©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über eine neue Synthese von Cumarinderivaten

(II. Mitteilung)

Von

Richard Weiß und Adalbert Kratz

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

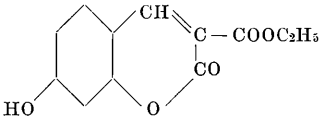
(Vorgelegt in der Sitzung am 28. Februar 1929)

Vor kurzer Zeit berichteten Weiß und Merksammer[1], daß 1, 3-Dioxybenzole, in denen eine *o-p*-Stellung zu den Hydroxylgruppen durch ein Wasserstoffatom besetzt ist, mit Äthoxymethylen-acetessigester in Gegenwart von Natriumäthylat unter Bildung von 3-Aceto-7-oxycumarinen reagieren.

Die im folgenden an erster Stelle beschriebenen Versuche wurden zur Erweiterung unserer Kenntnisse über den Anwendungsbereich der Reaktion ausgeführt.

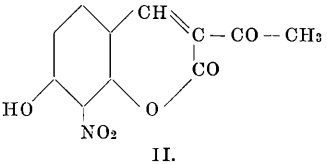
So konnten wir vor allem feststellen, daß der Äthoxymethylen-malonsäureester die gleiche Reaktionsfähigkeit dem Resorcin und seinen Derivaten gegenüber zeigt wie der Äthoxymethylen-acetessigester.

Aus Resorcin erhielten wir den schon bekannten Umbelliferon-3-carbonsäureäthylester (I) vom Schmp. 165—170°



I.

Aus 2-Nitroresorcin und Äthoxymethylen-acetessigester entstand das braune, bei 230—231° unter Zersetzung schmelzende 3-Aceto-7-oxy-8-nitrocumarin (II)

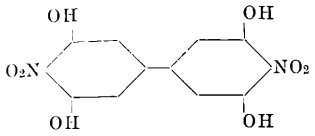


II.

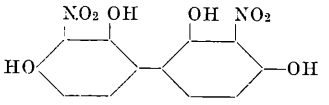
Bei der Einwirkung von Äthoxymethylen-malonsäureester auf 2-Nitroresorcin bildete sich jedoch unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen eine orangerote Verbindung, die bei 270° noch nicht geschmolzen war. Die Elementaranalyse zeigte, daß ein

[1] R. Weiß und E. Merksammer, diese Zeitschr. *137*, 591–598.

Diphenylderivat vorlag, dem offenbar nur eine der beiden Formeln zukommen kann.

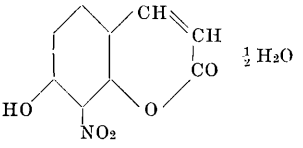


III a.



III b.

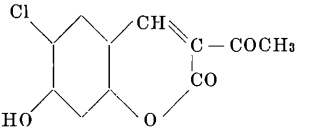
Aus der alkoholischen Mutterlauge der Natriumverbindung dieses Oxydationsproduktes konnte noch eine bei 228° schmelzende hellgelbe Verbindung gewonnen werden, deren Zusammensetzung das Vorhandensein eines 7-Oxy-8-nitrocumarins (IV) erwies, das ½ Mol Kristallwasser enthielt.



IV.

Artur Clayton[2] erhielt durch Nitrieren von Umbelliferon ein Mononitroderivat dieses Körpers und nimmt aus Analogiegründen an, daß die Nitrogruppe in die 8-Stellung eingetreten sei. Da er angibt, daß sein Produkt bei 245° unter Zersetzung schmilzt, während das unsere sich schon bei 228° verflüssigt, besteht die Möglichkeit, daß die Verbindungen nicht identisch sind und bei der Behandlung des Umbelliferons mit Salpetersäure die Nitrogruppe in eine andere als die 8-Stellung eingetreten ist.

4-Chlorresorcin und Äthoxymethylen-acetessigester ergaben in Gegenwart von Natriumäthylat ein Aceto-chlor-oxycumarin vom Schmp. 241—242°, dem offenbar die folgende Struktur zuerkannt werden muß:



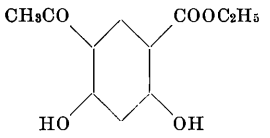
V.

Es wurde noch durch die Darstellung eines *p*-Toluolsulfoderivates $C_{18}H_{13}O_6SCl$ (VI), das bei 160—161° schmilzt, charakterisiert.

Diese Untersuchungen verdankten ihre Anregung einer Beobachtung, über die Liebermann und Lindenbaum[3] berichteten. Diese Forscher erhielten aus Resacetophenon-*o*-carbonsäureäthylester

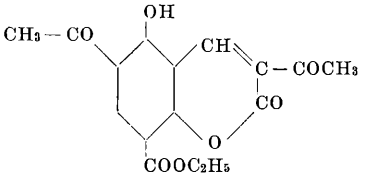
[2] A. Clayton, Soc. *97*, 1396, 1401, 1408. C. 1910, II, 801.
[3] Liebermann und Lindenbaum, B. *42*, 1392.

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

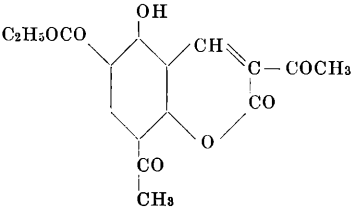


VI.

und Äthoxymethylen-acetessigester ein Reaktionsprodukt der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O_7$. Falls dieser Körper auch der Verbindungsreihe der Cumarine angehören sollte, so müßte in ihm der heterozyklische Ring zwischen den beiden Hydroxylgruppen mit seiner Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung am Benzolkern haften, wobei nur eine der beiden folgenden Formeln



VII a.

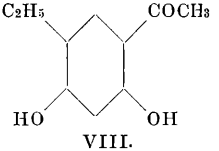


VII b.

seiner Konstitution entsprechen könnte.

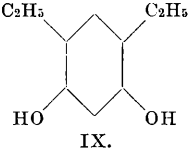
Es war also zu vermuten, daß in den Fällen, wo an keine der beiden *o-p*-Stellungen des Resorcinderivates ein Wasserstoffatom gebunden ist, bei dieser Reaktion 5-Oxycumarine entstehen.

Um das Zutreffen dieser Annahme einwandfrei prüfen zu können, suchten wir das bisher noch nicht bekannte 4, 6-Diäthylresorcin darzustellen, um es der zu erprobenden Kondensation zu unterwerfen. Wir gingen vom 4-Äthylresorcin aus, das durch Erhitzen mit Eisessig und Chlorzink das bei 115° schmelzende Äthylresacetophenon (VIII) ergab.



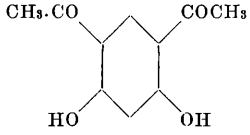
VIII.

Durch Reduktion mit amalgamiertem Zink konnte dieses Produkt in das gewünschte Diäthylresorcin (IX) verwandelt werden. Es schmilzt von 65—71°.



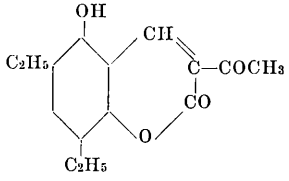
IX.

Die Stellung der in das Molekül neu eingetretenen Seitenkette folgte aus der Tatsache, daß die Reduktion des Resodiacetophenons



für das Eijkmann[4] den Konstitutionsbeweis erbracht hatte, ein Diäthylresorcin lieferte, das die gleichen Eigenschaften aufwies wie das, welches wir aus dem Äthylresorcin erhalten hatten.

Mit Äthoxymethylen-acetessigester in Gegenwart von Natriumäthylat reagierte es unter Bildung einer Verbindung der Zusammensetzung $C_{15}H_{16}O_4$, deren braungelbe Blättchen bei 192° schmolzen. Ihre Konstitution kann nur der folgenden Formel entsprechen.

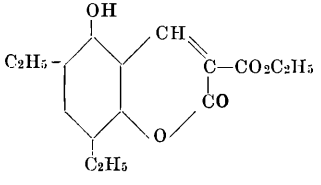


X.

Mit *p*-Toluolsulfochlorid entstand der Ester $C_{22}H_{22}O_6S$ (XI) vom Schmp. 99°, wodurch die Gegenwart einer Hydroxylgruppe im Kondensationsprodukt erwiesen war.

Hydrazinhydrat wirkt auf die Verbindung unter Zerlegung des heterozyklischen Ringes ein, wobei ein Produkt $C_{22}H_{14}O_4N_2$ (XII) vom Schmp. 214° entstand, das wohl nur mit dem Azin des noch nicht bekannten 2, 6-Dioxy-3, 5-diäthylbenzaldehyds identisch sein kann.

Äthoxymethylen-malonsäureester und Diäthylresorcin in der gleichen Weise behandelt, ergaben eine Verbindung $C_{16}H_{18}O_5$ vom Schmp. 156°, in welcher nur der 5-Oxy-6, 8-diäthyl-cumarin-3-carbonsäureester (XIII) vorliegen kann.



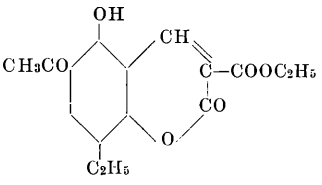
XIII.

[4] Eijkmann, C. 1905, I, 816.

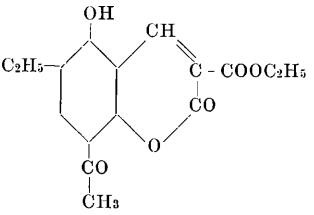
©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Aus dem Reaktionsgemenge konnte noch die aus dem Ester durch Verseifung entstandene freie Säure $C_{14}H_{14}O_5$ (XIV) isoliert werden, die bei 212° schmolz.

Das Äthylresacetophenon (VIII) reagierte ebenfalls mit Äthoxymethylen-malonsäureester in Gegenwart des gleichen Kondensationsmittels. Über die Struktur des so erhaltenen Produktes $C_{16}H_{16}O_6$ vom Schmelzpunkt 180—185° kann keine endgültige Entscheidung getroffen werden. Es bleibt jedoch nur die Wahl zwischen den beiden Formeln XVa und XVb



XVa.

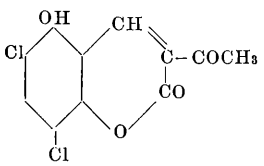


XVb.

Durch Verseifung dieses Esters mit Kalilauge entstand unter gleichzeitiger Abspaltung der Carboxylgruppe das 5-Oxy-äthyl-aceto-cumarin (XVI) vom Schmp. 180°, für dessen Konstitution die gleiche Unbestimmtheit besteht wie für die des unverseiften Esters.

Ein weiteres bequem zugängliches Material für die Erprobung der Allgemeinheit der Reaktion schien das 4, 6-Dichlorresorcin zu sein. Bei zwei Versuchen, dasselbe nach den Angaben der Literatur darzustellen, erhielten wir ein Produkt von unscharfem Schmelzpunkte und die Chlorbestimmung überzeugte uns davon, daß ein Gemenge des Monochlor- und Dichlorresorcins vorlag. Zu einem einheitlichen Material gelangten wir erst, nachdem das nach der Literaturangabe erhaltene Gemenge einer weiteren Chlorierung mit Sulfurylchlorid unterworfen wurde. Die so erhaltenen farblosen Kristalle schmolzen bei 108—109°.

Der Äthoxymethylen-acetessigester wirkte auf dasselbe in der erwarteten Weise ein. Es entstand eine hellgelbe Verbindung, die von 235—236° unter Zersetzung schmolz. Das Ergebnis der Analyse stimmte mit den für die Formel $C_{11}H_6O_4Cl_2$ berechneten Werten überein. Somit konnte nur das 3-Aceto-5-oxy-6, 8-dichlorcumarin (XVII) vorliegen.



XVII.

Der phenolische Charakter dieses Körpers konnte durch die Darstellung eines *p*-Toluolsulfosäureesters $C_{18}H_{12}O_6SCl_2$ (XVIII) vom Schmp. 150—151° erhärtet werden.

Versuchsteil.

Umbelliferon-3-carbonsäureäthylester (I).

Eine aus 30 cm^3 absolutem Äthylalkohol und 0·67 *g* Natrium bereitete Lösung von Natriumäthylat wurde nach dem Erkalten mit 3·2 *g* Resorcin und 6·2 *g* Äthoxymethylen-malonsäureester versetzt, wobei sogleich Fällung eintrat. Zur Vervollständigung der Reaktion erhitzten wir noch 20 Minuten auf dem Wasserbade und saugten hierauf vom wieder erkalteten Gemenge den Niederschlag ab. Dieser schied, in viel Wasser gelöst, auf Zusatz von Salzsäure das Reaktionsprodukt ab. Aus verdünntem und reinem Alkohol umgelöst, schmolzen die gelben Kristalle von 165—170°.

0·1567 *g* Substanz gaben 0·3281 *g* CO_2 und 0·0645 *g* H_2O.

Ber. für $C_{12}H_{10}O_5.H_2O$: 4·80 H, 57·12% C.
Gef.: 4·61 H, 57·10% C.

3-Aceto-7-oxy-8-nitrocumarin (II).

Zu einer Auflösung von 1·33 *g* Natrium in absolutem Alkohol fügten wir 9 *g* 2-Nitroresorcin und 10·8 *g* Äthoxymethylen-acetessigester und erhitzten 20 Minuten auf dem Wasserbade. Es schied sich wieder ein fester Körper ab, der wie im vorhergehenden Falle verarbeitet wurde. Das so erhaltene Produkt ergab, aus Eisessig umgelöst, gelbbraune Kristalle, die unter Zersetzung von 230—231° schmolzen. Ausbeute 5·1 *g*.

0·1696 *g* Substanz gaben 0·3291 *g* CO_2 und 0·0449 *g* H_2O
0·2085 *g* 10·1 cm^3 N bei 16° und 737 *mm* Hg.

Ber. für $C_{11}H_7O_6N$: 53·00 C, 2·83 H, 5·62% N.
Gef.: 52·92 C, 2·96 H, 5·55% N.

Tetraoxy-dinitro-diphenyl (III).

Bei der analogen Einwirkung von 8 *g* Äthoxymethylen-malonsäureester auf 5·72 *g* 2-Nitroresorcin in Gegenwart einer aus 0·88 *g* Natrium bereiteten Natriumäthylatlösung schied sich ein festes Natriumsalz ab. Aus der wässerigen Lösung desselben erhielten wir durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure eine orangerote Verbindung, die sich bei 270° dunkel färbte, ohne daß bei weiterem Erhitzen ein scharfer Schmelzpunkt beobachtet werden konnte.

5·021 *mg* Substanz gaben 1·328 *mg* H_2O und 8·695 *mg* CO_2
5·693 *mg* 0·475 cm^3 N bei 18° und 747 *mm* Hg.

Ber. für $C_{12}H_8O_8N_2$: 46·74 C, 2·62 H, 9·10% N.
Gef.: 47·23 C, 2·96 H, 9·62% N.

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

7-Oxy-8-nitrocumarin (IV).

Das alkoholische Filtrat des Natriumsalzes der obigen Verbindung gab nach dem Eindampfen und Verdünnen mit Wasser durch Ansäuern eine feste Fällung, die, aus Eisessig umgelöst, hellgelbe Kristalle vom Schmp. 228° lieferte.

4·862 *mg* Substanz gaben 1·405 *mg* H_2O und 9·002 *mg* CO_2
6·257 *mg* 0·329 *cm*³ N bei 21° und 747 *mm* Hg.

Ber. für $C_9H_5O_5N.{}^1/_2H_2O$: 49·99 C, 2·80 H, 6·48% N.
Gef.: 50·50 C, 3·23 H, 6·00% N.

3-Aceto-6-chlor-7-oxycumarin (V).

7·5 *g* Chlorresorcin, mit äquimolekularen Mengen Äthoxymethylen-acetessigester und Natriumäthylat zusammengebracht, wirkten unter Bildung eines Niederschlages aufeinander ein. Dieser ergab nach der oben beschriebenen Aufarbeitung aus Eisessig braune Kristalle vom Schmp. 241—242°. Mit Wasser geschüttelt, erteilt die Verbindung dem Lösungsmittel eine blauviolette Fluoreszenz. Ausbeute fast quantitativ.

0·1640 *g* Substanz gaben 0·3314 *g* CO_2 und 0·0386 *g* H_2O
0·2119 *g* 0·1260 *g* AgCl.

Ber. für $C_{11}H_7O_4Cl$: 55·34 C, 2·96 H, 14·87% Cl.
Gef.: 55·11 C, 2·63 H, 14·71% Cl.

3-Aceto-6-chlor-7-oxysulfotoluol-cumarin (VI).

Eine Lösung von 1·7 *g* des 3-Aceto-6-chlor-7-oxycumarins in Pyridin versetzten wir unter Umrühren mit 1·36 *g* *p*-Toluolsulfochlorid. Nach mehrstündigem Stehen wurde mit Wasser verdünnt, wobei sich ein kristallisierter Körper abschied, den wir zur Reinigung mit Natronlauge extrahierten und hierauf aus Alkohol umlösten. Ausbeute fast quantitativ. Schmp. 160—161°. Beim Schütteln mit Wasser verleiht die Verbindung demselben grüne Fluoreszenz.

0·1539 *g* Substanz gaben 0·3126 *g* CO_2 und 0·0442 *g* H_2O
0·2262 *g* 0·1336 *g* $BaSO_4$.

Ber. für $C_{18}H_{13}O_6ClS$: 55·01 C, 3·34% H, 8·17% S.
Gef.: 55·40 C, 3·21 H, 8·11% S.

Äthylresacetophenon (VIII).

Eine Auflösung von 4·5 *g* Chlorzink in 4·5 *g* Eisessig versetzten wir mit 3 *g* Äthylresorcin und erhitzten die Mischung auf dem Sandbade zum Sieden, wobei darauf geachtet wurde, daß die Temperatur sich nicht über 140° erhöhte. Nach dem Erkalten schied die Lösung auf Zusatz von Wasser Kristalle ab, die durch Waschen mit verdünnter Salzsäure gereinigt wurden. Aus verdünnter Salzsäure umgelöst, bildet die Verbindung gelbliche Kristalle vom Schmp. 115°. Die Verbindung kann auch aus Ligroin

oder Benzol umkristallisiert werden, während sie in Eisessig und Alkohol leicht löslich ist. Ausbeute an analysenreiner Substanz 3 *g*.

0·1463 *g* Substanz gaben 0·3547 *g* CO_2 und 0·0910 *g* H_2O.
Ber. für $C_{10}H_{12}O_3$: 66·63 C, 6·72% H.
Gef.: 66·12 C, 6·96% H.

4,6-Diäthylresorcin (IX).

5 *g* Äthylresacetophenon wurden mit 20 *g* amalgamiertem Zink und 60 cm^3 Salzsäure (1 : 2) vier Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei häufig kleine Mengen Salzsäure hinzugefügt wurden. Dem erkalteten und mit Natriumchlorid gesättigten Gemenge entzog Äther die organische Substanz. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende Körper erstarrte kristallinisch und wurde aus Ligroin in Blättchen vom Schmp. 65—71° erhalten. Rohausbeute 3·8 *g*. Die Verbindung löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Eisessig.

0·1579 *g* Substanz gaben 0·4171 *g* CO_2 und 0·1241 *g* H_2O.
Ber. für $C_{10}H_{14}O_2$: 72·24 C, 8·50% H.
Gef.: 72·04 C, 8·90% H.

5 *g* des bei 182° schmelzenden Resodiacetophenons reduzierten wir mit 40 *g* amalgamiertem Zink und 120 cm^3 Salzsäure in der oben beschriebenen Weise. Die so erhaltene Verbindung schmolz, aus Ligroin umkristallisiert, von 65—71° und gab, mit dem aus Äthylresacetophenon erhaltenen Produkt vermischt, keine Schmelzpunkterniedrigung. Ausbeute 3·5 *g*.

3-Aceto-5-oxy-6,8-diäthylcumarin (X).

Zu einer Auflösung von 0·58 *g* Natrium in absolutem Äthylalkohol fügten wir 4·2 *g* Diäthylresorcin und 4·7 *g* Äthoxymethylen-acetessigester und erwärmten das Gemenge eine Stunde auf dem Wasserbade. Hierauf wurde der größte Teil des Alkohols abdestilliert, der Rückstand mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Der so gefällte Niederschlag ließ sich durch Umlösen aus Eisessig reinigen; die braungelben Blättchen schmolzen bei 192°. Ausbeute an analysenreiner Substanz 4·3 *g*.

0·1670 *g* Substanz gaben 0·4225 *g* CO_2 und 0·0941 *g* H_2O.
Ber. für $C_{15}H_{16}O_4$: 69·20 C, 6·20% H.
Gef.: 69·00 C, 6·31% H.

3-Aceto-5-oxysulfotoluol 6,8-diäthylcumarin (XI).

Die Einwirkung des *p*-Toluolsulfochlorids wurde analog dem früheren Falle vorgenommen. Aus Alkohol gereinigt, bildet das Reaktionsprodukt grauweiße Kristalle vom Schmp. 99°.

0·1347 *g* Substanz gaben 0·3154 *g* CO_2 und 0·0646 *g* H_2O.
0·2045 *g* 0·1158 *g* $BaSO_4$.

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Ber. für $C_{22}H_{22}O_6S$: 63·73 C, 5·35 H, 7·74% S.
Gef.: 63·86 C, 5·37 H, 7·78% S.

2,6-Dioxy-3,5-diäthyl-benzalazin (XII).

0·5 *g* der Verbindung X lösten sich in Hydrazinhydrat unter beträchtlicher Erwärmung auf. Der durch Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbade erhaltene Rückstand ergab beim Umlösen aus Eisessig hellgelbe Kristalle vom Schmp. 214°.

4·701 *mg* Substanz gaben 3·010 *mg* H_2O und 11·829 *mg* CO_2
5·084 *mg* „ 0·362 cm^3 N bei 21° und 742 *mm* Hg.
Ber. für $C_{22}H_{28}O_4N_2$: 68·71 C, 7·34 H, 7·29% N.
Gef.: 68·63 C, 7·17 H, 8·07% N.

5-Oxy-6,8-diäthylcumarin-3 carbonsäureester (XIII).

Ein Gemenge, das aus 0·76 *g* Natrium, gelöst in absolutem Alkohol, 7·15 *g* Äthoxymethylen-malonsäureester und 5·5 *g* Diäthylresorcin bereitet wurde, färbte sich dunkelrot und schied nach halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade einen Niederschlag ab. Nach dem Absaugen desselben und Lösen in Wasser fiel auf Zusatz von Salzsäure ein fester Körper aus, der, aus Eisessig umgelöst, hellgelbe, bei 156° schmelzende mikroskopische Säulen ergab.

0·1661 *g* Substanz gaben 0·4026 *g* CO_2 und 0·0956 *g* H_2O.
Ber. für $C_{16}H_{18}O_5$: 66·18 C, 6·25% H.
Gef.: 66·10 C, 6·44% H.

5-Oxy-6,8-diäthyl-cumarin-3-carbonsäure (XIV).

Aus der vorerwähnten alkoholischen Lösung ließ sich nach dem Eindampfen und Versetzen mit Wasser durch verdünnte Salzsäure eine hellgelbe Verbindung fällen. Mittels Eisessigs gereinigt, schmolz sie bei 212°.

0·1663 *g* Substanz gaben 0·3906 *g* CO_2 und 0·0792 *g* H_2O.
Ber. für $C_{14}H_{14}O_5$: 64·09 C, 5·38% H.
Gef.: 64·06 C, 5·33% H.

5 Oxy-6-aceto-8-äthylcumarin-3-carbonsäureester (XV)
oder
5 Oxy-8-aceto-6-äthylcumarin-3-carbonsäure ester.

4·3 *g* Äthylresacetophenon wurden mit 5·16 *g* Äthoxymethylenmalonsäureester und mit einer aus 0·55 *g* Natrium bereiteten Lösung von Natriumäthylat in der üblichen Weise zur Reaktion gebracht. Die weitere Aufarbeitung des Reaktionsgemenges geschah nach dem gleichen Vorgang, der zur Isolierung der Ver-

bindung X führte. Der so enthaltene hellgelbe Körper schmolz, aus Wasser umkristallisiert, von 180—185°, nachdem er bei 158° erweichte. Ausbeute an analysenreiner Substanz 3·2 *g*. Die Verbindung kann auch aus Alkohol oder Eisessig umkristallisiert werden.

0·1654 *g* Substanz gaben 0·3827 *g* CO_2 und 0·0820 *g* H_2O.
Ber. für $C_{16}H_{16}O_6$: 63·13 C, 5·30% H.
Gef.: 63·10 C, 5·55% H.

5-Oxy-6-aceto-8-äthylcumarin (XVI)

oder

5-Oxy-6-aceto-8-äthylcumarin (XVI)

Eine Lösung von 0·15 *g* der Verbindung XV in 8 cm^3 einer 10%igen alkoholischen Kalilauge wurde 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Vertreiben des Alkohols und Verdünnen des Rückstandes mit Wasser schied Salzsäure eine grauweiße Substanz ab, die, aus Eisessig umgelöst, bei 180° schmolz. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung gibt die Verbindung nach längerem Stehen eine schmutzigbraungrüne Färbung.

4·881 *mg* Substanz gaben 2·408 *mg* H_2O und 11·060 *mg* CO_2.
Ber. für $C_{13}H_{12}O_4.CH_3COOH$: 61·61 C, 5·52% H,
Gef.: 61·80 C, 5·52% H.

Darstellung des 4,6-Dichlorresorcins.

Das nach der Literaturangabe erhaltene Produkt wurde in einer Porzellanschale zum Schmelzen erhitzt und unter ständigem Umrühren mit Sulfurylchlorid versetzt. Bei der Berechnung des letzteren wurde angenommen, daß in der Chlorverbindung reines Chlorresorcin vorliege und zur weiteren Chlorierung ein Mol des Sulfurylchlorids erforderlich sei. Das Produkt konnte durch Sublimation in analysenreinem Zustand erhalten werden. Weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 108—109°.

0·1727 *g* Substanz gaben 0·2568 *g* CO_2 und 0·0365 *g* H_2O.
Ber. für $C_6H_4O_2Cl_2$: 40·23 C, 2·25% H.
Gef.: 40·56 C, 2·37% H.

3-Aceto-5-oxy-6,8-dichlorcumarin (XVII).

9·56 *g* Dichlorresorcin und 10 *g* Äthoxymethylenacetessigester reagierten in Gegenwart einer aus 1·23 *g* Natrium bereiteten Lösung von Natriumäthylat unter Abscheidung eines festen Körpers. Nach 10 Minuten langem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde von der wieder erkalteten Lösung der Niederschlag getrennt. Nach der schon öfter beschriebenen Aufarbeitung des Reaktionsproduktes schied es sich aus heißem Eisessig in hellgelben Kristallen ab, die unter Zersetzung von 235—236° schmolzen.

0·1659 *g* Substanz gaben 0·2944 *g* CO_2 und 0·0331 *g* H_2O
0·1977 *g* 0·2072 *g* AgCl.
Ber. für $C_{11}H_6O_4Cl_2$: 48·36 C, 2·22 H, 25·98% Cl.
Gef.: 48·40 C, 2·23 H, 25·93% Cl.

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

3-Aceto-5-oxysulfotoluol-6,8-dichlorcumarin (XVIII).

2 *g* der Verbindung XVII wurden, in Pyridin gelöst, mit 1·39 *g* *p*-Toluolsulfochlorid zur Reaktion gebracht. Nach zweistündigem Stehen schied Wasser einen festen Körper ab, der, mit Natronlauge von phenolischen Bestandteilen gereinigt, aus Alkohol Kristalle vom Schmelzpunkt 150—151° ergab.

0·1629 *g* Substanz gaben 0·3013 *g* CO_2 und 0·0391 *g* H_2O
0·2106 *g* 0·1159 *g* $BaSO_4$.

Ber. für $C_{18}H_{12}O_6SCl_2$: 50·57 C, 2·83 H, 7·51% S.
Gef.: 50·44 C, 2·68 H, 7·56% S.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: 138_2b

Autor(en)/Author(s): Weiß Richard, Kratz Adalbert

Artikel/Article: Über eine neue Synthese von Cumarinderivaten. 134-144