

324. W. v. Miller und F. Kinkelin: Zur Kenntniss der
o-Cumar- und Cumarinreihe.

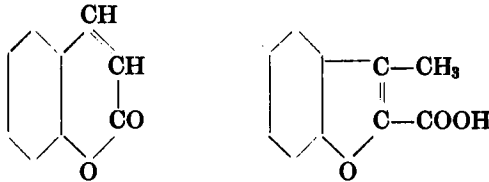
[Mittheilung aus dem Laboratorium der technischen Hochschule München.]

(Eingegangen am 28. Juni.)

R. Gnehm¹⁾ hat vor mehreren Jahren vergeblich versucht, vom Cumarin und von der Cumarsäure ausgehend durch die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak zum Carbostyryl zu gelangen. Zu demselben Ergebnisse kam A. Hantzsch²⁾, als er von den von ihm synthetisch gewonnenen, complicirteren Furfuranderivaten durch die Einwirkung des Ammoniaks Pyrrolabkömmlinge erhalten wollte. Da nun in der Cumalinsäure und der Furfurancarbonsäure,



der Brückensauerstoff leicht mit dem Ammoniak reagirt, so ergibt sich, dass er diese Eigenschaft einbüsst, wenn er mit einem Benzolkerne in Verbindung ist, wie dies bei dem Cumarin und der Methylcumarilsäure der Fall ist.



Da nun im Ortho- und Paranitrophenol sowohl, als vornehmlich in deren Methyläthern die Hydroxyl- resp. Methoxylgruppe weit leichter durch den Ammoniakrest — NH₂ — ersetzt wird wie im Phenol³⁾, das nur bei hoher Temperatur mit Chlorzinkammoniak und auch dann nur theilweise in Anilin übergeht⁴⁾, so dachten wir, dass vielleicht das bisher vergeblich angestrebte Ziel erreicht werden könnte, wenn wir von den Nitroderivaten des Cumarins ausgehen würden.

Wir haben unsere Versuche zunächst auf das o-Nitrocumarin, (NO₂:O:CH = 1:2:3), beschränkt. Dieselben haben zu einem glatten Uebergang von dieser Verbindung zu dem o-Nitrocarbostyryl nicht geführt, wir machten aber hierbei Beobachtungen, die im Hinblick auf die mannigfachen Hypothesen über die Isomerie der Cumar- und

¹⁾ Diese Berichte XIV, 262.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2400.

³⁾ Salkowski, Ann. Chem. Pharm. 174, 257.

⁴⁾ V. Merz und W. Weith, diese Berichte XIII, 1299.

Cumarin-Verbindungen interessant genug erscheinen, um sie der Gesellschaft mitzutheilen.

Orthonitrocumarin. Da uns von früher her¹⁾ *o*-Nitrosalicylaldehyd, ($\text{NO}_2:\text{OH}:\text{COH} = 1:2:3$), zu Gebote stand, so suchten wir von diesem aus mittelst der Perkin'schen Reaction zum *o*-Nitrocumarin zu gelangen.

60 g *o*-Nitrosalicylaldehyd wurden mit 90 g Natriumacetat und 130 g Essigsäureanhydrid am aufsteigenden Kühler 3 Stunden im Schwefelsäurebade auf 170—180° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Krystallkuchen mit so viel 50procentiger Essigsäure übergossen, dass in der Kochhitze Alles bis auf einen kleinen kohligen Rückstand in Lösung ging. Nach dem Abfiltriren und Erkalten fiel der grösste Theil (40 g) des *o*-Nitrocumarins in langen Nadeln aus. Aus der Mutterlauge konnte noch eine geringere Menge (15 g) unreines Product gewonnen werden. Beide Krystallisationen wurden noch einmal aus Essigsäure umkrystallisirt und so reines *o*-Nitrocumarin erhalten. Eine Acetylorthonitrocumarsäure konnte entgegen den Erfahrungen bei der Darstellung des Cumarins²⁾ nicht beobachtet werden.

Das *o*-Nitrocumarin krystallisirt aus heissem Benzol in grossen, spröden Prismen, aus Alkohol in feinen, geruchlosen Nadeln, die bei 191° schmelzen.

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_5\text{NO}_4$	Gefunden
C 56.54	56.54 pCt.
H 2.62	3.01 »
N 7.33	7.46 »

In verdünnten, ätzenden und kohlen-sauren Alkalien löst sich das *o*-Nitrocumarin beim Kochen auf. Wird die erkaltete, dunkelorange Lösung mit Salzsäure übersättigt, so fällt ein voluminöser, gelber Niederschlag aus, der sich bei der Untersuchung wider unsere Erwartung nicht als zurückgebildetes *o*-Nitrocumarin, sondern als die freie *o*-Nitrocumarinsäure darstellte, so dass hier das erste Beispiel eines Derivates der freien Cumarinsäure vorliegt. Die Substanz wurde auf Thontellern an der Luft getrocknet. Sie löst sich leicht in Alkohol und kann aus lauwarmem Weingeist in centimeterlangen, gelben Prismen erhalten werden. Dieselben sind lufttrocken beständig und schmelzen im Capillarrohre rasch erhitzt bei 150° unter Wasserabspaltung.

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_5$	Gefunden
C 51.67	51.76 pCt.
H 3.35	3.91 »
N 6.70	6.68 »

¹⁾ Diese Berichte XX, 1927.

²⁾ Diese Berichte X, 287.

Als *o*-Nitrocumarinsäure charakterisirt sich die Verbindung durch die leichte Löslichkeit in Ammoniak und in kalter, kohlensaurer Natronlösung unter Kohlensäure-Entwicklung und durch den leichten Uebergang in das entsprechende *o*-Nitrocumarin. Schon bei längerem Stehen unter Wasser oder Weingeist, rasch beim gelinden Erhitzen derselben geht die Säure unter Wasserverlust in ihr Anhydrid über, sie verhält sich also wie eine Lactonsäure. Während von der Cumarinsäure wohl charakterisirte Salze (vielleicht mit Ausnahme des Silbersalzes) nicht erhalten werden konnten¹⁾, gelingt dies bei der *o*-Nitrocumarinsäure ohne Schwierigkeit. Alle Salze sind explosiv.

Natronsaltz. Wird das *o*-Nitrocumarin mit starkem Alkohol übergossen und die berechnete Menge (1 Molekül) Natrium in Alkohol gelöst, allmählich zugegeben, so löst sich ersteres nach Zugabe von ungefähr der Hälfte Natrium beim Erwärmen auf und nach dem Zusatz des Restes der Natriumlösung krystallisirt alsbald das basische Natriumsaltz der *o*-Nitrocumarinsäure in schönen rothen Prismen aus. Dasselbe ist in absolutem Alkohol sehr schwer, leichter in 95procentigem Alkohol löslich; es ist hygroskopisch und zerfließt an der Luft. Rasch abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, giebt es für die Formel $C_9H_5NO_5Na_2$ stimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
Na_2O	24.51	24.65 pCt.

Barytsaltz. Bildet sich beim Vermischen einer wässerigen Lösung des Natriumsalzes mit Baryumchloridlösung als amorpher Niederschlag, der sich beim Kochen löst und beim Erkalten in Form von feinen, büschelförmig vereinigten, rothen Nadeln wieder ausfällt. Lufttrocken enthält das Salz $3\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, das sehr leicht bei 100° weggeht.

	Berechnet	Gefunden	
für $C_9H_5NO_5Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$		I.	II.
H_2O	15.48	15.59	15.60 pCt.
BaO	37.59	37.24	36.89 »

Silbersaltz. Wird erhalten durch Zusatz von Silbernitrat zu einer Natriumsaltzlösung. Es fällt zuerst amorph aus, verwandelt sich aber bald in einen purpurothen, krystallinischen Niederschlag. Die Analyse ergab keine ganz scharfen Zahlen, vermuthlich infolge einer geringen Zersetzung beim Auswaschen des Salzes.

	Berechnet	Gefunden	
für $C_9H_5NO_5Ag_2$		I.	II.
Ag_2O	54.84	53.64	53.86 pCt.

Alle Versuche, das *o*-Nitrocumarin durch Einschliessen mit concentrirtem alkoholischen Ammoniak in *o*-Nitrocarbostyryl überzuführen,

¹⁾ R. Williamson, Jahresberichte 1876, 587.

scheiterten. Offenbar fand zuerst eine Umwandlung in das Ammoniak-salz der Nitroumarinsäure statt, das dann weiter in braune, amorphe Massen unter Kohlensäureabspaltung überging. Aus diesem Grunde stellten wir den Dimethyläther der *o*-Nitroumarinsäure dar, um von diesem aus zum *o*-Nitrocarbostyryl zu gelangen.

Dimethyläther. Wird das oben beschriebene krystallinische Silbersalz lufttrocken mit einer ätherischen Lösung von Jodmethyl überschichtet, so setzt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen zu dem Dimethyläther um. Derselbe ist sehr leicht in Aether löslich und lässt sich infolge dessen von allenfalls beigemengtem, regenerirtem Nitroumarin leicht trennen. Der reine Dimethyläther krystallisirt aus warmem Alkohol in schönen Prismen, die bei 69° schmelzen.

	Ber. für $C_{11}H_{11}NO_5$	Gefunden
C	55.69	55.56 pCt.
H	4.64	5.09 »
N	5.91	5.93 »

Wird der Dimethyläther mit dem gleichen Gewicht Aetznatron und der 50fachen Menge 50 procentigen Weingeistes auf dem Wasserbade 4 Stunden erwärmt, so wird er vollständig zu dem Natriumsalze der *o*-Nitroumarinsäure verseift, welch' letztere aus der vom Alkohol befreiten Lösung auf Zusatz von Salzsäure ausgefällt und beim Erwärmen derselben sofort in das *o*-Nitroumarin übergeht. Dieses wurde durch die Analyse und den Schmelzpunkt als solches identificirt.

War es schon auffallend, dass durch die so verdünnte alkoholische Natronlösung das Methylradical aus den Methoxylgruppen abgespalten wurde, so musste es um so mehr überraschen, dass diese Verseifung schon mit sehr verdünnter Natriumcarbonatlösung mit grosser Leichtigkeit stattfindet. Wird 1 Theil Dimethyläther (1 Mol.) mit $\frac{1}{2}$ Mol. Natriumcarbonat und der gleichen Menge Weingeist wie oben auf dem Wasserbade die gleiche Zeit erhitzt, so bildet sich zu ungefähr gleichen Theilen *o*-Nitroumarinsäure und ihr Monomethyläther. Wird die Menge des Natriumcarbonats vervierfacht, so ist die Verseifung zur Nitroumarinsäure eine fast vollständige.

Der Monomethyläther lässt sich von dem aus der *o*-Nitroumarinsäure entstehenden *o*-Nitroumarin leicht durch Erwärmen mit wenig Alkohol trennen. Das Nitroumarin bleibt dabei grösstentheils ungelöst, während der Monomethyläther neben wenig *o*-Nitroumarin in Lösung geht. Beim Verdunsten derselben krystallisirt zuerst noch *o*-Nitroumarin, dann aber der Monomethyläther in schön ausgebildeten Täfelchen, die bei 135—136° schmelzen. Schneller krystallisirt die Substanz aus heissem, alkoholhaltigem Wasser in langen, zackigen Krystallaggregaten.

Berechnet für $C_{10}H_9NO_5$		Gefunden
C	53.81	53.94 pCt.
H	4.03	4.44 »
N	6.28	6.56 »

Zur Controle wurde der Monomethyläther auf dem Wasserbade mit verdünnter Sodalösung 4 Stunden erhitzt (1 Theil Substanz, 2 Theile Natriumcarbonat, 50 Theile Wasser), wobei er grösstentheils zu dem Natriumsalze der *o*-Nitrocumarinsäure verseift wurde. Dieses höchst auffallende Verhalten forderte zu einem Vergleiche mit dem Mono- und Dimethyläther der *o*-Nitrocumarsäure auf.

Mono- und Dimethyläther der *o*-Nitrocumarsäure, (NO_2 : OH:CH = 1:2:3). Der Monomethyläther derselben wurde dargestellt durch Anwendung der Perkin'schen Reaction auf dem Nitromethoxybenzaldehyd (NO_2 : OH:COH = 1:2:3). Perkin hat nachgewiesen, dass der durch die Einwirkung von essigsäurem Natron und Essigsäureanhydrid auf den Methyläther des Salicylaldehyds entstehende Monomethyläther der *o*-Hydroxymimmsäure der Cumarsäurereihe angehört, somit identisch ist mit dem Monomethyläther der Cumarsäure. Das Gleiche konnte hier erwartet werden. Um den nöthigen Nitromethoxybenzaldehyd zu erhalten, wurde das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Silbersalz des Nitrosalicylaldehyds (1. 2. 3) mit einer ätherischen Lösung von Jodmethyl behandelt.

Der Nitromethoxybenzaldehyd krystallisirt aus wässrigem Alkohol in glänzenden, gelben Prismen, die bei 102° schmelzen.

Ber. für $C_8H_7NO_4$		Gefunden
C	53.04	53.43 pCt.
H	3.87	4.07 »

Derselbe wurde nun in ganz analoger Weise wie der Nitrosalicylaldehyd selbst der Perkin'schen Reaction unterworfen, die im Reactionsproduct vorhandenen Anhydride der Essigsäure und Nitromethoxymimmsäure durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge zersetzt, die Nitromethoxymimmsäure sodann mit Salzsäure gefällt und in geeigneter Weise gereinigt.

Die reine Säure krystallisirt aus heissem Alkohol in gelben Prismen, die bei 193° schmelzen.

Ber. für $C_{10}H_9NO_5$		Gefunden
C	53.81	53.76 pCt.
H	4.03	4.25 »
N	6.28	6.37 »

Dimethyläther der *o*-Nitrocumarsäure. Derselbe wurde aus dem Silberfache des Monomethyläthers mittelst einer ätherischen

Jodmethylösung erhalten. Er krystallisirt aus heissem Alkohol in langen büschelförmig vereinigten Nadeln, die bei 88—89° schmelzen.

	Ber. für $C_{11}H_{11}NO_5$	Gefunden
C	55.69	55.77 pCt.
H	4.64	4.98 »
N	5.91	6.01 »

Wird dieser Dimethyläther in analoger Weise wie derjenige der *o*-Nitrocumarinsäure mit verdünnter Sodalösung gekocht, so verseift er sich in normaler Weise zum Monomethyläther der *o*-Nitrocumarinsäure, der nicht weiter verändert wird. Wir haben auch noch den Monomethyläther selbst 4 Stunden mit verdünnter Sodalösung gekocht, ohne irgend welche Veränderung desselben zu bemerken. Heisse alkoholische Aetznatronlösung ist allerdings bei längerer Einwirkung im Stande das Methylradical aus der Methoxygruppe allmählig abzuspalten und *o*-Nitrocumarinsäure zu bilden. Als wir 1 Theil des Monomethyläthers mit dem gleichen Gewichte Aetznatron und der 30 fachen Menge Wasser auf dem Wasserbade 4 Stunden erhitzen, konnten wir eine theilweise Veränderung desselben erzielen; dieselbe wird aber erst vollständiger bei mehr Aetznatron und längerem Erhitzen.

Die *o*-Nitrocumarinsäure ist sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen, gelben Krystallaggregaten, die bei 241—242° unter Zersetzung schmelzen.

	Ber. für $C_9H_7NO_5$	Gefunden
C	51.67	51.58 pCt.
H	3.35	3.74 »
N	6.70	6.89 »

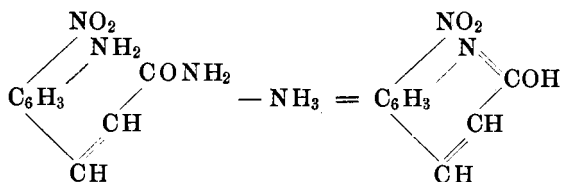
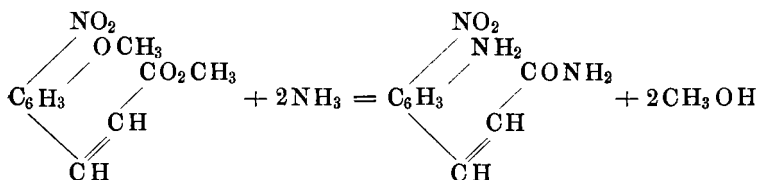
Die Säure erleidet zum Unterschiede von der *o*-Nitrocumarinsäure beim Erhitzen mit Alkohol und Wasser keine Veränderung. Auch gegen bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure verhält sie sich vollkommen indifferent; sie löst sich darin bei mehrtägigem Stehen wohl auf, ohne dass jedoch *o*-Nitrocumarin in der Lösung nachzuweisen wäre.

An das bemerkenswerthe Verhalten der Di- und Monomethyläther der *o*-Nitro-Cumarin- und -Cumarinsäure gegen heisse Sodalösung werden wir uns am Schlusse der Abhandlung einige Erwägungen zu knüpfen erlauben.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Dimethyläther des *o*-Nitrocumarins.

Wie erwähnt, machten wir uns Hoffnung vom Dimethyläther der *o*-Nitrocumarinsäure mittelst Ammoniak zum *o*-Nitrocarbostyryl zu gelangen. Da voraussichtlich die Methoxygruppen leicht durch den Ammoniakrest ersetzt und dann im Hinblick auf die plansymme-

trische Gruppierung der vorliegenden Cumarinverbindung nach der Theorie von Wislicenus eine Ringschliessung sehr wahrscheinlich war. Dies versinnlichen folgende Gleichungen:



Der Versuch hat jedoch gegen diese Annahme entschieden. Lässt man auf den Dimethyläther der *o*-Nitrocumarinsäure weingeistiges, verdünntes Ammoniak bei 100° einwirken, so wird er grösstentheils zu dem Ammoniaksalze der *o*-Nitrocumarinsäure verseift. Benutzt man aber bei 0° gesättigtes alkoholisches Ammoniak und lässt dasselbe bei 150—160° 3—4 Stunden auf den Dimethyläther reagiren, so erhält man ebenfalls kein *o*-Nitrocarbostyryl, sondern das Amid der Nitroamidozimmsäure ($\text{NO}_2:\text{NH}_2:\text{CH} = 1:2:3$), welches beim Erkalten der Lösung grösstentheils in schönen Blättchen auskrystallisirt. Die Reaction bleibt also in der ersten, durch die Formelgleichungen angedeuteten Phase stehen.

Erhitzt man das Amid mit Salzsäure im Rohre einige Stunden auf 130—140°, so spaltet sich Ammoniak resp. Wasser ab und man erhält *o*-Nitrocarbostyryl¹⁾.

Dasselbe krystallisirt in schönen gelben Prismen, die bei 168° schmelzen und leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser sind.

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$	Gefunden
C	56.84	56.64 pCt.
H	3.16	3.73 »
N	14.74	14.77 »

¹⁾ Wir wollen die Temperatur steigern und sehen, ob wir so nicht doch einen directen Uebergang in Carbostyryl erzielen.

Die Verbindung löst sich leicht in Mineralsäuren und in verdünnten ätzenden Alkalien mit gelber Farbe; aus letzteren Lösungen wird sie durch Kohlensäure gefällt. Das Platindoppelsalz krystallisiert in kleinen, concentrisch verwachsenen Nadelchen.

Das *o*-Nitrocarbostyryl ist mit keinem der drei von Friedländer und Lazarus ¹⁾ dargestellten hochschmelzenden und als α -, β -, γ - bezeichneten Nitrocarbostyryle identisch. Die α - und β -Verbindungen dürften als *m*- und *p*-Nitrocarbostyryl aufzufassen sein, da die *ana*-Stellung der Nitrogruppe sehr unwahrscheinlich ist ²⁾. Vom γ -Nitrocarbostyryl möchten wir im Hinblick auf die Erfahrungen Conrad's ³⁾ glauben, dass es die Nitrogruppe im Pyridinkerne enthält.

Die Frage wird sich entscheiden lassen, wenn wir unsere Versuche auf den Dimethyläther der *p*-Nitrocumarinsäure ausgedehnt haben.

Die gleichen Resultate erhielten wir mit dem Dimethyläther der *o*-Nitrocumarinsäure. Es trat beim Einschliessen mit alkoholischem Ammoniak und Erhitzen auf 150—160° das schon oben beschriebene Amid auf, welches mit Salzsäure das bei 168° schmelzende *o*-Nitrocarbostyryl lieferte.

Aus Vorstehendem ergibt sich, dass zwei Nitrooxyzimmtsäuren mit der Stellung $\text{NO}_2 : \text{OH} : \text{CH} = 1 : 2 : 3$ existieren, die verschieden sind in ihren physikalischen Eigenschaften und in ihren chemischen Reactionen.

Es wirft sich nun die Frage auf, ob zur Erklärung dieser Isomerie unsere bisherige Strukturformeln ausreichen oder ob vielleicht die Ursache derselben in einem verschiedenen Moleculargewicht zu suchen oder ob es nothwendig ist, zur Le Bel-van't Hoff-Wislicenus'schen Hypothese der stereochemischen Isomerie zu greifen.

Bekanntlich hat Wislicenus vor einigen Jahren die Le Bel-van't Hoff'sche Hypothese über die Lagerung der Atome im Raume weiter ausgebildet und eine Theorie über die Isomerieverhältnisse der ungesättigten Säuren aufgestellt, die auch die Cumar- und Cumarin-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 229, 223.

²⁾ Nach A. v. Baeyer geben die *o*-Nitrozimmtsäuren beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure blaue Farbenreactionen. Die α - und β -Nitro-*o*-amidozimmtsäuren thun dies nicht.

³⁾ Diese Berichte XX, 950 und XXI, 1980.

säure in ihren Bereich zieht¹⁾). Hiernach kommen denselben die folgenden stereochemischen Structurformeln zu:



Die plansymmetrische Cumarinsäure ist nur in ihrem Anhydrid bekannt, während der axialsymmetrischen Cumarsäure die Eigenschaft, ein solches zu bilden in Folge ihrer anders gearteten Atomgruppierung abgeht. Auf die gleiche Ursache ist nach Wislicenus auch die Isomerie der Aether beider Säuren zurückzuführen. Darnach müsste unserer *o*-Nitrocumarinsäure eine plansymmetrische Constitution zukommen. Damit lässt sich allerdings der leichte Uebergang in das Anhydrid derselben, das *o*-Nitrocumarin erklären. Die von uns aus gleichen Gründen erwartete *o*-Nitrocarbostyryl-Bildung mittelst Ammoniak blieb indess aus. Diesen Misserfolg wird man nach Wislicenus durch die gleichzeitige Drehung eines Kohlenstofftetraeders interpretiren müssen. Leicht gelingt indess, wie später gezeigt werden soll, die Ueberführung des *o*-Nitromethoxyzimtaldehyds in *o*-Nitrochinolin; man sollte daher glauben, dass hier ein Abkömmling der Cumarinsäurereihe vorliegt, aber die Oxydation desselben hat zu unserer Ueberraschung gezeigt, dass er der Cumarsäurereihe angehört. Diese Erscheinung wird man auf die grössere Reactionsfähigkeit der Aldehydgruppe gegenüber der Carboxylgruppe zurückführen müssen. Aber wie soll man dann das verschiedene Verhalten der Mono- und Dimethyläther der *o*-Nitrocumarin- und Cumarsäure gegen Natriumcarbonatlösung erklären?

Der Dimethyläther der *o*-Nitrocumarinsäure wird durch die Sodalösung in die *o*-Nitrocumarinsäure übergeführt, also die Methylradicale beider Methoxygruppen leicht abgespalten. Das Gleiche findet nun aber bei dem Dimethyläther der *o*-Nitrocumarsäure nicht statt, es entsteht nur der Monomethyläther dieser Säure. Wären beide Aether nach der Theorie von Wislicenus nur stereochemisch isomer, so wäre nicht einzusehen, warum sie sich gegen die Natriumcarbonatlösung ganz verschieden verhalten sollten.

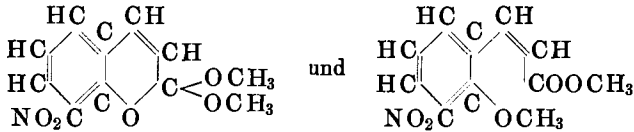
Eine verschiedene Moleculargrösse der Cumar- und Cumarinsäurederivate scheint ebenfalls nicht vorzuliegen, wenigstens haben die kryoskopischen Bestimmungen nach Raoult, die wir von Hrn. Dr. v. Klobukow²⁾ vom Cumarin, Nitrocumarin, der Nitrocumarin-

1) J. Wislicenus: »Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Moleculen«, S. 49.

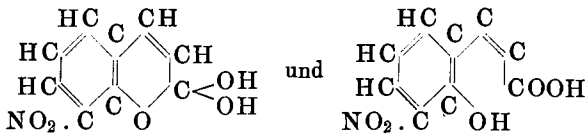
2) Hr. v. Klobukow wird seine Versuche noch ausführlich publiziren.

säure und Cumarsäure ausführen ließen, keine diesbezüglichen Anhaltspunkte geliefert.

Hier scheint uns die Hypothese von A. Michael¹⁾ der Wahrheit am nächsten zu kommen. Nach derselben kämen den beiden Dimethyläthern der *o*-Nitrocumarinsäure und *o*-Nitrocumarsäure folgende Constitution zu:



Nach diesen Formeln wäre das gleiche Verhalten der beiden Methoxygruppen in dem *o*-Nitrocumarinsäuredimethyläther gegen Sodalösung leicht verständlich, ebenso das verschiedene Verhalten derselben in dem *o*-Nitrocumarsäuredimethyläther, die Abspaltung des am Carboxyl befindlichen durch die Sodalösung wäre hiernach ganz normal. In Uebereinstimmung mit dieser Anschauung müßten der *o*-Nitrocumarinsäure und der *o*-Nitrocumarsäure diese Formeln zukommen:



Wir beabsichtigen die beiden Dimethyläther der Cumarsäure und Cumarinsäure ebenfalls auf ihr Verhalten gegen Sodalösung zu untersuchen, um zu sehen, ob sich auch hier Unterschiede constatiren lassen.

Anhang. Bei der Darstellung der Cumarsäure aus Cumarin nach Fittig und Ebert²⁾ konnte im Gegensatz zu den Angaben dieser Forscher kein glatter Uebergang des Cumarins in Cumarsäure constatirt werden, auch nicht bei tagelangem Erhitzen mit concentrirter alkoholischer Natronlösung, immer blieb etwa $\frac{1}{3}$ des Cumarins unverändert.

Gelegentlich dieser Darstellung wurde auch bemerkt, dass die Cumarsäure, trotz ihrer Beständigkeit in alkalischer Lösung, sehr empfindlich in saurer Lösung beim Erhitzen ist.

Wird dieselbe in heisser, ungefähr 10procentiger Schwefelsäure gelöst und die Lösung eine Viertelstunde gekocht, so zersetzt sich

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 38, 27.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 226, 351.

nahezu alle Säure unter Kohlensäureentwicklung und Ausscheidung eines Oeles. Letzteres scheint *p*-Hydroxyphenol zu sein, wurde aber bis jetzt nicht näher untersucht.

Dieser Befund regte dazu an, die *p*-Cumarsäure auf das gleiche Verhalten zu untersuchen.

Dieselbe wird nämlich nach Hlasiwetz¹⁾ und Eigel²⁾ am Besten dargestellt, indem man Aloë mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit kocht, die Lösung auf ein geeignetes Volum eindampft und die Säure dann mit Aether auszieht.

Wir haben die nöthige *p*-Cumarsäure aus dem salzsauren Salz der *p*-Amidozimmtsäure durch Diazotiren und im Gegensatz zu Eigel ganz gute Resultate erhalten. Man kann sehr wohl 5 g salzsaure *p*-Amidozimmtsäure diazotiren, muss aber in sehr verdünnter Lösung arbeiten, darf keinen Ueberschuss an Säure anwenden und muss die Diazoverbindung eben zum Kochen erhitzen und dann die heisse Lösung sofort in ein gekühltes Gefäss filtriren. Es scheidet sich dann die *p*-Cumarsäure in guter Ausbeute ab.

Die so erhaltene Säure zeigte sich nun gegen verdünnte Säuren noch weit empfindlicher als die *o*-Cumarsäure.

Wird sie nur 5 Minuten in saurer, wässriger Lösung gekocht, so zersetzt sie sich unter Kohlensäureentwicklung und Abscheidung eines Oeles, welches allem Anschein nach *o*-Hydroxystyrol ist.

Es geht aus dem Versuche hervor, dass die Darstellungsmethode der *p*-Cumarsäure nach Hlasiwetz und Eigel eine verfehlte ist, da hierbei der grösste Theil der Säure zersetzt wird. Es erscheint nicht unwichtig, darauf aufmerksam zu machen, da die *p*-Cumarsäure wiederholt als Spaltungsproduct von Glucosiden (Aloë, Naringin) beobachtet worden ist; es ist in solchen Fällen jedenfalls rationeller, die Spaltung mit Kalilauge als mit verdünnter Schwefelsäure vorzunehmen, da im ersteren Falle eine Zersetzung der *p*-Cumarsäure ausgeschlossen ist.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 136, 31.

²⁾ Diese Berichte XX, 2528.
