

Die Verbindung stellte sich als identisch heraus mit dem schon früher durch directes Nitriren des festen Bromcumarons mit rauchender Salpetersäure von Stoermer und Richter<sup>1)</sup> 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.

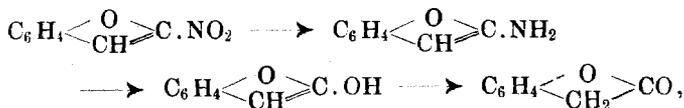
269. R. Stoermer und B. Kahlert: Ueber das  
1-Nitrocumaron und eine eigenthümliche Umlagerung desselben.

(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 Richter<sup>2)</sup> 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 Nitrouracil<sup>3)</sup>, sowie der Uebergang der *m*-Amidobenzoesäure in Aethyl-*m*-oxybenzoesäure<sup>4)</sup> 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 Calov<sup>5)</sup> haben bereits nachgewiesen, dass aus einem wahren

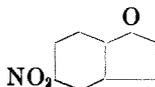
<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2096 [1897].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 2094 [1897].

<sup>3)</sup> Behrend, Ann. d. Chem. 229, 38 [1885].

<sup>4)</sup> Einhorn und Bauer, Ann. d. Chem. 319, 324 [1902].

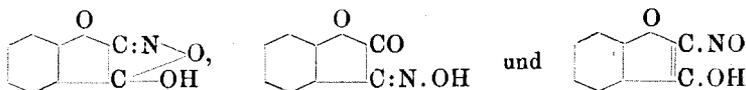
<sup>5)</sup> Diese Berichte 34, 770 [1901].

Derivat des 1-Amidocumarons, dem Cumarylurethan, die Base nicht darstellbar ist, sondern dass diese sofort in der eben angedeuteten Weise umgewandelt wird. Daraus folgt, dass die Nitrogruppe in dem Nitrocumaron, dem früher fälschlich aus anderen Gründen die Constitution eines 4-Nitrocumarons

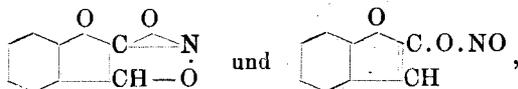


zugeschrieben wurde, unzweifelhaft die Stellung 1 einnehmen muss.

Das Nitrocumaron ist als überaus reactionsfähige Verbindung zu bezeichnen. Wir haben zunächst das Verhalten gegen Alkalien studirt und gefunden, dass beim Kochen damit unter völliger Elimination eines Kohlenstoffatoms Salicylsäure gebildet wird. Da Zwischenproducte nicht zu fassen waren, haben wir zunächst Natriumäthylat in der Wärme einwirken lassen, wobei das Nitrocumaron mit rothbrauner Farbe in Lösung geht. Beim Ansäuern der Lösung lässt sich dann neben salpetriger Säure auch Blausäure leicht nachweisen; neben Salicylsäure, Salicylaldehyd und anderen, braungefärbten Substanzen wurde ferner in kleiner Menge ein schön krystallisirender Körper vom Schmp. 172° isolirt. Schliesslich haben wir die Bedingungen ermittelt, unter denen dieser als Hauptproduct entsteht und leicht in beliebigen Mengen aus dem Nitrocumaron dargestellt werden kann. Wegen der tiefrothen Farbe der alkoholischen Alkalilösung dachten wir zuerst an die von Lobry de Bruyn<sup>1)</sup> und von L. Jackson<sup>2)</sup> beobachteten Salze der Polynitroverbindungen, bezw. die Nitroestersäuren von Hantzsch und Kissel<sup>3)</sup>, doch zeigte uns der veränderte Schmelzpunkt und die gleiche Zusammensetzung der Substanz, dass wir es mit einer Umlagerung zu thun hatten. Die Verbindung ist gegen kochende, verdünnte Säuren nicht mehr beständig, sondern spaltet quantitativ Hydroxylamin ab; mit Phenylhydrazin entsteht glatt ein gelbes Hydrazoxim. Diese letztere Reaction schliesst eine ganze Reihe von Formeln wie:



aus, die Abspaltung von Hydroxylamin Formeln wie

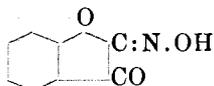


<sup>1)</sup> Rec. trav. chim. 14, 89 und 151 [1895].

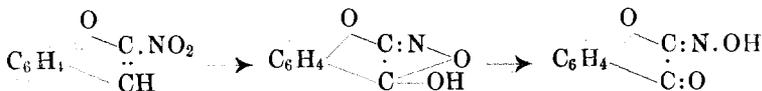
<sup>2)</sup> Am. chem. Journ. 20, 444 [1898] und Chem. Centralblatt 1898, II, 284.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 32, 3137 [1899].

sodass nur die Formel eines Isonitrosoketolactons oder Isonitrosocumaranon:



übrig bleibt, die alle Reactionen der Verbindung gut erklärt. Was den Mechanismus der Umlagerung anlangt, so wird wohl eine ähnliche Wanderung des einen Sauerstoffatoms und Aufrichtung des anderen erfolgen, wie beim Uebergang des *o*-Nitrophenylpropionensäureesters in den Baeyer'schen Isatogensäureester:



Beim Kochen mit verdünnten oder besser starken Säuren entsteht neben Hydroxylamin *o*-Oxybenzoylameisensäure,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ , die zuerst von Baeyer und Fritsch<sup>1)</sup> aus der Isatinsäure erhalten wurde.

Die von Fritsch<sup>2)</sup> in seiner Dissertation angegebene Formel  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{COOH}$ , die er auf Grund einer dort angegebenen Analyse aufstellen zu müssen glaubte, während sein Baryumsalz sich von der wasserfreien Säure ableitete, haben wir nicht bestätigen können, vielmehr in Uebereinstimmung mit der Thatsache, dass die Constitutionswasser enthaltenden Ketosäuren, wie die Mesoxalsäure und die Glyoxylsäure, immer oder doch fast immer dieses in den Salzen beibehalten, während die Ketosäuren, welche nicht wasserhaltig sind, auch dementsprechende Salze bilden, die Formel  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$  für die reine Oxybenzoylameisensäure erwiesen. Auch sonst haben wir einige kleine Abweichungen unserer Beobachtungen von den Angaben der genannten Autoren feststellen müssen.

Das Isonitrosocumaranon entspricht in seiner Zusammensetzung dem Isonitrosopseudoindoxyl oder Pseudoisatoxim, womit die Zahl der der Indigoreihe entsprechenden Abkömmlinge des Cumarons wieder um eines vermehrt ist. Das dem Isatin entsprechende Lacton der Oxybenzoylameisensäure haben auch wir<sup>3)</sup> vorläufig nicht darstellen können, da sofort Zerfall in Salicylsäure oder Salicylaldehyd eintrat, wie denn überhaupt die Lactone dieser Reihe erheblich unbeständiger sind, als die entsprechenden stickstoffhaltigen Anhydride.

Die Verbindung gehört zu der Klasse der Oximidolactone, von der bisher nur wenige Vertreter bekannt sind<sup>4)</sup> und für die der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 973 [1884].    <sup>2)</sup> Dissert. München 1888, pg. 11.

<sup>3)</sup> Vergl. Schad, diese Berichte 26, 221 [1893].

<sup>4)</sup> Vergl. Tiemann, diese Berichte 19, 1662 [1886].

bezeichnende Name »Lactoxime« leider bereits vergeben ist. Diese Körper sind, wie das Pseudoisatoxim, im Gegensatz zu den Lactonen gegen Alkalien recht beständig, werden aber durch Kochen mit Säuren zerlegt.

#### Reduction des 1-Nitrocumarons.

2 g Nitrocumaron werden, in wenig Alkohol gelöst, mit überschüssigem Zinn und concentrirter Salzsäure versetzt, wonach die Reaction auf dem Wasserbade durch Erwärmen unterstützt wird. Ist die anfangs gelbe Lösung farblos geworden, so wird mit Wasser verdünnt, das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und das farblose Filtrat ausgeäthert. Der Aetherrückstand (1.5 g statt 1.8 g) erstarrte alsbald und zeigte nach dem Reinigen mit Chloroform und Umkrystallisiren den Schmp.  $144^{\circ}$  der *o*-Oxyphenylelessigsäure. Mit Eisenchlorid trat intensive Violetfärbung ein, in Soda löste sich die Substanz glatt unter Aufbrausen, auch die übrigen Eigenschaften stimmten ganz mit denen der oft erhaltenen Säure überein.

Aus der sauren Lösung konnte, nachdem sie alkalisch gemacht war, auch hier keine Spur einer basischen Substanz entzogen werden.

#### Umlagerung des 1-Nitrocumarons.

Kocht man Nitrocumaron mit wässrigen Alkalien, so entsteht eine intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit, welche an Aether nichts mehr abgibt und nach dem Ansäuern eine allmählich krystallinisch werdende Ausscheidung giebt, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser leicht in schönen Nadeln vom Schmp.  $156^{\circ}$  sublimirt. Die Säure ist zum Unterschied von der Oxyphenylelessigsäure viel schwerer löslich in Wasser und ist reine Salicylsäure.

Als wir nun, um eventuell ein Zwischenproduct zu fassen, in Natriumäthylatlösung arbeiteten, schied sich beim Ansäuern aus der dunkelbraunrothen Lösung ein gelber Niederschlag aus, und die Flüssigkeit roch intensiv nach Blausäure und salpetriger Säure. Beide Säuren wurden leicht durch Kupfersulfat und Guajaklösung, sowie andererseits durch Jodkaliumstärkepapier und *m*-Phenylendiamin nachgewiesen. Der gelbe Körper ist nur theilweise sublimirbar (Salicylsäure), der Rest zersetzt sich unter heftigem Aufschäumen und Entwicklung stechend riechender Dämpfe, die durch ihren Geruch auch Salicylaldehyd verrathen. Die Substanz ist in kochendem Wasser löslich und lässt sich durch öfteres Umkrystallisiren daraus von Salicylsäure befreien und in kleinen, hellgelben Nadeln erhalten, die bei  $172^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen.

Wir haben nach vielen vergeblichen Versuchen die Bedingungen ermittelt, um die Substanz, die immer zuerst nur in sehr geringer Menge entstand, als Hauptproduct zu erhalten, und verfahren

schliesslich folgendermaassen: 5 g Nitrocumaron werden in der Siedehitze in 60 g absolutem Alkohol gelöst und unter stetem Schütteln wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt, wobei der grösste Theil der Nitroverbindung sehr fein krystallinisch sich wieder ausscheidet. Eine Lösung von 5 g Natrium in 60 g absolutem Alkohol wird ebenfalls auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt und in sie die fein vertheilte Aufschwemmung des Nitrokörpers hineingegeben. Unter schwacher Erwärmung entsteht eine klare, roth gefärbte Lösung, welche man 5—6 Stunden, ohne zu erwärmen, sich selbst überlässt. Man verdünnt dann mit der 8—10-fachen Menge Wasser, äthert mehrmals aus und säuert dann an, wobei eine starke Trübung entsteht. Nun wird wieder mehrmals ausgeäthert, der Rückstand in nicht zu wenig heissem Wasser gelöst und mit Thierkohle gekocht. Beim Erkalten scheidet sich die bei 172° schmelzende Verbindung in feinen, fast weissen Nadeln ab, deren Ausbeute 76 pCt. beträgt. Wenn man den Aetherrückstand der alkalischen Lösung  $\frac{2}{3}$  nochmals mit Natriumäthylat behandelt, so steigt die Ausbeute sogar bis auf 85 pCt. Einmal haben wir dabei die Beobachtung gemacht, dass die alkoholische Lösung zu einem Krystallbrei erstarrte, der, auf Thon abgepresst, ein weisses krystallinisches Pulver darstellte, ein Natriumsalz, das auf dem Platinblech explosionsartig und unter Hinterlassung einer stark aufgeblähten Kohle verbrannte. Die mit Salzsäure angesäuerte, wässrige, farblose Lösung des Salzes gab beim Ausäthern die Isonitroverbindung, die für sich in reinem Zustande mit concentrirtem Natriumäthylat aber immer nur ein orangeroth gefärbtes Salz lieferte.

Das reine Oximidoketolacton,  $C_6H_5 \langle \begin{smallmatrix} O \\ CO \end{smallmatrix} \rangle C:N.OH$ , schmilzt bei 172° unter starker Gasentwicklung, ist unlöslich in Chloroform und Ligroin, schwer löslich in kaltem Wasser und Sodalösung, die es ohne Kohlensäureentwicklung mit gelber Farbe löst, sehr schwer löslich in Benzol, woraus es gut krystallisirt, ziemlich löslich in Aether und Alkohol, sehr leicht in Aceton. Mit Eisenchlorid giebt die wässrige Lösung keine Färbung, Fehling's Lösung wird nicht reducirt.

$C_8H_5O_3N$ . Ber. C 58.9, H 3.1, N 8.6.

Gef. » 58.7, » 3.1, » 9.0.

In Natronlauge löst sich das Isonitrosocumaron, wie zu erwarten, leicht mit intensiv gelber Farbe. Kocht man die Lösung kurze Zeit, so werden nach dem Ansäuern und Ausäthern weisse Krystalle erhalten, die leicht sublimiren und bei 155° schmelzen, also Salicylsäure darstellen. Damit ist erwiesen, dass die Verbindung das gesuchte Zwischenproduct bei der eingangs angeführten Reaction darstellt. In dieser alkalischen Lösung ist indessen

Hydroxylamin nicht nachzuweisen, die Reaction bedarf also noch der Aufklärung. Kocht man die wässrige heisse Lösung des Ketons mit essigsauerm Phenylhydrazin, so scheidet sich beim Erkalten ein Hydrazoxim in feinen, wolligen, citronengelben Krystallen ab, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei  $155-156^{\circ}$  schmelzen.  $C_{14}H_{11}O_2N_3$ . Ber. N 16.6. Gef. N 16.5.

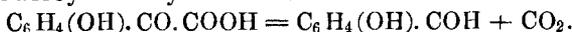
#### Aufspaltung des Oximidoketolactons durch Salzsäure.

Erhitzt man 1 g der Isonitrosoverbindung mit etwa 20 g concentrirter Salzsäure bis zur völligen Lösung, so wird quantitativ Hydroxylamin abgespalten, und der sauren Lösung lässt sich durch Aether ein öliges Rückstand entziehen, der nach einiger Zeit, schneller beim Reiben mit einem Glasstabe, zu einer harten Krystallmasse erstarrt. Diese Säure, die *o*-Oxybenzoylameisensäure, deren Ausbeute 80 pCt. beträgt, wird am besten, wie schon von Baeyer und Fritsch<sup>1)</sup> angegeben, aus einer mit Ligroin versetzten Benzollösung umkrystallisirt und so in concentrisch gruppirten, gelben Blättchen erhalten, die den constanten Schmp.  $39.5^{\circ}$  zeigen, während Baeyer und Fritsch<sup>2)</sup>  $43-44^{\circ}$ , Fritsch<sup>3)</sup> in seiner Dissertation den unregelmässigen Schmp.  $36-41^{\circ}$  angiebt. Wir haben nach sorgfältigem Umkrystallisiren keinen anderen Schmelzpunkt beobachtet als den angegebenen. Baeyer und Fritsch geben an, dass ihrer Säure immer Salicylsäure beigemischt gewesen sei, eine Analyse führt nur Fritsch (Diss.) an.

Wir fanden für  $C_6H_4(OH).CO.CO_2H$

$C_8H_6O_4$ . Ber. C 57.8, H 3.6.  
Gef. » 57.6, 58.0, » 3.9, 3.8,

während sich für  $C_6H_4(OH).C(OH)_2.CO_2H$  C:52.2 und H:4.4 berechnen. Die Säure wird von Sodalösung und Natronlauge mit gelber Farbe gelöst und durch Säuren unverändert wieder in Freiheit gesetzt. Beim längeren Kochen mit Natron wird aber theilweise Kohlensäure abgespalten, da in der ausgeätherten Oxysäure durch den Geruch deutlich Salicylaldehyd nachzuweisen ist:



Beim Erhitzen für sich erfolgt, neben Kohlensäure, auch Abspaltung von Kohlenoxyd. Mit concentrirter Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol tritt leicht äusserst intensiv die Indopheninreaction ein, doch ist die Farbe, wie gewöhnlich, tief blau, und nicht, wie Fritsch angiebt, violett. Eisenchlorid färbt violett-roth. Wir fanden, dass die Säure am leichtesten durch ihr Oxim zu charakterisiren ist, das am besten nicht bei Gegenwart von Soda<sup>4)</sup>, sondern von

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 973 (1884). <sup>2)</sup> loc. cit. <sup>3)</sup> München 1888 (gedruckt Erlangen).

<sup>4)</sup> Fritsch, Dissert.

etwas Salzsäure dargestellt wird, wobei sehr leicht Krystallisation in kleinen derben Nadeln erfolgt. Die *o*-Oxyphenylisonitrosoessigsäure schmilzt rein bei 149° unter Gasentwicklung (Fritsch 144<sup>0</sup>) und giebt mit Eisenchlorid eine kermesbraune Färbung.

$C_8H_7O_4N$ . Ber. N 7.7. Gef. N 7.6.

Entsprechend dieser leichten Darstellung des Oxims in salzsaurer Lösung, kann man die Verbindung auch direct aus dem Isonitrosocumaranon erhalten, wenn man dieses nur kurze Zeit mit verdünnter Salzsäure kocht. Es wird aus dem Oximidolacton die Oximidogruppe überaus leicht entfernt, und das salzsaure Hydroxylamin wirkt sofort wieder auf das Ketoncarbonyl ein, Wir haben auch so die Säure vom selben Schmelzpunkt neben der Ketonsäure erhalten. Sie ist schwer löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich<sup>1)</sup>.

Das beim Behandeln des Oximidolactons abgespaltene Hydroxylamin haben wir zunächst qualitativ nach der schönen Reaction von Bamberger<sup>2)</sup> nachgewiesen, sodann quantitativ nach der Methode von Meyeringh<sup>3)</sup> durch Titration mit Jod bestimmt, wobei freilich stets etwas zu hohe Resultate erhalten werden. Die salzsaure Lösung, aus der durch Ausäthern die Ketosäure entfernt war, lieferte beim Eindampfen das krystallisirte salzsaure Hydroxylamin, das aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

0.3298 g zu 100 cem gelöst. Je 10 cem davon verbrauchten im Durchschnitt 9.55 cem  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung, entsprechend 0.03318 g  $NH_2.OH, HCl = 100.6$  pCt.

Ausserdem haben wir mit Aceton das Oxim vom Schmp. 59° (60°) erhalten, und die starke reducirende Wirkung des Salzes festgestellt.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass wir eine gleiche Umlagerung wie beim Nitrocumaron bei analog gebauten Verbindungen, wie dem Nitrostyrol, nicht erzielen konnten, doch werden die Versuche darüber wie die Untersuchung des Nitrocumarons und des Isonitrosocumaranon's fortgesetzt.

Rostock, April 1902.

<sup>1)</sup> Fritsch hat auch das Phenylhydrazon der Säure als gelbe krystallisirte Nadeln vom Schmp. 148° beschrieben, eine Verbindung, die wir nicht dargestellt haben, die bisher auch nicht in die Literatur übergegangen ist. Nach ihm hat Schad, diese Berichte 26, 221 [1893], dieselbe Verbindung erhalten, ohne einen Schmelzpunkt dafür anzugeben; die von ihm angeführte Analyse für die Substanz ist indessen auf eine falsche Formel berechnet.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 1805 [1899]. <sup>3)</sup> Diese Berichte 10, 1940 [1877].