

388. R. Staermer und O. Richter: Ueber die Nitrirung des Cumarons.

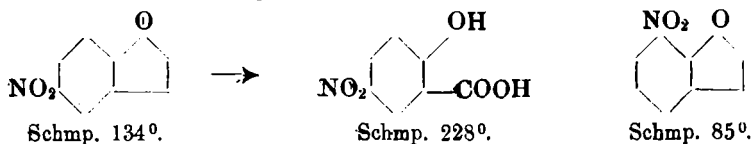
[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 12. August.)

Das Cumaron ist bekanntlich gegen starke Mineralsäuren ausserordentlich empfindlich. Brom- und Jod-Wasserstoff verwandeln es in amorphe Producte, conc. Schwefelsäure in harziges Paracumaron. Die daneben entstehenden Sulfosäuren krystallisiren nicht, und ihre Salze trocknen zu seifenartigen Schmierem ein¹⁾. Oxydirende Mittel wie Chromsäure und Permanganat lassen Cumaron entweder unverändert oder verbrennen es vollständig. Es erschien daher nicht sehr aussichtsvoll, die Einwirkung der Salpetersäure zu untersuchen. Ueberraschender Weise liessen sich jedoch aus dem Reactionsproduct zwischen Cumaron und conc. Salpetersäure nicht nur zwei isomere Nitrocumarone, sondern auch ein wohl definirtes Oxydationsproduct gewinnen.

In analoger Weise wurden aus Monobrom- und Monochlor-Cumaron Nitrohalogencumarone, und diese sogar in guter Ausbeute, gewonnen. Wie aber die Untersuchung des Cumarons selbst viel Unerwartetes lieferte, so auch hier: es gelang nicht, aus den Nitroverbindungen zu den entsprechenden Amidocumaronen zu gelangen. Es wurde nicht nur aus dem Nitrocumaron die Nitrogruppe eliminirt, sondern sogar aus Nitrobromcumaron in verschiedenen Fällen auch das Bromatom. Indess bedarf diese merkwürdige Reaction noch eingehenderer Untersuchung.

Die beiden isomeren Nitrocumarone unterscheiden sich durch ihre Löslichkeit in Alkohol und ihren Schmelzpunkt. Dem höher schmelzenden vom Schmp. 134° entspricht eine gleichzeitig entstehende Nitrosalicylsäure vom Schmp. 228°. Für das niedriger schmelzende Product (Schmp. 85°) konnte eine zugehörige Säure bisher nicht isolirt werden. Die Constitution dieser Verbindungen ist mit grosser Wahrscheinlichkeit folgende:



Nitrirungsversuche.

Beim tropfenweisen Eintragen von Cumaron in abgekühlte rauchende Salpetersäure erfolgt sehr heftige Reaction und starke Er-

¹⁾ Krämer und Spilker, diese Berichte 23, 81.

wärmung. Man erhält eine dunkelgefärbte harzige Masse, aus der sich ein bestimmt charakterisirter Körper nicht erhalten lässt. Ebenso erfolglos verläuft der Versuch, wenn man Cumarondämpfe durch die conc. Säure leitet.

Besseren Erfolg hatten wir nach folgendem Verfahren: 5 g Cumaron werden in 50 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1,41 eingetragten. Nach kurzer Zeit färbte sich das obenauf schwimmende Oel dunkel, und es trat unter Entwicklung von braunrothen Dämpfen heftige Erwärmung ein, wobei, um die Reaction abzuschwächen, der Kolben ab und zu in kaltes Wasser getaucht wurde. Nach Beendigung der Einwirkung wurde die entstandene, braune, zähe Masse mit Wasser gewaschen und der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Dabei ging eine schwach gelblich gefärbte, krystallinische Substanz über, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gelbe glänzende Nadeln lieferte, die federartig angeordnet waren und bei 134^o schmolzen. Ausbeute 5 pCt.

Erheblich günstiger verlief der Versuch, die Nitrirung in Eisessiglösung vorzunehmen, wengleich auch hier die Einwirkung noch ausserordentlich heftig verlief und zuweilen ein Herausschleudern der Flüssigkeit aus dem Gefässe veranlasste. Nach beendeter Reaction wurde mit viel Wasser verdünnt, ausgeäthert, und der Aetherrückstand der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen.

Die Ausbeute an Nitrocumaron betrug hier wenigstens 12 pCt.

Analyse: Ber. Procente: C 58.89, H 3.06, N 8.58.

Gef. » » 58.59, » 3.19, » 8.86.

Beim Umkrystallisiren blieb in der alkoholischen Mutterlauge immer eine niedriger schmelzende Substanz, die besonders nach dem letzten Verfahren reichlicher erhalten wurde, und nach wiederholtem Umkrystallisiren kleine gelbe Nadeln bildete, welche sich am Lichte leicht oberflächlich dunkel färbten und bei 85^o schmolzen. Wir vermuthen darin das dem *o*-Nitrophenol entsprechende isomere Nitrocumaron.

Analyse: Ber. Procente: C 58.89, H 3.06, N 8.58.

Gef. » » 58.46, » 3.29, » 8.83.

Im Destillationskolben hinterblieb ein braungefärbtes, sprödes Harz, das von Alkalien nicht gelöst wurde. Die darüberstehende braune klare Flüssigkeit wurde abgehoben und eingengt. Dabei schied sich ein Oel ab, aus dem, ebenso wie an der Oberfläche der wässrigen Lösung, nach längerem Stehen gelbe Nadeln auskrystallirten. Diese lösten sich unter Kohlensäureentwicklung in Sodalösung und wurden auf Zusatz einer Säure wieder ausgefällt. Nach sehr häufigem Umkrystallisiren stieg der Schmelzpunkt auf 228^o, den für *p*-Nitrophenol-*o*-carbonsäure von Hübner angegebenen Schmelzpunkt.

Analyse: Ber. Procente: N 7.64.

Gef. » » 7.57.

Nitrobromcumaron, $C_8H_4OBr \cdot NO_2$.

Diese Verbindung wurde erhalten durch Eintragen von Monobromcumaron in Salpetersäure vom spec. Gew. 1.41 unter schwachem Erwärmen. Nach dem Erkalten erstarrt das am Boden schwimmende Oel zu einer krystallinischen Masse, und auch aus der Salpetersäure scheiden sich feine nadelförmige Krystalle ab. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol resultirten lange, dünne, glänzende Nadeln von röthlich gelber Farbe. Schmp. 132°.

Analyse: Ber. Procente: N 5.78, Br 33.05.

Gef. » » 5.75, » 33.35.

Nitrochlorcumaron, $C_8H_4OCl \cdot NO_2$,

wurde ganz analog der Bromverbindung erhalten in Form von feinen gelben Nadeln vom Schmp. 147°.

Analyse: Ber. Procente: N 7.08, Cl 17.97.

Gef. » » 7.25, » 18.11.

Auch hier wurde aus der alkoholischen Mutterlauge noch ein niedriger schmelzender Körper erhalten, der aber noch nicht untersucht wurde.

Bei der Nitrirung der Halogencumarone scheint eine gleichzeitige Oxydation nicht stattzufinden, wenigstens konnten vorläufig Säuren nicht aufgefunden werden. Wir beabsichtigen weiterhin die Einwirkung von Zinkalkylen auf Bromcumaron sowie auf Nitrobrom- resp. -chlorcumaron zu untersuchen.

Rostock, im August 1897.

384. F. Kehrmann und G. Betsch: Ueber 1.4-Diaminochinon.

(Eingegangen am 5. August.)

Allgemeiner Theil.

Wie der Eine von uns vor längerer Zeit mitgetheilt hat¹⁾, ist das von Nietzki und F. Schmidt²⁾ durch Reduction des sogen. Dioxims des 1.4-Dioxychinons erhaltene Diaminodioxybenzol kein Diaminohydrochinon, wie die erwähnten Forscher geglaubt hatten, sondern identisch mit demjenigen Diaminoresorcin, welches von Typke³⁾ durch Reduction des symmetrischen Dinitroresorcins dargestellt worden war. Hieraus folgt, dass das von den genannten Chemikern beschriebene Oxydationsproduct des vermeintlichen Di-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 41, 87.

²⁾ Diese Berichte 22, 1656.

³⁾ Diese Berichte 16, 555.