

oder hellgrüne Krystalle, die bei 203° schmelzen, dieselbe Zusammensetzung zeigen wie der Ausgangskörper und wie gesagt *o*-Cyanbenzamid sind.

Analyse: Ber. für $C_8H_6N_2O$.

Procente: C 65.8, H 4.1, N 19.2.

Gef. » » 66.2, » 4.2, » 19.5.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, Aether und Benzol, ziemlich löslich in Aethyl- und Methyl-Alkohol, sehr leicht löslich in Eisessig. In Alkali löst sich das Amid sehr leicht unter Abspaltung von Ammoniak und Bildung von Phtalimid. Ueberhaupt ist die Cyangruppe in dieser Verbindung sehr leicht verseifbar. So entsteht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid fast ausschliesslich Phtalimid; nur wenn man Anhydrid anwendet, das absolut frei von Essigsäure ist, erhält man eine kleine Menge eines alkalionlöslichen Körpers, der bei $168-169^{\circ}$ schmilzt und aller Wahrscheinlichkeit nach ein Acetylproduct darstellt. Auch bei dem Versuch, auf die fein zerriebene, in Wasser suspendirte Substanz gasförmige salpetrige Säure einwirken zu lassen, um so die *o*-Cyanbenzoëssäure zu erhalten, konnte unter den verschiedensten Bedingungen stets nur Phtalimid gewonnen werden was übrigens von vornherein anzunehmen war, da die *o*-Cyanbenzoëssäure selbst, nach der Angabe ihres Entdeckers, sehr leicht in Phtalimid übergeht. Dagegen ist der Körper ziemlich beständig gegen concentrirte Schwefelsäure. Uebergiesst man ihn unter Eiskühlung mit dieser Säure, so löst er sich in wenigen Minuten klar auf. Giesst man die Lösung nun auf Eis und neutralisirt mit Ammoniak, so erhält man den Ausgangskörper unverändert zurück. Nach dem ganzen Verhalten der Verbindung ist es wohl kaum zweifelhaft, dass dieselbe das Nitrilamid der *o*-Phtalsäure darstellt.

301. R. Stoermer: Ueber die Synthese von Cumaron und Cumaronderivaten aus Phenoxyacetalen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 2. Juli.)

Eine Mittheilung von Julius Hesse¹⁾ im soeben erschienenen Hefte der »Berichte«, veranlasst mich, über die denselben Gegenstand betreffenden Resultate zu berichten, die ich seit fast zwei Jahren in Gemeinschaft mit den Herren Gieseke, Schmidt und Schröder im hiesigen Laboratorium erhalten habe und die ich ausführlich zusammen mit denen aus den Untersuchungen über die Phenacetole²⁾ an anderer Stelle zu publiciren gedenke.

¹⁾ Diese Berichte 30, 1438.

²⁾ R. Stoermer, diese Berichte 28, 1253.

Das Product aus Phenolnatrium und Chloracetal ist schon mehrfach der Gegenstand von Untersuchungen gewesen¹⁾, doch ist es bisher nicht gelungen, das Phenoxyacetal zum Cumaron zu condensiren. Nach den von mir angestellten Untersuchungen über die Phenyläther des Acetonalkohols, die Phenoxyacetone oder Phenacetole, die ich in meiner Habilitationsschrift²⁾ niedergelegt habe, war es mir nicht zweifelhaft, dass auch die diesen Ketonen so ähnlichen Aldehyde sich zu Cumaronen condensiren liessen, vorausgesetzt, dass sich das richtige Condensationsmittel finden liess. Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen stellte sich eine 33-procentige Lösung von Chlorzink in Eisessig als vorzüglich geeignet heraus, den Ringschluss herbeizuführen. Mit diesem Condensationsmittel sind dann im Laufe der Zeit alle dargestellten Phenoxyacetale, resp. deren Aldehyde, in die zugehörigen Cumarone übergeführt worden. Bezüglich der daraus zu ziehenden theoretischen Folgerungen, insbesondere beim β -Naphtho- α -furan, muss ich einstweilen auf meine Habilitationsschrift verweisen, bis ich Gelegenheit finden werde, diese eingehender zu publiciren.

Acetaläther der Naphtole (gemeinsam mit Hrn. Gieseke).

β -Naphtoxylacetal, $C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$.

Dargestellt aus β -Naphtol (9.4 g), Chloracetal (10 g) und der darauf berechneten Menge Natriumäthylat (1.5 g Natrium) durch Erhitzen im Rohr auf 160—170° (6 Stunden). Schweres, fast farbloses Oel vom Sdp. 206—207° bei 17 mm. Spec. Gew. = 1.0654 bei 14°, $n_{(D)}$ = 1.557 bei 16°. Ausbeute 70 pCt.

Analyse: Ber. Procente: C 73.85, H 7.69.

Gef. * * 74.02, * 8.12.

β -Naphtoxylacetaldehyd, $C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH)_2$.

Dargestellt wie der Phenoxyacetaldehyd von Pomeranz³⁾. Aus viel kochendem Wasser umkrystallisirt, bildet er feine weisse Nadeln, sehr löslich in Aether, Alkohol, Benzol u. s. w., schwer in Wasser. Schmp. 87°. Reducirt stark Fehling's Lösung und ammoniakalische Silberlösung; ist nicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Analyse: Ber. Procente: C 70.59, H 5.88.

Gef. * * 70.40, 70.17, * 6.27, 5.90.

Das Semicarbazon bildet feine weisse, bläulich fluorescirende Krystalle vom Schmp. 182°.

Analyse: Ber. Procente: N 17.28.

Gef. * * 17.28.

¹⁾ Monatshefte 15, 739; diese Berichte 24, 162.

²⁾ Ueber Synthesen in der Cumaronreihe; Habilitationsschrift von Dr. R. Stoermer, Rostock, Carl Boldt'sche Hofbuchdruckerei.

³⁾ Monatshefte f. Chem. 15, 739.

Das Phenylhydrazon stellt weisse Krystalle vom Schmp. 145° dar, die sich an der Luft bald bräunen und zersetzen.

Analyse: Ber. Procente: N 10.14.
Gef. » » 10.37.

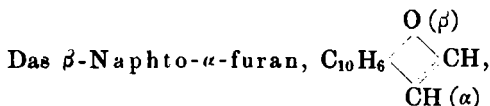
Das Oxim. Voluminöse weisse Kryställchen vom Schmp. 123.5°, löslich in Alkohol und in Alkalien.

Analyse: Ber. Procente: N 6.96.
Gef. » » 7.03.

β -Naphtoxyacetonitril, $C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CN$,

wurde nach der Methode von Lach¹⁾ aus dem Oxim durch Essigsäureanhydrid erhalten. Weisse glänzende Blättchen vom Schmp. 72°, leicht löslich in Aether und Alkohol.

Analyse: Ber. Procente: N 7.65.
Gef. » » 7.50.



wird in folgender Weise erhalten. Ein Theil des Aldehydes wird einer Auflösung von 3 Theilen Chlorzink in 10 Theilen Eisessig zugesetzt und das Gemisch nicht über 10 Minuten am Rückflusskühler erhitzt. Man giesst danach in Wasser und destillirt mit Wasserdämpfen das Naphtofuran ab, das auf diese Weise in farblosen, schönen, silberglänzenden Nadeln erhalten wird vom scharfen Schmp. 60—61° (Hesse 65°). Es löst sich in Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Erwärmen schwach violett wird, um schliesslich in Schmutzig-blaugrün überzugehen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8O$.

Procente: C 85.71, H 4.76.
Gef. » » 85.75, » 5.04.

Mit Pikrinsäure entsteht ein in rothgelben Nadeln krystallisirendes Pikrat vom Schmp. 141°. Dies ist löslich in Aether, Alkohol und Benzol.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8O \cdot C_6H_3(NO_2)_3 \cdot OH$.

Procente: N 11.02.
Gef. » » 10.62.

Dass dieser Körper wirklich das β -Naphto- α -furan darstellt, konnte durch seine Synthese aus dem β -Naphtol- α -aldehyd von Kauffmann²⁾ nachgewiesen werden, der über das β -Naphtocumarin in dasselbe Furan vom Schmp. 60—61° übergeführt werden konnte.

¹⁾ Diese Berichte 17, 1571.

²⁾ Diese Berichte 15, 805.

Die dabei erhaltene



bildet weisse Kryställchen vom Schmp. 191—192°. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, schwer in Wasser.

Analyse: Ber. Procente: C 73.58, H 3.77.

Gef. » » 73.33, » 3.47.

α -Naphtoxylacetal

ist ebenfalls ein Oel vom Sdp. 207.—208° bei 18 mm. Spec. Gew. = 1.0698 bei 14°, $n_{(D)} = 1.5610$ bei 16°.

Analyse: Ber. Procente: C 73.85, H 7.69.

Gef. » » 73.56, » 7.71.

α -Naphtoxylacetaldehyd.

Erstarrt erst allmählich und bildet beim Umkrystallisiren aus Wasser grosse kugelig-strahlige Aggregate. Schmp. 86°.

Analyse: Ber. Procente: C 70.59, H 5.88.

Gef. » » 71.00, 70.37, » 6.45, 6.04.

Das Semicarbazon schmilzt bei 149—150°, das Phenylhydrazon ist sehr zersetzlich, das Oxim zeigt den Schmp. 108°.

Das α -Naphtofuran

konnte, im Gegensatz zu Hesse, nicht fest erhalten werden. Es bildet nach unseren Untersuchungen ein schweres, stark lichtbrechendes Oel vom spec. Gewicht 1.1504 bei 14°. Nach der Chlorzink-eisessigmethode wurde dieser Körper allerdings nur in schlechter Ausbeute erhalten, so dass es nicht unmöglich ist, dass das Erstarren durch sehr kleine Unreinigkeiten verhindert wurde, die indess auf die Analysenreinheit anscheinend keinen Einfluss ausübten. Das Furan löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit schmutzig-dunkelblaugrüner Farbe und röthlicher Fluorescenz.

Analyse: Ber. Procente: C 85.71, H 4.76.

Gef. » » 85.51, » 4.96.

Das Pikrat schmilzt bei 113°.

Analyse: Ber. Procente: N 11.02.

Gef. » » 10.83.

Synthese des Cumarons aus Phenoxylacetal.

Ein Theil des Phenoxylacetaldehyds wird in dem obigen Chlorzink-eisessiggemisch aufgelöst und damit eben bis zum Sieden erhitzt. Das braunrothe Reactionsproduct wird in Wasser gegossen und sofort mit Natronlauge übersättigt. Beim Destilliren mit Wasserdämpfen scheiden sich im Destillat Oeltröpfchen aus, die ausgeäthert, getrocknet

und fractionirt werden. Sdp. 172—173°. Der Körper erwies sich nach seinen Reactionen als reines Cumaron.

Analyse: Ber. Procente: C 81.35, H 5.08.

Gef. » » 81.00, » 5.41.

Das Pikrat zeigte den richtigen Schmp. 102°.

Was die Acetalderivate des *p*- und *m*-Kresols anlangt, so sind einige kleine Unterschiede in den Schmelz- resp. Siede-Punkten zwischen den Untersuchungen von Hesse und denen des Hrn. H. Schmidt, der diese Substanzen eingehend erforschte, zu constatiren.

p-Kresoxylacetal, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

Siedet unter gewöhnlichem Druck bei 270° (Hesse 262—263°) aber nicht ganz ohne Zersetzung. Sdp. bei 20 mm 157—158°. Spec. Gewicht = 0.9959 bei 22°.

p-Kresoxylacetaldehydhydrat, $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}_2)$.

Der Aldehyd geht beim Destilliren im Dampfstrom ölig über, erstarrt dann und schmilzt bei 58° (Hesse 65°).

Analyse: Ber. Procente: C 64.28, H 7.14.

Gef. » » 64.51, » 7.12.

p-Kresoxylacetaldehyd, $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$.

Beim Erhitzen im stark verdünnten Raum verliert das Hydrat Wasser und der Aldehyd siedet dann bei 27 mm bei 126°. Farbloses, süßlich-aromatisch riechendes Oel, sehr hygroskopisch und an der Luft bald wieder zum Hydrat erstarrend.

Analyse: Ber. Procente: C 72.00, H 6.67.

Gef. » » 72.19, » 6.92.

Das *p*-Kresoxylacetaldehydhydraton.

Feine weisse Nadeln vom Schmp. 111° (Hesse 106°), die sich an der Luft bald röthlich färben.

Analyse: Ber. Procente: N 11.66.

Gef. » » 11.71. 1)

Das Semicarbazon schmilzt bei 177°.

Das *p*-Kresoxylacetaldoxim zeigt die bedeutendste Abweichung im Schmp. gegen die Angaben von Hesse. Schmp. 99° C. (Hesse 68°) 2).

Analyse: Ber. Procente: N 8.48.

Gef. » » 8.40.

Das Oxim geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in das

1) Hier liegt wohl versehentlich bei Hesse die Angabe der Analyse einer anderen Substanz vor.

2) Vielleicht handelt es sich um Isomere oder es liegt ein Druckfehler vor, wie sich deren in den berechneten Procentzahlen etliche finden.

p-Kresoxylessigsäurenitril, $C_7H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CN$

über, das sich aus der Fraction 250—260° beim Abkühlen in grossen breiten Nadeln abscheidet. Schmp. 40° C.

Analyse: Ber. Procente: N 9.52.

Gef. » » 9.70.

m-Kresoxylacetal, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$.

Schwach aromatisch riechendes Oel vom Sdp. 267—268° C. (Hesse 262—263°). Spec. Gewicht 0.9728 bei 14° C.

m-Kresoxylacetaldehydhydrat.

Schmp. 57° (Hesse 56°). Stark und durchdringend riechende farblose Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: C 64.28, H 7.14.

Gef. » » 64.01, » 7.09.

Das Oxim bildet sehr feine, farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 87° (Hesse 82°).

Analyse: Ber. Procente: N 8.48.

Gef. » » 8.61.

Das *m*-Kresoxylessigsäurenitril.

Gelbliche Flüssigkeit von charakteristischem Nitrilgeruch. Siedepunkt 254°.

Analyse: Ber. Procente: N 9.52.

Gef. » » 9.38.

o-Kresoxylacetal, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$.

Oel von schwach aromatischem Geruch. Sdp. 262°. Spec. Gewicht 0.9928 bei 22°.

o-Kresoxylacetaldehydhydrat

bildet farblose Nadeln vom Schmp. 74°, und zeigt denselben durchdringenden Geruch, wie die Isomeren.

Analyse: Ber. für $C_9H_{12}O_3$.

Procente: C 64.28, H 7.14.

Gef. » » 64.10, » 7.37.

o-Kresoxylacetaldehydsemicarbazon

krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadelchen vom Schmp. 151°.

Analyse: Ber. Procente: N 20.28.

Gef. » » 20.36.

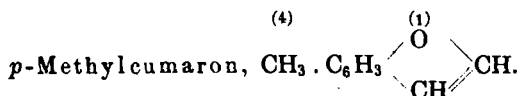
Das Oxim bildet farblose, starre Nadeln vom Schmp. 117°, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, schwerer in Wasser.

Analyse: Ber. Procente: N 8.48.

Gef. » » 8.56.

Synthese der drei isomeren Methylcumarone.

Zur Darstellung trägt man zweckmässig ein Theil Acetal in eine Lösung von 3 Theilen Chlorzink in 10 Theilen Eisessig ein und erhitzt kurze Zeit. Die Dauer des Erhitzens ist abhängig von der Beständigkeit des Cumarons. Das Reactionsgemisch übersättigt man sofort mit Natronlauge und destillirt das Methylcumaron im Dampfstrom ab. Aus dem Destillat wird es durch Aether ausgezogen und durch Fractioniren gereinigt. Die Analysen aller drei Methylcumarone liegen leider noch nicht vollständig vor, wohl aber die der zugehörigen Pikrate, doch lassen die Siedepunkte und sonstigen Reactionen keinen Zweifel an ihrer Eigenschaft als Cumarone übrig.



Farbloses Oel von kohlenwasserstoffähnlichem Geruch. Sdp. 197° bis 199°. Färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure schön dunkelrothbraun.

Analyse: Ber. Procente: C 81.81, H 6.06.

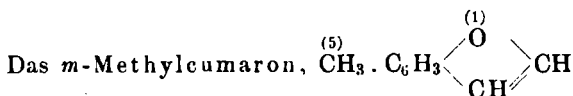
Gef. » » 81.58, » 6.43.

Spec. Gewicht 1.0467 bei 15°. Brechungsindex $n = 1.5470$ bei 16°. Berechnete Molekularrefraction $\mathfrak{M} = 39.11$, gef. $\mathfrak{M} = 40.02$.

Das Pikrat krystallisirt in schönen gelben Nadeln und schmilzt bei 73°.

Analyse: Ber. Procente: N 11.63.

Gef. » » 11.52.



ist gleichfalls ölig und unterscheidet sich im Geruch nur wenig von den Isomeren. Sdp. 195—196°. Färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure prachtvoll dunkelviolett. Spec. Gewicht 1.056 bei 16°, Brechungsindex $n = 1.5540$ bei 16°. Berechnete Molekularrefraction $\mathfrak{M} = 39.11$, gef. $\mathfrak{M} = 40.08$.

Das Pikrat bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 72°.

Analyse: Ber. Procente: N 11.63.

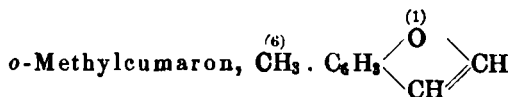
Gef. » » 11.74.

Die Bildung des Cumarons aus dem *m*-Kresoxylacetal lässt auch die Bildung eines Isomeren zu. Es wurde deswegen aus dem *m*-Homosalicylaldehyd das zugehörige Cumarin dargestellt und aus diesem das Cumaron, das nun bei 192—193° siedete und ein schon bei 67° schmelzendes Pikrat lieferte.

Analyse: Ber. Procente: N 11.63.

Gef. » » 11.55.

Hiernach ist es möglich, dass beim Ringschluss etwas von dem isomeren Methylcumaron entstanden ist, wodurch der Siedepunkt und der Schmelzpunkt des Pikrats etwas modificirt sein dürfte.



Dieser Körper entstand in besserer Ausbeute, als die beiden Isomeren. Farbloses, angenehm riechendes Oel vom Sdp. 190–191°. Brechungsindex $n = 1.5525$ bei 17°.

Analyse: Ber. Procente: C 81.81, H 6.06.

Gef. » » 81.66, » 6.18.

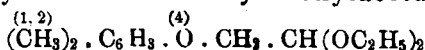
Das Pikrat schmilzt auffallender Weise höher, als die der Isomeren, nämlich bei 109°.

Analyse: Ber. Procente: N 11.63.

Gef. » » 11.71.

Acetaläther der Xylenole (gemeinsam mit Herrn Schröder).

Asymmetrisches *o*-Xylenoxylacetal,



bildet ein schwach aromatisch riechendes Oel vom Sdp. 168° bei 20 mm. Spec. Gewicht 0.992 bei 16°.

Analyse: Ber. Procente: C 70.59, H 9.24.

Gef. » » 70.46, » 9.06.

o-Xylenoxylacetaldehydhydrat.

Bleibt bei der Destillation mit Wasserdämpfen leicht ölig, schmilzt nach dem Erstarren bei 38°. Von intensivem Geruch. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

Analyse: Ber. Procente: C 65.93, H 7.69.

Gef. » » 65.72, » 7.71.

o-Xylenoxylacetaldoxim.

Bildet weisse, geruchlose, Nadeln, löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Wasser. Schmp. 99°.

Analyse: Ber. Procente: N 7.82.

Gef. » » 7.84.

Das Phenylhydrazon bildet weissgelbe Blättchen, welche sich an der Luft leicht braunroth färben. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. Schmp. 68°.

Analyse: Ber. Procente: N 11.02.

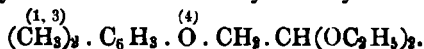
Gef. » » 10.89.

Das Semicarbazon, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, bildet kleine weisse Nadelchen, schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Schmp. 187° .

Analyse: Ber. Procente: N 19.00.

Gef. » » 19.05.

Asymmetrisches *m*-Xylenoxylacetal,



Farbloses, wenig riechendes Oel vom Schmp. 273° . Spec. Gew. 0.995 bei 16° .

Analyse: Ber. Procente: C 70.59, H 9.24.

Gef. » » 70.09, » 9.42.

a.m-Xylenoxylacetaldehydhydrat.

Weisse lange Nadeln von starkem Citronengeruch. Löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Schmp. 62° .

Analyse: Ber. Procente: C 65.93, H 7.69.

Gef. » » 65.23, » 8.01.

Das Oxim bildet weisse, geruchlose Nadeln vom Schmp. 98° .

Analyse: Ber. Procente: N 7.82.

Gef. » » 7.97.

Das Phenylhydrazon schmilzt bei $91-92^\circ$.

Das Semicarbazon bei $116-117^\circ$.

p-Xylenoxylacetal, $(\text{CH}_3)_{(1,4)} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2^{(2)}$.

Siedet bei $278-279^\circ$ als farbloses Oel. Spec. Gew. 0.972 bei 16° .

Analyse: Ber. Procente: C 70.59, H 9.24.

Gef. » » 69.41, » 9.96.

p-Xylenoxylacetaldehydhydrat.

Aromatisch riechende Krystalle vom Schmelzpunkt $63-64^\circ$.

Analyse: Ber. Procente: C 65.93, H 7.69.

Gef. » » 65.19, » 8.21.

Das Oxim bildet farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 114° .

Analyse: Ber. Procente: N 7.82.

Gef. » » 8.10.

Das Semicarbazon schmilzt bei 104° .

p-Aethylphenoxylacetal, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2^{(4)}$, bildet eine schwach aromatisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt $288-289^\circ$, die beim Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure übergeht in das

p-Aethylphenoxylacetaldehydhydrat.

Weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 49° . Durchdringend nach Citronen riechend

Analyse: Ber. Procente: C 65.93, H 7.69.

Gef. » » 65.3, » 7.99.

Das daraus erhaltene Oxim schmilzt bei 104°.

Cumaron e, C₁₀H₁₀O¹⁾.

m-p-Dimethylcumaron (aus *α-o*-Xylenoxylacetal) bildet ein schwach gelblich gefärbtes Oel vom Siedepunkt 221° und angenehmem aromatischen Geruch. Die stark lichtbrechende Flüssigkeit besitzt das spec. Gew. 1.060 bei 15°.

Brechungsindex = 1.5515 bei 15°.

Berechnete Molekularrefraction: \mathfrak{M} = 43.68.

Gef. » » = 43.97.

Analyse: Ber. Procente: C 82.19, H 6.85.

Gef. » » 82.10, » 6.90.

Das Cumaron färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure bordeaux roth, durch Wasser tritt schwache Grünfärbung ein.

Das Pikrat krystallisirt in schönen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 65—66°, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Analyse: Ber. Procente: N 11.2.

Gef. » » 11.32.

o-p-Dimethylcumaron (aus *α-m*-Xylenoxylacetal) bildet ein stark lichtbrechendes, intensiv riechendes Oel vom Siedepunkt 221—222°. Spec. Gew. 1.036 bei 16°. Brechungsindex = 1.5412 bei 16°

Berechnete Molekularrefraction: \mathfrak{M} = 43.68.

Gef. » » = 44.29.

Analyse: Ber. Procente: C 82.19, H 6.85.

Gef. » » 81.47, » 7.31.

Giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine methylviolette Färbung, die durch Wasser entfärbt wird.

Das in gelben Nadeln krystallisirende Pikrat schmilzt bei 78—79°.

Analyse: Ber. Procente: N 11.2.

Gef. » » 11.41.

o-m-Dimethylcumaron (aus *p*-Xylenoxylacetal), ist seinen Isomeren sehr ähnlich, siedet aber schon bei 216°. Spec. Gew. = 1.041 bei 16°, Brechungsindex = 1.5490 bei 16°.

Analyse: Ber. Procente: C 82.19, H 6.85.

Gef. » » 81.65, » 7.13.

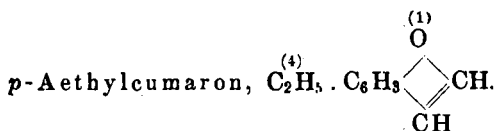
Färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure erst violett, später beim Erwärmen tiefblau, durch Wasser tritt Entfärbung ein.

¹⁾ Ueber die Nomenclatur der höheren Homologen des Cumarons werde ich demnächst Vorschläge zu machen mir erlauben. R. St.

Das P i k r a t schmilzt bei 101°.

Analyse: Ber. Procente: N 11.2.

Gef. » » 11.52.



Bildet ein stark lichtbrechendes Oel vom Siedepunkt 217—218°. Es färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure bläulich rosa, später schwach blaustichig-roth. Durch Wasser tritt Entfärbung ein.

Pseudocumenoxylacetal, $(CH_3)_3 \cdot C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$.

Entsteht nach Hrn. Schmidt in sehr guter Ausbeute aus Pseudocumenol und bildet eine gelbliche Flüssigkeit von schwachem, angenehmen Geruch. Siedepunkt 290°. Spec. Gew. = 0.9886.

Pseudocumenoxylacetaldehydhydrat.

Geht beim Destilliren mit Wasserdämpfen ölig über und erstarrt nur schwierig. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet es feine farblose Nadeln, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwieriger in Wasser. Sehr intensiver Citronengeruch. Schmelzpunkt 81°.

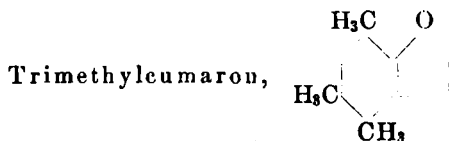
Analyse: Ber. Procente: C 67.34, H 8.16.

Gef. » » 67.10, » 8.18.

Das Aldoxim bildet, aus Wasser umkrystallisirt, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 110°.

Analyse: Ber. Procente: N 7.25.

Gef. » » 7.40.



o-m-p-Trimethylcumaron entsteht aus dem Pseudocumenoxylacetal in recht guter Ausbeute. Es siedet bei 236° und bildet ein farbloses Oel, das in der Kältemischung zu federförmigen Krystallen erstarrt, aber schon unterhalb 18° wieder schmilzt. Spec. Gew. = 1.0205 bei 21°, der Brechungsindex = 1.5470 bei 21°.

Berechnete Molekularrefraction: $M = 50.61$.

Gef. » » = 49.73.

Analyse: Ber. Procente: C 82.50, H 7.50.

Gef. » » 82.15, » 7.85.

Das Pikrat krystallisirt in prächtigen orangegelben Nadeln und schmilzt bei 105°.

Analyse: Ber. Procente: N 10.79.
Gef. » » 10.50.

Die Arbeit soll noch auf einige andere Phenole, besonders Thy- mol, Carvacrol u. ähnl. ausgedehnt werden.

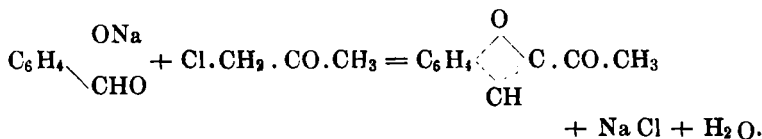
R o s t o c k . den 1. Juli 1897.

302. R. Stoermer: Weitere Synthesen von Cumaronderivaten.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 2. Juli.)

Anschliessend an die vorhergehende Mittheilung möchte ich noch ganz kurz, um mir ungestörtes Weiterarbeiten zu sichern, über einige andere neue Bildungsweisen von Cumaronabkömmlingen berichten. Lässt man auf das trockne, in Benzol suspendirte Natriumsalz des Salicylaldehyds 1 Mol. Chloraceton einwirken, so tritt unter Ab- scheidung von Kochsalz und Austritt von 1 Mol. Wasser Ringschluss ein, und es entsteht α -Acetylcumaron:



Man destillirt das Benzol auf dem Wasserbade ab und treibt die neue Verbindung mit Wasserdämpfen über, die sich schon zum Theil im Kühlrohr in glänzenden, sehr angenehm riechenden Krystallen absetzt. Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in organischen Lö- sungsmitteln. Aus Benzol erhält man dicke, derbe Tafeln vom Schmp. 74–75°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$.

Procente: C 75.00, H 5.00.
Gef. » » 75.18, » 5.53.

Ein intermediär entstehendes Product liess sich nicht isoliren. Durch Behandeln mit schmelzendem Aetzkali geht das α -Acetyl- cumaron in Cumaron (Sdp. 173°) und durch Oxydation mit Permanganat in die bekannte Cumarilsäure vom Schmp. 190–191° über, wodurch zugleich bewiesen ist, dass wirklich ein Derivat des Cumarons und