

**274. A. Hantzsch und E. Lang: Zur Kenntniss der Cumaron- $\alpha$ -carbonsäuren.**

(Eingegangen am 13. Mai.)

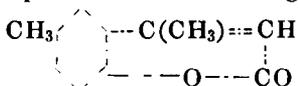
In der vorhergehenden Abhandlung ist bereits eine auffallende Verschiedenheit der Cumarilsäure von der  $\beta$ -Methylcumaron- $\alpha$ -carbonsäure hervorgehoben worden, nach welcher es anfangs sogar zweifelhaft erscheinen konnte, ob beide Säuren wirklich in so naher Beziehung zu einander ständen, wie es nach der von Fittig und Ebert begründeten Auffassung der Cumarilsäure als Cumaron- $\alpha$ -carbonsäure der Fall sein muss. Während diese letztere unzersetzt schmilzt und bei hoher Temperatur ebenfalls unzersetzt siedet, zerfällt die synthetische methylirte Säure schon bei ihrem Schmelzpunkte fast vollständig in Kohlendioxyd und Methylcumaron — eine Eigenthümlichkeit, welche in entsprechender Weise auch bei den beiden aus den Naphtolen erhältlichen Furfurancarbonsäuren auftritt (siehe die folgende Abhandlung). Und nachdem diese synthetischen Säuren als unzweifelhafte  $\alpha$ -Carboxylderivate erkannt worden waren, glaubten wir einen Augenblick, dass diese Unbeständigkeit für alle  $\alpha$ -Carbonsäuren der höher molekularen Furfuranen charakteristisch sein könnte, wogegen dann freilich das Verhalten der Cumarilsäure als einfachster Säure dieser Gruppe sprechen musste. Und wenn auch Fittig und Ebert in überzeugender Weise die Natur der Cumarilsäure in diesem Sinne festgestellt haben<sup>1)</sup>, so schien es doch, im Hinblick auf das abweichende Verhalten der methylirten Säure, der Mühe werth zu sein, zu untersuchen, ob wirklich nur durch den Eintritt von Seitenketten, insbesondere eines Methyles in der  $\beta$ -Stellung für Wasserstoff, die Stabilität des Atomcomplexes in so auffälliger Weise abnehmen könnte. Diese Frage könnte am einfachsten so entschieden werden, dass, analog der Cumarilsäure aus Cumarin, aus dem  $\beta$ -Methylcumarin die unzweifelhafte  $\beta$ -Methylcumarilsäure darzustellen und mit der hier behandelten zu vergleichen wäre. Erst mit dem Nachweise der Identität beider Säuren konnte jedes Bedenken gegen die analoge Constitution auch der Cumarilsäure und der Methylcumaroncarbonsäure schwinden, in so fern dann bewiesen wäre, dass die verschiedene Beständigkeit der Cumaron- $\alpha$ -carbonsäuren von dem Vorhandensein von Seitenketten (speciell eines Methyles in der  $\beta$ -Stellung) abhängig ist.

Wir verdanken nun v. Pechmann und Duisberg<sup>2)</sup> eine Methode zur Darstellung  $\beta$ -methylirter Cumarine durch Condensation von

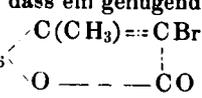
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 216, 162.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2119.

Phenolen mit Acetessigäther, wobei unter Anderem auch als der einfachste derartige Körper dasselbe  $\beta$ -Methylcumaron angeführt wird, welches für die Beantwortung der obigen Frage als Ausgangsmaterial in Betracht kommen sollte. Dasselbe bildet sich aber nach genannten Autoren nur in sehr geringer Menge, so dass davon abgesehen werden musste, es für diesen Zweck zu verwenden. Viel glatter reagirt nach denselben *p*-Kresol unter Bildung eines Dimethylcumarins von der

Formel . Wir haben daher dieses letztere in

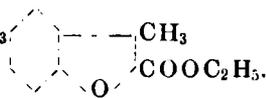
Dimethylcumarilsäure übergeführt, andererseits aus *p*-Kresolnatrium und Chloracetessigäther Dimethylcumaroncarbonsäure dargestellt und beide Säuren mit einander verglichen.

Das Dimethylcumarin lässt sich ohne Schwierigkeit nach der von Perkin zuerst angegebenen, von Fittig und Ebert modificirten<sup>1)</sup> Methode in Dimethylcumarilsäure verwandeln. Dasselbe wurde, in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit der 1 Molekül entsprechenden Menge Brom versetzt, wobei sich ein reichlicher Niederschlag abschied. Um der vollständigen Bromirung sicher zu sein, wurde der Rückstand nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffs nochmals mit Brom auf dem Wasserbade behandelt, und dann aus siedendem Alkohol, in dem er schwer löslich ist, umkrystallisirt. Die Analyse bestätigte, dass ein genügend reines Monobromsubstitutionsproduct  $C_7H_6$   vorlag.

Ber. für $C_{11}H_9BrO_2$	Gefunden
Br 31.6	31.9 pCt.

Beim Eintragen in heisse alkoholische Kalilauge schied sich unter heftiger Reaction Bromkalium ab. Die zur Trockne gedampfte Masse löste sich in Wasser vollständig. Chlorwasserstoff fällte daraus eine weisse, krystallinische Säure, die aus Alkohol umkrystallisirt die zu erwartende Dimethylcumarilsäure,  $C_9H_4(CH_3)_2O_3$ , darstellt.

Ber. für $C_{11}H_{10}O_3$	Gefunden
C 69.5	69.2 pCt.
H 5.3	5.6 »

Sodann wurde durch Reaction von Chloracetessigäther auf *p*-Kresolnatrium und nachherige Condensation des Productes mit Schwefelsäure auf die in voranstehender Abhandlung beschriebene Weise zuerst der Dimethylcumaroncarbonsäureäther erhalten von der Zusammensetzung  $C_{13}H_{14}O_3 = CH_3$  .

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 216, 163.

Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden
C 71.6	71.0 pCt.
H 6.4	6.4 »

Derselbe schmilzt bei 55<sup>0</sup>, siedet unzersetzt bei 298—300<sup>0</sup> bei 728 mm Barometerstand und lässt sich durch die beim Monomethyläther angegebenen Methode in Dimethylcumaroncarbonsäure, C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, überführen, welche ebenfalls aus Alkohol umkrystallisirt analysirt wurde.

Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden
C 69.5	69.2 pCt.
H 5.3	5.8 »

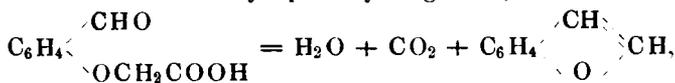
Der Vergleich beider Säuren erwies ihre vollständige Identität. Beide werden in kurzen Prismen oder in Tafeln erhalten, beide schmelzen bei 224—225<sup>0</sup>, bemerkenswertherweise unzersetzt, entwickeln aber schon bei nur wenig gesteigerter Temperatur langsam Kohlendioxyd, und geben in neutraler Lösung mit Metallsalzen ganz dieselben Fällungen, beispielsweise mit Baryt- und Cobaltsalzen krystallinische weisse, resp. rosa gefärbte Niederschläge und mit Kupferacetat eine pulverige, grünliche Ausscheidung.

Gelegentlich wurde auch durch trockne Destillation des Natronsalzes mit Kalk das Dimethylcumaron, C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O, als ein bei 210<sup>0</sup> unter 728 mm Druck siedendes indifferentes Oel isolirt.

Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O	Gefunden
C 73.9	74.0 pCt.
H 6.9	7.4 »

Ist somit die Identität der beiden bisher noch als »Dimethylcumarilsäure« und »Dimethylcumaroncarbonsäure« unterschiedenen Säuren festgestellt, so folgt daraus einmal im allgemeinen die Identität der aus Cumarinen darstellbaren Säuren mit den entsprechenden Säuren aus Phenolen und Chloracetessigäther, und eine Bestätigung ihrer Auffassung als α-Carbonsäuren; sodann folgt im speciellen, dass das verschiedene Verhalten der bisher nur nach der ersten Methode gewonnenen Cumarilsäure von der nur nach der zweiten Synthese erhaltenen methylirten Säure nicht auf eine verschiedene Constitution beider zurückzuführen ist, sondern nur dem Einflusse der Seitenkette zugeschrieben werden muss.

Dass übrigens auch die Cumarilsäure unter Umständen die Neigung zeigt, ebenfalls schon bei niederer Temperatur in Kohlendioxyd und Cumaron zu zerfallen, beweist die von Rössing aufgefundenene Bildung des Cumarons aus o-Aldehydphenoxylessigsäure<sup>1)</sup>:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 3000.

wobei nach Rössing wahrscheinlich zuerst Cumarilsäure entsteht, die sich unter den eingehaltenen Bedingungen (also schon durch siedendes Essigsäureanhydrid) im Entstehungszustande in Cumaron und Kohlendioxyd spaltet.

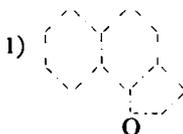
Zürich, den 11. Mai 1886.

**275. A. Hantzsch und G. Pfeiffer: Ueber Furfurankörper der Phenanthrenreihe.**

(Eingegangen am 13. Mai.)

Dieselbe Reaction, durch welche aus Chloracetessigäther und Phenolnatrium Furfurankörper der Naphtalinreihe, d. i. Cumaronderivate, gebildet werden, lässt sich auch mit den beiden Naphtolen ausführen. Es entstehen zuerst Naphtoxyacetessigäther, die sich dann unter Kohlenstoffbindung zu Körpern mit einem Furfuranring condensiren lassen.

Muss diese Ringschliessung nothwendigerweise an einem solchen Kohlenstoffatome erfolgen, welches zum Hydroxyl des ursprünglichen Phenols in Orthostellung sich befindet, so kann aus  $\alpha$ -Naphtol nur ein Körper entstehen, dessen Stammsubstanz sich zum Phenanthren verhalten wird, wie das einfachste Furfuran zu Benzol, somit als Furfuran der Phenanthrenreihe bezeichnet werden könnte.



Während also der aus  $\alpha$ -Naphtol ableitbare Körper eindeutig sein muss, könnten aus  $\beta$ -Naphtol 2 Isomere entstehen, je nachdem sich der Furfuranring am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom oder aber am zweiten  $\beta$ -Atom des ursprünglichen Naphtoles schliessen würde.

Die beiden isomeren einfachsten Furfurankörper entsprechen hienach folgenden beiden Formeln:

