, während Öl zurückbleibt und dann bald nachher eine starke Krystallisation beginnt. Schließlich wurde abgekühlt, die Masse filtriert und im Exsiccator getrocknet. Ausbeute 1.9 g. Durch Umkrystallisieren aus heißem, sehr verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle erhielten wir 1 g farbloses reines Präparat.

0.1098 g Sbst. (im Vakuum-Exsiccator getr.): 0.2656 g CO₂, 0.0457 g H₂O. — 0.1387 g Sbst.: 0.3364 g CO₂, 0.0561 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₅ (272.1). Ber. C 66.15, H 4.45.

Gef. » 65.97, 66.15, » 4.66, 4.53.

Die Substanz hat keinen richtigen Schmelzpunkt. Beim raschen Erhitzen im Capillarrohr färbt sie sich von etwa 260° an und schmilzt gegen 270° zu einer dunklen Flüssigkeit. Sie löst sich in heißem Wasser ziemlich schwer und krystallisiert daraus leicht, meist in sehr feinen Nadeln. Sie löst sich leicht in heißem Alkohol, Essigäther und Aceton, dagegen recht schwer in Benzol, Äther und Petroläther. Von verdünnten kalten Alkalien wird sie leicht aufgenommen und daraus, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, durch Kohlensäure gefällt. Die rasch abgekühlte wäßrige Lösung gibt mit Bromwasser sofort einen farblosen Niederschlag, der aus Äther leicht krystallisiert.

Die Substanz hat den gleichen Schmelzpunkt und die gleiche Zusammensetzung wie das von O. Hesse¹⁾ beschriebene Protophydrydron, das aber einer ganz anderen Gruppe anzugehören scheint.

Bildung von 5.7-Dioxy-4-phenyl-cumarin aus Phloroglucin und Phenylpropionsäure-ester.

3 g Phenylpropionsäure-äthylester werden mit 2.4 g trocknem Phloroglucin, 1.5 g trocknem gepulverten Chlorzink und 7 ccm Eisessig kurz aufgekocht, bis Lösung eingetreten ist und dann im Wasserbad auf 100° erhitzt.

Wenn hierbei starke Abscheidung eintritt, löst man wieder durch kurzes Aufkochen. Zum Schluß ist die Flüssigkeit hell rotbraun gefärbt. Sie wird mit Wasser versetzt, wobei ein Öl ausfällt, das beim Kochen des Gemisches und Abkühlen völlig krystallinisch erstarrt. Die Ausbeute betrug nach 4-stündigem Erhitzen 1.4 g, nach 8 Stunden 2.4 und nach 15 Stunden 3 g. Das ziemlich stark gefärbte Rohprodukt wird in etwa 12 Tln. Wasser mit Alkali gelöst, 15 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt, dann auf 0° abgekühlt und vorsichtig angesäuert. Wird die vom ausgeschiedenen dunkelroten Harz sofort abfiltrierte Lösung erhitzt, so fällt bald das zurückgehildete Cumarin als hellgelbe Krystallmasse aus. Ausbeute etwa 80% des Rohprodukts. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle erhält man lange, farblose Nadeln.

0.1016 g Sbst. (im Vakuum-Exsiccator getr.): 0.2633 g CO₂, 0.0365 g H₂O.

C₁₅H₁₀O₄ (254.08). Ber. C 70.84, H 3.97.

Gef. » 70.68, » 4.02.

¹⁾ A. 284, 188 [1895].

Wir haben das Präparat verglichen mit dem Produkt, das aus Benzoyl-essigester dargestellt war, und keinen Unterschied gefunden. Den Schmelzpunkt fanden wir ebenso wie die Entdecker bei 234—235° (korrig. 238—239°). Die Kondensation des Benzoyl-essigesters mit dem Phloroglucin, die von Kostanecki und Weber etwas zu knapp beschrieben wurde, geht unter obigen Bedingungen fast in der gleichen Weise vorstatten. Die Ausbeute an Rohprodukt war etwas größer. Aber dieser Vorteil geht wieder verloren durch die stärkere Verunreinigung.

Angesichts dieser Ähnlichkeit der Wirkung lag der Gedanke nahe, daß der Phenylpropionsäure-ester bei dem Vorgang zuerst in Benzoyl-essigester verwandelt wird, wie das durch konzentrierte Schwefelsäure so leicht geschieht. Wir haben deshalb Phenylpropionsäure-ester mit Chlorzink und Eisessig ohne Phloroglucin 4 Stunden auf 100° erhitzt, konnten aber in dem der Menge nach fast völlig wiedergewonnenen Öl den Benzoylessigester nicht sicher nachweisen, obwohl seine Isolierung wegen der Löslichkeit in kaltem verdünntem Alkali leicht sein müßte. Jedenfalls war bei weitem der größte Teil des Phenylpropioesters unverändert geblieben.

Wir ziehen daraus den Schluß, daß der Phenylpropiolester direkt mit dem Phloroglucin reagiert, und daß damit eine weitere Bildungsweise solcher Cumarine aus Phloroglucin gegeben ist. Ob das Verfahren auch auf andere Phenole anzuwenden ist, haben wir nicht geprüft.

**102. Adolf Kaufmann: Zur Kenntnis der China-Alkaloide.
(Herrn Paul Rabe zur Antwort.)**

(Eingegangen am 29. März 1917.)

In einer der letzten Nummern der Berichte¹⁾ wirft mir Hr. Paul Rabe vor, daß ich die China-Alkaloide experimentell bearbeite und dadurch Kollisionen mit ihm herbeiführe. Er verspricht, mein »ganz ungewöhnliches Vorgehen« demnächst näher zu beleuchten.

Die versprochene »Beleuchtung« ist bis heute nicht erschienen. Dagegen hat Paul Rabe, gemeinsam mit R. Pasternack und K. Kindler²⁾ eine getreue Kopie meiner früheren Arbeiten zur Herstellung chinin-ähnlicher Basen bekanntgegeben. Zur Kennzeichnung dieser Abhandlung brauche ich nur festzustellen:

¹⁾ B. 49, 2754 [1916]. Fußnote. ²⁾ B. 50, 144 u. ff. [1917].