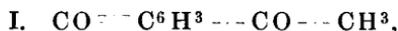


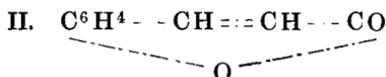
180. Hugo Schiff: Ueber die Constitution des Cumarins.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Synthese des Cumarins aus Natriumsalicylür und Acetanhydrid führte bekanntlich Perkin zur Formel



während Strecker und Fittig die Synthese des Cumarins in anderer Weise zu erklären suchten und zur Formel:



gelangen, welche wohl von den meisten Chemikern angenommen wurde. Jedoch nicht alle haben sich mit derselben begnügt und gerade aus dem Strecker'schen Laboratorium ist eine andere Kritik der Synthese des Cumarins hervorgegangen, nach welcher Bäsecke (Annalen 154. 84.) diese Verbindung als ein complicirtes Phenol:

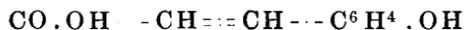


betrachten zu müssen glaubt.

Zwischen diesen drei Formeln ist bis jetzt nicht experimentell entschieden worden und dennoch lassen sich Thatsachen beibringen, welche vielleicht geeignet sind, diese Discussion endgültig zu entscheiden.

Lieben hat bei einer grossen Anzahl von organischen Verbindungen nachgewiesen, dass sie mit Kali und Jod Jodoform entstehen lassen, wenn sie die Gruppierung $\text{CH}^3 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{C} \dots$ enthalten. Die Formel I befände sich in diesem Falle. Behandelt man eine Cumarinlösung nach den Angaben von Lieben, so scheidet sich ein amorpher gelbbrauner, jodhaltiger Körper ab; aber auch bei mikroskopischer Inspektion ist selbst nach 24 Stunden keine Spur von Jodoform zu entdecken. Es spricht dies nicht zu Gunsten der Formel I, wohl aber ist anerkannt, dass Bildungsweise und Analogien eher gegen dieselben sprechen.

Nach Formel III müsste das Cumarin mit Eisenchlorid eine Phenolreaction geben, was bekanntlich nicht der Fall ist. Ich will dies aber hier nicht als beweisend betrachten, weil die Cumarinsäure, für die allgemein die Formel:



angenommen wird, im reinen Zustand ebenfalls keine charakteristische Eisenfärbung giebt.

Wohl aber müsste man nach Formel III ein Acetylderivat erhalten können. Cumarin löst sich sehr leicht in Acetanhydrid und in Acetylchlorür; es zerfliesst sogleich im Dampf des letzteren. Lässt man

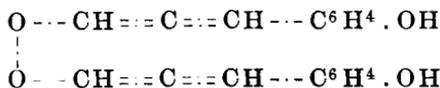
diese Lösungen am Rückflussapparat kochen, destillirt dann das überschüssige Lösungsmittel ab und zersetzt den Rückstand mit Wasser, so scheidet sich eine weisse Masse ab, welche, zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt, in Nadeln erhalten wird, welche alle Eigenschaften des Cumarins zeigen. Mit Schwefelsäure und Alkohol erwärmt gaben sie keinen Essigäther und die bei der Analyse erhaltenen Zahlen

73,94 pCt. C und 4,26 pCt. H

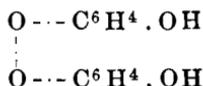
sind ganz diejenigen des Cumarins. Ein Acetylderivat müsste 70,21 pCt. C und 4,25 pCt H enthalten.

Die Formel III ist also ebenfalls ausgeschlossen und es bleibt nur noch die Formel II, für welche auch in der That alle Analogien sprechen.

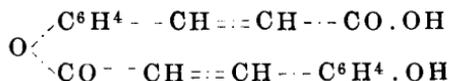
Was Bäsecke noch besonders als zu Gunsten der Formel III sprechend betrachtet, ist der Umstand, dass hiernach das von Zwenger beschriebene Melilotsäure-Cumarin mit der Formel:



als ein Analogon des Chinhydrons



betrachtet werden könne. Alle Chemiker werden zugestehen, dass sich diese beiden Verbindungen in ihre Eigenschaften nicht derart nahe stehen, dass sie eine analoge Formulirung erfordern. Wegen dieser vermeintlichen Analogie hat Bäsecke ganz vergessen in seiner Formel der Thatsache Rechnung zu tragen, dass das Melilotsäure-Cumarin noch eine schwache Säure ist. Betrachtet man diese Verbindung nach Formel II als ein aetherisches Anhydrid:



so entspricht diese Formel sämtlichen Eigenschaften der Verbindung. Dem Cumarsäure-Cumarin von Zwenger muss dann eine ähnliche Constitution zugeschrieben werden.