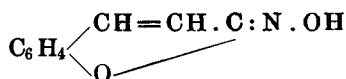


556. Friedrich Aldringen: Ueber Thiocumarine und Abkömmlinge derselben ¹⁾.

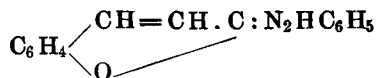
[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLX; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Vor mehreren Jahren hat Tiemann ²⁾ gezeigt, dass bei dem Schmelzen von Cumarin $C_6H_4 \begin{cases} CH=CH \cdot CO \\ O \end{cases}$ mit Schwefelphosphor

Thiocumarin $C_6H_4 \begin{cases} CH=CH \cdot CS \\ O \end{cases}$ entsteht und dass dieses unter der Einwirkung von Hydroxylamin in Cumaroxim



und von Phenylhydrazin in eine Verbindung von der Formel



übergeht. Das Cumaroxim und das Phenylhydrazinderivat des Cumarins bilden sich nicht bei der directen Einwirkung von Hydroxylamin bezw. Phenylhydrazin auf Cumarin.

Das Cumarin ist ein δ -Lacton. Hr. Prof. Tiemann hat mich veranlasst, zu prüfen, ob die obigen Umsetzungen auch bei Verbindungen verwandter Constitution eintreten. Bislang ist es nicht gelungen, den Sauerstoff in der Carbonylgruppe von γ -Lactonen durch Schmelzen mit Schwefelphosphor gegen Schwefel auszutauschen; alle δ -Lactone aber, welche als directe Derivate des Cumarins erscheinen und durch Austausch von Wasserstoff im Benzolkern oder dem sauerstoffhaltigen Seitenring des Cumarins durch andere Atome bezw. Atomgruppen entstanden gedacht werden können, geben die obigen für das Cumarin charakteristischen Reactionen.

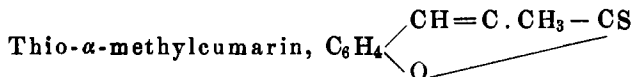
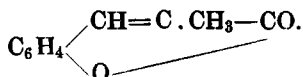
Ich beschreibe im Folgenden eine Anzahl von Körpern, zu denen ich auf diesem Wege gelangt bin.

Die α -alkylirten Cumarine $C_6H_4 \begin{cases} CH=CR-CO \\ O \end{cases}$ habe ich nach

den Vorschriften Perkin's durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit den Anhydriden und Natriumsalzen der Homologen der Essigsäure dargestellt.

¹⁾ Siehe auch F. Aldringen, Inaug.-Diss. Berlin 1889.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1661.

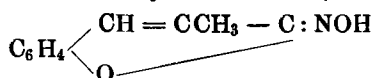
1. Derivate des bei 90° schmelzenden α -Methylcumarins,

wird durch Erhitzen von α -Methylcumarin mit Phosphorpentasulfid auf 120° gewonnen. Die Schmelze wird mit Benzol ausgekocht und der Benzolrückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die sich ausscheidenden Krystalle werden durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff von anhaftendem Schwefel befreit.

Das Thio- α -methylcumarin bildet gelbe, bei 122° schmelzende Nadeln, ist unzersetzt sublimirbar, unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Es wird durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge in α -Methylcumarin und Schwefelkalium zerlegt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₀	120	68.18	67.97	—
H ₈	8	4.55	4.98	—
O	16	9.09	—	—
S	32	18.18	—	18.21
	176	100.00		

 α -Methylcumaroxim,

bildet sich, wenn man die alkoholische Lösung des Thio- α -methylcumarins mit Hydroxylamin bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung kocht. Die Entfärbung der gelben Lösung zeigt das Ende der Reaction an.

Das α -Methylcumaroxim wird durch Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol in farblosen, bei 166° schmelzenden Nadeln erhalten, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol und schwer in Wasser.

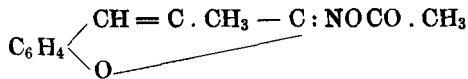
Eisenchlorid ruft in der Lösung des von Tiemann beschriebenen Cumaroxims eine braunrothe Färbung hervor, giebt aber weder mit dem α -Methylcumaroxim noch mit den später beschriebenen Homologen desselben eine Farbenreaction. Auf Zusatz von Fehling'scher Lösung zu der Lösung der genannten Oxime tritt weder Verfärbung noch Fällung ein.

Das α -Methylcumaroxim löst sich in Alkalien und Säuren, ist gegen Kalilauge sehr beständig, wird aber durch Kochen mit concentrirter Salzsäure allmählich in α -Methylcumarin und salzsaures Hydroxylamin zerlegt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₀	120	68.57	68.12	—
H ₉	9	5.13	5.41	—
N	14	8.01	—	8.34
O ₂	32	18.29	—	—
	175	100.00.		

α -Methylcumaroximessigäther.



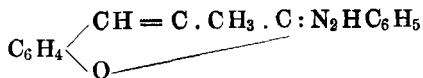
bildet sich bei dem Auflösen von α -Methylcumaroxim in erwärmtem, überschüssigem Acetylchlorid und scheidet sich bei dem Eingiessen der erkalteten Flüssigkeit in Sodalösung als halbflüssige Masse ab, die nach kurzer Zeit vollständig erstarrt.

Die Verbindung wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten, löst sich leicht in Alkohol und Aether und kaum in Wasser. Sie schmilzt bei 56°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₂	144	66.36	66.27	—
H ₁₁	11	5.07	5.35	—
N	14	6.45	—	6.78
O ₃	48	22.12	—	—
	217	100.00.		

α -Methylcumarphenylhydrazon,



wird durch Erhitzen von Thio- α -methylcumarin mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung erhalten. Die Zersetzung geht langsam von Statten und die Schwefelwasserstoffentwicklung hört erst nach Wochen vollständig auf.

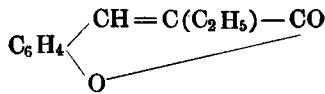
Das α -Methylcumarphenylhydrazon krystallisirt aus Alkohol in gelben, bei 116° schmelzenden Nadeln, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und wird von concentrirter Schwefelsäure mit intensiv grüner Farbe aufgenommen.

Elementaranalyse:

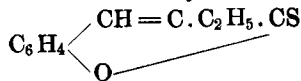
	Theorie		Versuch	
C ₁₆	192	76.80	76.63	—
H ₁₄	14	5.60	5.52	—
N ₂	28	11.20	—	11.14
O	16	6.40	—	—
	250	100.00.		

Die entsprechenden Derivate des α -Aethylcumarins und des α -Isopropylcumarins werden in genau gleicher Weise dargestellt; ich begnüge mich aus diesem Grunde damit, kurz die Eigenschaften der betreffenden Körper anzuführen.

2) Derivate des bei 71° schmelzenden α -Aethylcumarins,



Thio- α -äthylcumarin,

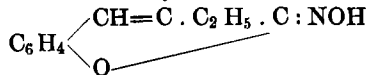


Gelbrothe, bei 93—94° schmelzende, bei höherer Temperatur sublimirende Blättchen, löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₁	132	69.47	69.65	—
H ₁₀	10	5.26	5.29	—
S	32	16.84	—	17.11
O	16	8.42	—	—
	190	100.00.		

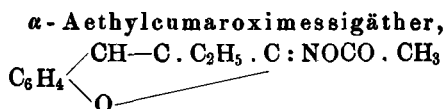
α -Aethylcumaroxim,



Lange, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 157°, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, weniger löslich in siedendem Wasser, verhält sich gegen Alkalien und Säuren wie das α -Methylcumaroxim:

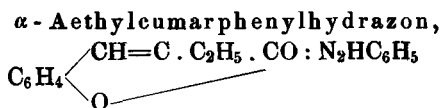
Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₁	132	69.83	69.49	—
H ₁₁	11	5.82	6.23	—
N	14	7.42	—	7.26
O ₂	32	16.93	—	—
	189	100.00.		



Weisse, bei 61° schmelzende Nadeln, löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Elementaranalyse:

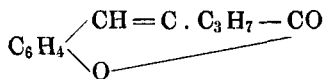
	Theorie		Versuch	
C ₁₃	156	67.53	67.78	—
H ₁₃	13	5.63	6.03	—
N	14	6.06	—	6.25
O ₃	48	20.78	—	—
	231	100.00.		



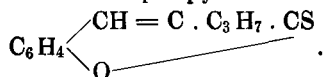
bildet sich noch langsamer als das Hydrazon des α -Methylcumarins. Gelbe, bei 115° schmelzende Nadeln, löslich in Alkohol, Aether und Benzol, giebt mit conc. Schwefelsäure eine intensiv grüne Farbenreaction. Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₇	204	77.26	77.04	—
H ₁₆	16	6.06	6.11	—
N ₂	28	10.62	—	10,62
O	16	6.06	—	—
	264	100.00.		

3. Derivate des bei 54° schmelzenden α -Isopropylcumarins,

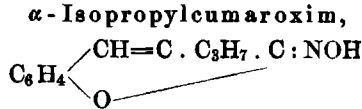


Thio- α -isopropylcumarin,



Rothgelbe, bei 81° schmelzende, bei höherer Temperatur sublimirende Nadeln, löslich in heissem Alkohol und Benzol, schwer löslich in Aether. Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₂	144	70.60	70.26	—
H ₁₂	12	5.88	5.97	—
S	32	15.68	—	16.03
O	16	7.84	—	—
	204	100.00.		

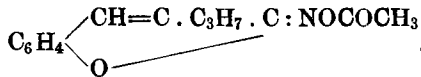


Weisse, bei 171° schmelzende Prismen, löslich in Alkohol, Aether und Benzol, nahezu unlöslich selbst in siedendem Wasser.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₂	144	70.93	71.03	—
H ₁₃	13	6.40	6.81	—
N	14	6.90	—	7.00
O ₂	32	15.77	—	—
	203	100.00.		

α -Isopropylcumaroximessigäther,

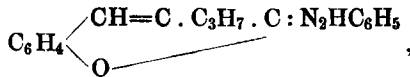


Weisse, kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 85°, löslich in Alkohol und Aether.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₄	168	68.57	68.64	—
H ₁₅	15	6.12	6.58	—
N	14	5.72	—	6.05
O ₃	48	19.59	—	—
	245	100.00.		

α -Isopropylcumarphenylhydrazon,

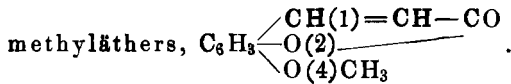


bildet sich ebenfalls sehr langsam unter den früher angegebenen Bedingungen. Gelbe, bei 112° schmelzende Nadeln, löslich in Alkohol, Aether und Benzol, giebt mit conc. Schwefelsäure eine grüne Farbenreaction.

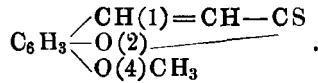
Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₈	216	77.70	77.18	—
H ₁₈	18	6.47	7.11	—
N ₂	28	5.76	—	10.11
O	16	16.07	—	—
	278	100.00.		

4. Derivate des bei 114° schmelzenden Umbelliferon-



Thioubelliferonmethyläther,



Das Umbelliferon lässt sich durch Schmelzen mit Phosphorpentasulfid nicht glatt in die entsprechende Thioverbindung überführen, aber der Methyläther des Umbelliferons verhält sich gegen das genannte Agens genau wie das Cumarin.

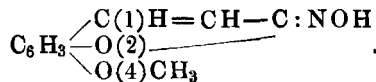
Die erhaltene Thioverbindung bildet gelbe, bei 114° schmelzende Nadeln, löslich in Alkohol, Aether und Benzol, nahezu unlöslich in Wasser; sie wird am besten aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Siedende Kalilauge spaltet aus Thioubelliferonmethyläther den Schwefel ab; der aus der alkalischen Flüssigkeit durch Mineralsäuren gefällte Niederschlag ist indessen nicht Umbelliferonmethyläther, sondern wahrscheinlich Umbelliferonmonomethyläthersäure.

Elementaranalyse des Thioubelliferonmethyläthers:

	Theorie		Versuch	
C ₁₀	120	62.50	62.39	—
H ₈	8	4.17	4.20	—
S	32	16.67	—	16.64
O ₂	32	16.67	—	—
	192	100.00		

Umbelliferonmethylätheroxim,

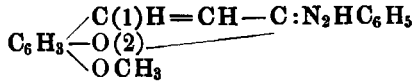


Krystallisirt aus Wasser in langen, verfilzten, bei 138° schmelzenden Nadeln, löst sich leicht in siedendem Wasser, Alkohol und Aether, wird in wässriger Lösung durch Eisenchlorid braunroth gefärbt und verhält sich gegen Säuren und Alkalien wie Cumaroxim.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₀	120	62.83	62.58	—
H ₉	9	4.71	5.03	—
N	14	7.33	—	7.32
O ₃	48	25.13	—	—
	191	100.00		

Umbelliferonmethylätherphenylhydrazon,



Bildet sich bei vierzehntägigem Erhitzen einer alkoholischen Lösung äquimolekularer Mengen von Thioumbelliferonmethyläther und Phenylhydrazin. Erst in der angegebenen Zeit kommt die Schwefelwasserstoffentwicklung vollständig zu Ende. Das gebildete Phenylhydrazon krystallisirt aus Alkohol in dicken, gelben, bei 115° schmelzenden Nadeln, löst sich in Alkohol, Aether und Benzol und giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine blaugrüne Farbenreaction.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₆	192	72.18	72.13	—
H ₁₄	14	5.26	5.63	—
N ₂	28	10.53	—	10.33
O ₂	32	12.03	—	—
	266	100.00		

557. E. Seelig: Ueber Glycerinderivate.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DCCCLXI; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

Kocht man 400 g Glycerin, wie es von Kahlbaum mit dem specifischen Gewicht 1.25, also 95 procentig bezogen werden kann, 8½ Stunden lang mit 1000 g Eisessig am Rückflusskühler, destillirt hierauf bis zu 116° (Temperatur des siedenden Eisessigs, welche übrigens bei gegebener Anregung zum Sieden in Form einer eingesenkten Kapillare bei 115° liegt) ab, ersetzt das erhaltene Destillat (ca. 270 g) durch ein gleiches Gewicht frischen Eisessig und kocht weitere 17 Stunden am Rückflusskühler, so erhält man nach dem Abdestilliren der Essigsäure durch Rectificiren im Vacuum ein unter 40 mm Druck in der Hauptsache zwischen 172—174° übergehendes Product von beistehender procentischer Zusammensetzung:

	Kohlenstoff	Wasserstoff
Product	47.84	6.83 pCt.
Glycerindiacetat verlangt	47.73	6.82 »
Glycerintriacetat . . .	49.55	6.42 »