

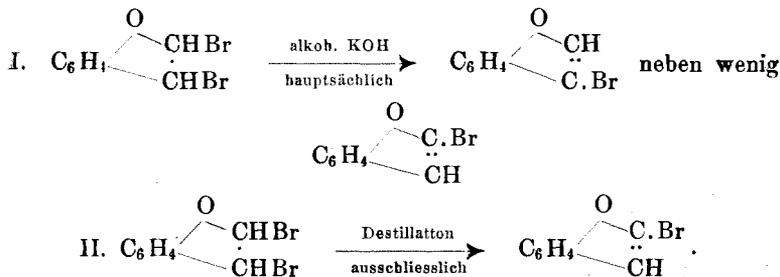
268. R. Stoermer und B. Kahlert: Ueber das 1- und 2-Bromcumaron.

(XI. Mittheilung aus dem Cumarongebiet.)

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

(Eingegangen am 17. April 1902; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Simonis.)

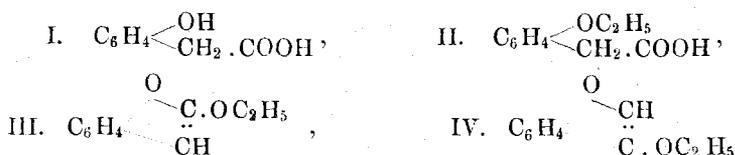
In einer früheren Abhandlung¹⁾ ist u. a. dargethan worden, dass das sogenannte Monochlorcumaron, wie es bei der Zersetzung des Cumarondichloradditionsproductes mit alkoholischem Kali entsteht, ein Gemenge der isomeren 1- und 2-Monochlorverbindungen ist. Dasselbe war für die Bromsubstitutionsproducte vorauszusagen, obwohl Kraemer und Spilker²⁾ nur ein einziges festes Product dabei erhalten haben, in welchem die Stellung des Bromatoms nicht festgestellt wurde. In der That aber erfolgt die Abspaltung von Bromwasserstoff in den beiden möglichen Richtungen, wobei freilich erheblich die Bildung des einen (festen) Monobromides überwiegt, das schon früher von Fittig und Ebert³⁾ erhalten war. Erhitzt man aber das Dibromid für sich über den Schmelzpunkt, so erfolgt Abspaltung von Bromwasserstoff nur nach einer Richtung, und zwar unter Bildung des bei der anderen Reaction in geringer Menge auftretenden (flüssigen) Monobromides. Simonis und Wenzel⁴⁾ haben bei ihren in analoger Weise wie von Kraemer und Spilker ausgeführten Abspaltungen von Bromwasserstoff aus ihren substituirten Cumarondibromadditionsproducten für das Bromatom des entstehenden Monobromides ohne Weiteres die Stellung 1 angenommen, indessen liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt, denn das feste, mit alkoholischem Kali darstellbare Monobromcumaron ist die 2-Bromverbindung, das neue flüssige dagegen das 1-Bromcumaron, sodass wir haben:



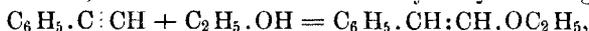
Das nach II entstehende flüssige Monobromcumaron ist nämlich identisch mit dem synthetisch aus *o*-Oxyphenylessigsäurelacton und Phosphoroxymid entstehenden, gleichfalls flüssigen Bromcumaron,

¹⁾ Ann. d. Chem. 312, 237 [1900].²⁾ Diese Berichte 23, 78 [1890].³⁾ Ann. d. Chem. 216, 168 [1883].⁴⁾ Diese Berichte 33, 1965 [1900].

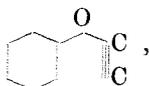
das niemals, selbst nicht mit fester Kohlensäure und Aether, erstarrt oder Krystalle absetzt. Diese Bildung ist beweisend für die 1-Stellung des Bromatoms. Leider gelang es nicht, analog wie das reine 2-Chlorcumaron¹⁾, das 2-Bromcumaron aus Cumaranon synthetisch zu gewinnen. Immerhin ist durch die Untersuchung festgestellt, dass beide Verbindungen völlig verschieden sind und keine von beiden durch die andere verunreinigt ist. Besonders wichtig ist das Verhalten beider Verbindungen gegen alkoholisches Kali oder Natriumäthylat bei 200° unter Druck, wobei das flüssige Bromcumaron quantitativ und ohne Nebenproducte *o*-Oxyphenyllessigsäure giebt, während die feste Verbindung eine Reihe verschiedener Körper liefert, von denen ihrer Natur nach erkannt wurden:



Die Bildung der Oxyphenyllessigsäure sowie des Aethers III könnte auffällig erscheinen²⁾; durch die Untersuchungen von Nef³⁾ wissen wir aber, dass Alkohol sich an Phenylacetylen anlagert



und zwar ausschliesslich unter Bildung des ω -Aethoxystyrols. Wir haben es hier offenbar mit einem analogen Fall zu thun; aus dem Bromcumaron entsteht theilweise intermediär die Acetylenverbindung



an die sich dann Wasser oder Alkohol im Sinne der Nef'schen Formulierung anlagert, theilweise mag directer Austausch von Brom gegen OC_2H_5 stattfinden. Die Nichtauffindbarkeit der Acetylenverbindung, auf deren Isolirung wir viel Mühe verwendet haben, hat ihren Grund offenbar in der grossen Instabilität in Folge sehr starker Spannungen innerhalb des Moleküls. Vielleicht ist der stets beobachtete, sonderbare, etwas zum Husten reizende Geruch des Reaktionsgemisches beim Oeffnen des Autoclaven auf die Anwesenheit geringer Reste davon zurückzuführen. In der Auffindung der Verbindung IV, die mit Salzsäure leicht in Cumaranon übergeht, und in der Nichtisolirbarkeit der gleichen Substanz aus dem flüssigen Bromcumaron sehen wir nun einen directen

¹⁾ Ann. d. Chem. 313, 87 [1900].

²⁾ Die Entstehung von II ist auf die Ann. d. Chem. 312, 256 gegebene Erklärung zurückzuführen.

³⁾ Ann. d. Chem. 308, 268 [1899].

Beweis für die Constitution der beiden isomeren Bromcumarone. Ein weiterer Beweis ist darin zu erblicken, dass das flüssige Bromcumaron mit salpetrigen Dämpfen überaus leicht in das schön krystallisirende Nitrocumaron übergeht, in welchem die 1-Stellung der Nitrogruppe, wie in der folgenden Abhandlung dargethan werden wird, mit aller Sicherheit nachzuweisen ist, während das feste Bromcumaron das gleichfalls gut krystallisirende Nitrobromcumaron giebt, in welchem also das Bromatom intact bleibt.

1-Bromcumaron.

Je 20 g reines krystallisiertes Cumarondibromid vom Schmp. 88°, dargestellt nach den etwas modificirten Angaben von Kraemer und Spilker¹⁾, werden ganz trocken im Fractionirkolben erhitzt, wobei zwischen 100° und 110° das Entweichen von Bromwasserstoff beginnt, und bei zunehmender Temperatur unter starkem Stossen und Schäumen und geringer Wasserbildung bis gegen 230° ein hellbraunes Oel übergeht, während im Kolben eine schwarze, pechartige Masse zurückbleibt. Das Destillat wird zur vollständigen Zersetzung des Dibromides nochmals destillirt, mit concentrirter Sodalösung erwärmt und längere Zeit damit durchgeschüttelt. Nach dem Uebertreiben mit Wasserdämpfen erhält man dann bei sorgfältigem Fractioniren, neben geringem Vor- und Nach-Lauf, aus 80 g Dibromid 35 g von 221—223° siedendes Monobromid, im besten Falle 62 pCt. der Theorie.

C_8H_5OBr . Ber. C 48.7, H 2.5, Br 40.6.

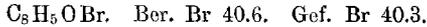
Gef. » 48.4, » 2.4, » 40.7.

Das 1-Bromcumaron bildet ein fast farbloses, höchstens schwach gelb gefärbtes Oel, das selbst bei stärkster Abkühlung mit Kohlen säure und Aether oder wochenlangem Stehen in der Winterkälte nie erstarrt, auch nicht durch Impfen mit dem festen, bei 38° schmelzenden Bromcumaron. Das spec. Gewicht bei 18° ist = 1.5403, der Brechungsindex bei 22° = 1.5986. Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Oel unter Rothfärbung verharzt.

Um die Natur des flüssigen 1-Bromcumarons sicherzustellen, haben wir aus dem Lacton der *o*-Oxyphenyllessigsäure die Verbindung synthetisch dargestellt. In Reagensgläsern werden je 4 g des Lactons mit 3.5 g Phosphoroxymbromid langsam unter häufigem Umschütteln auf 130° erwärmt und im Oelbade 5 Stdn. auf dieser Temperatur er-

¹⁾ 75 g Brom, in 150 g Schwefelkohlenstoff gelöst, werden in 55 g Cumaron, gelöst in 150 g Schwefelkohlenstoff und abgekühlt auf -12° bis -15°, unter stetem Rühren mit der Turbine eingetragen, wobei die Temperatur nicht über -5° steigen soll. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesogen, der Schwefelkohlenstoff bei niederer Temperatur verdunstet und die Gesamtmenge (87 pCt. der Theorie) aus Chloroform umkrystallisirt.

halten. Durch die Chlorcalciumröhren der Reagensgläser entweicht etwas Bromwasserstoff. Danach giesst man in Wasser und treibt die alkalisch gemachte Flüssigkeit mit Wasserdampf über. Das aus 12 solchen Versuchen stammende Oel wird nochmals mit Natronlauge geschüttelt und erwärmt, schliesslich nach dem Trocknen destillirt. Schmp. 220—222°.



Das spec. Gewicht und der Brechungsindex des gleichfalls selbst bei stärkster Abkühlung flüssig bleibenden Oeles sind die gleichen, wie die des nach dem ersten Verfahren dargestellten Monobromides.

2-Bromcumaron.

Trägt man 28 g Cumarondibromid unter Kühlung in drei bis vier Portionen in alkoholisches Kali, bereitet aus 12 g gepulvertem Aetzkali und 60 g absolutem Alkohol, ein, so erhält man nach 2-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade beim Uebertreiben mit Wasserdämpfen fast ausschliesslich das bald erstarrende, feste 2-Bromcumaron. Uebergiesst man aber ohne besondere Vorsichtsmaassregeln das Dibromid mit der alkoholischen Kalilauge, so ist die Umsetzung eine äusserst heftige, und die Zersetzungstemperatur des Dibromides wird erreicht, sodass sich auch nebenher das flüssige 1-Bromcumaron bildet und das übergetriebene Oel nur noch theilweise, manchmal garnicht mehr erstarrt. Nach dem ersten Verfahren erhält man reines 2-Bromcumaron vom Schmp. 38—39° in einer Ausbeute von 77 pCt. der Theorie. Die Eigenschaften, auch der Sdp. 219—220°, stimmen vollkommen mit den von Kraemer und Spilker angegebenen überein.

Umsetzung der beiden Bromcumarone mit alkoholischem Kali.

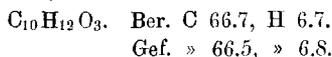
Erhitzt man 1.5 g flüssiges Bromcumaron mit 1 g gepulvertem Aetzkali und 6 g absolutem Alkohol im Schiessrohr 20 Stunden auf 190—200° und verfährt zur Isolirung der *o*-Oxyphenyleessigsäure, wie früher¹⁾ angegeben, so erhält man, neben sehr geringen Mengen unveränderten Bromcumarons, die reine Säure vom Schmp. 144° in nahezu theoretischer Ausbeute. In einem Fall wurden aus 3.5 g Bromcumaron 2.5 g reine Säure (statt 2.7 g) gewonnen, = 93 pCt., in einem andern Falle fast genau die berechnete Menge. Nebenproducte, insbesondere das überaus leicht als Cumaranon nachweisbare 2-Aethoxycumaron (s. w. unten), konnten nicht aufgefunden werden. Zieht man die unvermeidlichen Verluste beim Ausäthern etc. in Betracht, sowie

¹⁾ Ann. d. Chem. 313, 79 [1900].

das unverändert wiedergewonnene Bromcumaron, so ist die Umsetzung quantitativ zu nennen.

Behandelt man in derselben Weise das feste 2-Bromcumaron, das durch wiederholtes, sorgfältiges Umkrystallisiren von jeder Spur anhaftender, flüssiger Beimengung befreit ist, und isolirt die einzelnen Producte nach der für das Gemisch der Chlorcumarone¹⁾ angegebenen Methode, so lassen sich im besten Fall nur 27 pCt. Oxyphenylessigsäure gewinnen, der noch ein erhebliches Quantum *o*-Aethoxyphenylessigsäure beigemengt ist.

Die Trennung der beiden Säuren wird in der Weise bewerkstelligt, dass man die erstarrte, braune Masse mehrmals mit wenig heissem Wasser auszieht, aus welchem dann mit Aether die Oxyssäure extrahirt wird. Der in Wasser nur schwer lösliche, braune, schmierige Rückstand wird direct destillirt, wobei über 300° ein gelbes Oel übergeht, das sofort erstarrt und, aus Ligroin umkrystallisirt, Nadeln vom Schmp. 103° giebt. Diese Säure reagirt nicht mehr mit Eisenchlorid, sie ist identisch mit der von Stoermer und Gräler²⁾ erhaltenen.



Der ätzalkalilösliche, aber sodaunlösliche Antheil des Aufspaltungsproductes enthält reducirende Verbindungen, giebt mit Eisenchlorid Phenolreaction und besonders die für das Cumaranon so überaus charakteristische Rothvioletfärbung mit Fehling's Lösung.

Der alkaliunlösliche Antheil enthält, entsprechend dem festeren Haften des Broms im 2-Bromcumaron, noch beträchtliche Mengen unveränderten Bromkörpers und zeigt einen Siedepunkt bis zu 267°, wobei ein schwarzer, pechartiger Rückstand hinterbleibt. Die höchste Fraction gab nach dem Behandeln mit Salzsäuregas³⁾ die Cumaranonreaction, verrieth somit die Anwesenheit von 2-Aethoxycumaron.

Nach den Nef'schen Erfahrungen⁴⁾ am α -Chlorstyrol und ω -Bromstyrol war zu erwarten, dass auch das 2-Bromcumaron mit einer sehr concentrirten Lösung von Natriumäthylat den entsprechenden Aether geben werde. In der That konnten wir die Bildung des dem Phenylvinyläthyläther entsprechenden 1-Aethoxycumarons durch Ueberführung in das Lacton der Oxyphenylessigsäure mittels Salzsäuregas darthun. Daneben entsteht aber auch das isomere 2-Aethoxycumaron, das in Form von Cumaranon nachweisbar ist. Diese für die Constitution des 2-Bromcumarons wichtige Thatsache dürfte nur auf einen directen Austausch von Brom gegen Aethoxyl zurückzuführen sein, da Nef im ganz analogen Falle auch nicht eine Spur des entsprechenden α -Aethoxystyrols hat isoliren können⁵⁾.

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Ann. d. Chem. 313, 82 [1900].

³⁾ Ann. d. Chem. 313, 89 [1900].

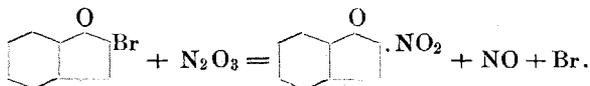
⁴⁾ Ann. d. Chem. 308, 264 [1899].

⁵⁾ Ann. d. Chem. 308, 269 [1899].

Man erhitzt 10 g festes Bromcumaron, gelöst in 10 g absolutem Alkohol, mit einer Lösung von 17.2 g Natrium in 90 g absolutem Alkohol 15 Stunden auf dem Sandbade auf 111—113°, löst dann die gelbe, harte Masse in Wasser und treibt mit Wasserdämpfen ab. Im Kolbenrückstand konnte eine kleine Menge Oxyphenylessigsäure (Schmp. 144—145°) nachgewiesen werden. Das alkaliunlösliche, ölige Destillat wurde fractionirt und die Fraction 248—254° mit Salzsäuregas behandelt. Nach einiger Zeit tritt mit Fehling's Lösung die intensive Rothfärbung des Cumarans auf. Einmal erstarrte das Oel theilweise, und die abgepressten Krystalle schmolzen bei 46° (statt 49°, Lacton der *o*-Oxyphenylessigsäure). Mit Wasser gekocht, zeigten sie dann mit Eisenchlorid die charakteristische Violetfärbung der Oxysäure. Die Analyse und Brombestimmung der Fraction ergab C = 65 pCt., H = 5.2 pCt., Br = 10 pCt., woraus sich eine Beimengung von 26 pCt. Bromcumaron berechnet. Ein Gemisch von 26 pCt. Bromcumaron und 74 pCt. der beiden Aether verlangt C = 67.4 und H = 5.2, Zahlen, die verhältnissmässig gut zu den gefundenen stimmen.

Einwirkung von salpetriger Säure auf 1-Bromcumaron.

Eine sehr interessante und charakteristische Reaction auf das 1-Bromcumaron haben wir in dem Verhalten gegen salpetrige Säure gefunden, welche in Gasform schon in der Kälte darauf mit grösster Leichtigkeit einwirkt. Es entsteht sehr glatt das entsprechende Nitrocumaron, indem das Brom in freier Form ausgeschieden wird:



Man bringt das Bromcumaron, in sehr dünner Schicht in einem Schälchen ausgebreitet, unter eine Glasglocke neben ein Gefäss mit concentrirter Salpetersäure, in die man von Zeit zu Zeit Natriumnitrit in Portionen von 2—5 g einträgt. Es ist dafür Sorge zu tragen, dass dabei jedesmal die unter der Glocke befindlichen, stark bromhaltigen Dämpfe herausgeblasen werden, da sonst eine Einwirkung auf das gebildete Nitrocumaron nicht zu vermeiden ist und Verharzung eintritt. Nach 20—30 Minuten, oft schon früher, ist das Oel zu harten Krystallen erstarrt, die nach 5—6 Stunden herausgenommen und mit wenig Alkohol verrieben werden, wobei anhaftendes Oel gelöst, aber nach dem Verdunsten des Alkohols wieder erhalten wird. Wird dies dann nochmals derselben Behandlung unterworfen, so lassen sich noch weitere Mengen Nitrocumaron gewinnen. Die erhaltenen gelben Krystalle werden am zweckmässigsten mit Wasserdämpfen destillirt und dann einmal aus Methylalkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt bis zu 70 pCt. der Theorie.

Die Verbindung stellte sich als identisch heraus mit dem früher von Stoermer und Richter¹⁾ durch directe Nitrirung des Cumarons in geringer Menge gewonnenen, aber fälschlich als 4-Nitrocumaron bezeichneten Körper, dessen Schmelzpunkt genau übereinstimmend gefunden wurde. Auch durch einen directen Vergleich des von Richter erhaltenen Präparates mit dem unserigen wurde die Identität erwiesen.

Das völlig bromfreie Nitrocumaron bildet kleine, fast weisse Nadeln vom Schmp. 134°, die sich am Licht nach einiger Zeit gelb färben und leicht löslich sind in Benzol, Aether, Chloroform, schwer löslich in Ligroïn, mässig löslich in Alkohol und Holzgeist.

$C_8H_5O_3N$. Ber. N 8.6. Gef. N 8.7.

Kochen mit verdünnten Säuren lässt das Nitrocumaron unverändert, in kalter concentrirter Schwefelsäure löst es sich auf und fällt beim Verdünnen mit Wasser als weisses, mikrokrySTALLINES Pulver vom Schmp. 134° unverändert wieder aus. Es liegt also kein Salpetrigsäureester vor. Von kalter Natronlauge wird die Substanz nicht gelöst, beim Kochen wird sie dagegen unter weitgehender Veränderung und starker Gelbfärbung gelöst. (Ueber das nähere Verhalten hierbei und gegen Natriumäthylat siehe die folgende Abhandlung.) Ein Analogon zu dieser überaus leicht und glatt verlaufenden Reaction haben wir in der Litteratur nicht aufgefunden.

Die Austauschbarkeit von Brom gegen Nitro mittels Aethylnitrit in gewissen gebromten Phenolen hat Thiele²⁾ vor einiger Zeit angegeben; in ähnlich gebauten Körpern, wie dem unseren, scheint der Ersatz aber sonst nicht vor sich zu gehen. Wenigstens konnte beim α -Bromthiophen, beim ω -Bromstyrol und selbst bei reinem 1-Chlorcumaron eine Verdrängung des Halogens nicht erzielt werden.

Verhalten des 2-Bromcumarons gegen salpetrige Säure.

Als das 2-Bromcumaron auf die gleiche Austauschbarkeit seines Bromatoms geprüft wurde, fanden wir einen charakteristischen Unterschied der beiden Isomeren im Verhalten gegen salpetrige Dämpfe. Das in einer Reibschale zu feinem Pulver zerriebene 2-Bromcumaron wird in einer flachen Krystallisirschale in dünner Schicht der Einwirkung von gasförmiger, salpetriger Säure ausgesetzt, wobei die Krystalle allmählich zu einem gelben Oel zerfliessen, welches nach 6—8 Stunden erstarrt. Nach dem Waschen mit etwas warmem Alkohol löst man in Holzgeist und erhält nach dem Kochen mit Thierkohle hellgelbe Nadeln vom Schmp. 132°, die stark bromhaltig sind und sich leicht in organischen Lösungsmitteln, ausser Ligroïn, lösen.

$C_8H_4O_3NBr$. Ber. Br 33.1, N 5.8.

Gef. » 33.3, » 5.9.

¹⁾ Diese Berichte 30, 2094 [1897]. ²⁾ Ann. d. Chem. 311, 363 [1900].

Die Verbindung stellte sich als identisch heraus mit dem schon früher durch directes Nitriren des festen Bromcumarons mit rauchender Salpetersäure von Stoermer und Richter¹⁾ gewonnenen Nitrobromcumaron. Es scheint sich gegen Alkalien ähnlich zu verhalten, wie das Nitrocumaron (vergl. die folgende Abhandlung), doch ist es noch nicht näher untersucht.

Rostock, April 1902.

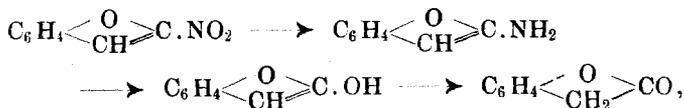
269. R. Stoermer und B. Kahlert: Ueber das
1-Nitrocumaron und eine eigenthümliche Umlagerung desselben.

(XII. Mittheilung aus dem Cumarongebiet.)

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

(Eingeg. am 17. April 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. H. Simonis.)

Durch die Untersuchungen von Stoermer und Richter²⁾ ist festgestellt worden, dass das durch directes Nitriren des Cumarons mittels rauchender Salpetersäure entstehende Nitrocumaron nicht zum Amidocumaron reducirbar ist, sondern in anderer Weise verändert wird. Nachdem es durch das in der voranstehenden Abhandlung geschilderte Verfahren möglich geworden, grössere Mengen von Nitrocumaron relativ leicht zu beschaffen, haben wir die Versuche, die früher aus Mangel an Material nicht durchgeführt werden konnten, wieder aufgenommen und nunmehr festgestellt, dass das Nitrocumaron beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure quantitativ in *o*-Oxyphenylessigsäure übergeht, eine Reaction, zu der ein Analogon die Bildung der Isobarbitursäure aus Nitrouracil³⁾, sowie der Uebergang der *m*-Amidobenzoesäure in Aethyl-*m*-oxybenzoesäure⁴⁾ darstellt. Sie vollzieht sich also folgendermaassen:



sodass ein schrittweiser Austausch der Nitrogruppe gegen den Amidorest und die Hydroxylgruppe anzunehmen ist, welch' Letztere sich dann gemäfs der Erlenmeyer'schen Regel umlagert. Stoermer und Calov⁵⁾ haben bereits nachgewiesen, dass aus einem wahren

¹⁾ Diese Berichte 30, 2096 [1897]. ²⁾ Diese Berichte 30, 2094 [1897].

³⁾ Behrend, Ann. d. Chem. 229, 38 [1885].

⁴⁾ Einhorn und Bauer, Ann. d. Chem. 319, 324 [1902].

⁵⁾ Diese Berichte 34, 770 [1901].