

0.1844 g Sbst.: 0.5930 g CO<sub>2</sub>, 0.0816 g H<sub>2</sub>O. — 0.0550 g Sbst.: 0.1767 g CO<sub>2</sub>, 0.0268 g H<sub>2</sub>O. — 0.1172 g Sbst.: 7 ccm N (19°, 754 mm). — 0.2291 g Sbst.: 13.4 ccm N (20°, 752 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N. Ber. C 87.8, H 5.37, N 6.83.

Gef. » 87.71, 87.61, » 4.92, 5.41, » 6.80, 6.62.

Die aus 10 g  $\beta$ -Diphenylbernsteinsäurenitril erhaltenen Mengen der Körper betragen:

3.5 g Benzylcyanid, Sdp. 230°;

2 g Dicyanstilben, Schmp. 158°;

3 g  $\alpha$ -Phenylzimmtsäurenitril, Schmp. 78—80°;

0.3785 g Blausäure, das sind 32.5 pCt. der nach Gleichung 1 zu erwartenden Menge Blausäure (1.164 g).

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

#### 485. R. Stoermer und M. Schäffer: Ueber einige 1-Acylcumarone und die Aufspaltung des 1-Acetylcumarons.

(XIII. Mittheilung aus dem Cumarongebiet.)

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

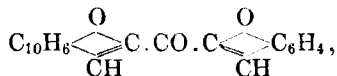
(Eingeg. am 17. Juli 1903; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Simonis.)

Schon vor längerer Zeit hat der Eine von uns kurz die Synthese des 1-Acetylcumarons<sup>1)</sup> beschrieben, das dann später gemeinschaftlich mit Calov<sup>2)</sup> etwas genauer untersucht worden ist und zur Darstellung mehrkerniger Cumaronderivate Verwendung gefunden hat. Wir haben diese Reaction noch weiter ausgedehnt und durch die Gewinnung von ziemlich complicirten Körpern deren Allgemeingültigkeit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1711 [1897]. — E. Rap, der das 1-Benzoylcumaron zuerst dargestellt hat (Gazz. chim. Ital. 25, II 285) kommt neuerdings (Gazz. chim. 32, II 53) in einer Fussnote darauf zurück, dass er bei dieser Synthese zuerst auf die Möglichkeit der Bildung eines Benzopyrons hingewiesen habe. Bei meiner ersten Publication (loc. cit.) war mir allerdings, wie er vermuthet, die diesbezügliche kurze Bemerkung in dem Referat in den Berichten (diese Berichte 29, Ref. 290 [1896]) entgangen; nach Einsicht in die Originalarbeit habe ich dann bemerkt, dass sein Beweis für die Auffassung des Körpers als Cumaronderivat nur ein indirecter war, und aus der Bildung eines Oxims und Hydrazons gefolgert wurde, während Kostanecki und Tambor, diese Berichte 29, 238 [1896], für das Benzoylcumaron und ich für das Acetylcumaron schon damals durch Ueberführung in Cumaron etc. den directen Beweis geliefert haben. Die Priorität der Entdeckung des ersten Acylcumarons kommt unbestritten Rap zu.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 312, 332 [1900].

nachgewiesen: alle halogenirten Methylketone treten mit allen *o*-Oxyaldehyden und jedenfalls auch mit allen *o*-Oxyketonen zu Ketonen der Cumaronreihe zusammen. So haben wir auf diesem Wege z. B. das Cumarylketonaphtofuran,



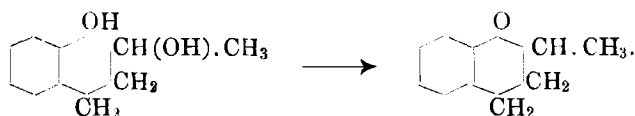
erhalten.

Die Versuche, mit Hülfe der dibromirten Acetylverbindungen über die bereits von Calov dargestellte Cumarylglyoxylsäure,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ , zu dem bisher unbekanntem 1-Formylcumaron, dem Furfuröl der Cumaronreihe, zu gelangen, haben wegen der Schwerzugänglichkeit dieser Säure kein Ergebniss gehabt. Auch verschiedene andere Wege, zu dieser Verbindung zu gelangen, haben nicht zum Ziele geführt. So lieferte die Destillation von cumarilsaurem Baryum mit Baryumformiat hauptsächlich Cumaron, neben sehr geringen Spuren des Aldehyds.

Bei der Reduction des Acetylcumarons mit Natrium und Alkohol wurden zwei Hydrirungsproducte erhalten, das Hydrocumaryl-1-methylcarbinol oder Cumaranylmethylcarbinol,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ , und das *o*-Oxyphenäthylmethylcarbinol oder *o*-Oxyphenylbutanol,



das leicht in das schon von Harries erhaltene sogenannte Dihydro-methylcumaran<sup>1)</sup> übergeht:



Diese Verbindung wäre in Uebereinstimmung mit der Nomenclatur St. v. Kostanecki's zweckmässig künftig wohl besser als Methylchroman oder nach Bülow's Vorgange als Methylbenzopyran zu bezeichnen, um die Bezeichnung »Cumaran«, die M. M. Richter hier gebraucht, für das Hydrocumaron zu reserviren, da sich diese bereits eingebürgert hat.

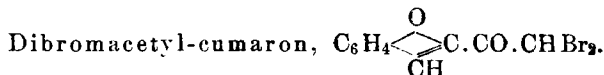
#### 1-Acetylcumaron.

Zur Darstellung dieser Verbindung geben wir folgende vereinfachte Gewinnungsmethode, die ca. 75 pCt. Ausbeute liefert, berechnet auf angewandten Salicylaldehyd.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 502 [1898]; 29, 375 [1899].

9.4 g Natrium werden in absolutem Alkohol gelöst und das entstandene Natriumäthylat mit 50 g käuflichem Salicylaldehyd innig verrieben. Die gelbe breiige Masse wird unter beständigem Umrühren und Zerkleinern der festen Partikel auf stark siedendem Wasserbade getrocknet, das dunkelgrüne, staubtrockne Pulver mit wenig Benzol zu einem Brei angerührt und nach und nach mit 40 g Chloraceton versetzt. Hierauf wird circa 2 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Danach destillirt man das Benzol ab und unterwirft den schwarzen, schmierigen Rückstand der Wasserdampfdestillation, wobei das Keton schon fast rein übergeht, das zur vollständigen Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden kann. (Ausbeute ca. 60 pCt. der Theorie.)

Es bildet so perlmutterglänzende weisse, angenehm riechende Blättchen vom Schmp. 75—76°, ziemlich löslich in heissem Wasser, sehr leicht in den üblichen Lösungsmitteln. Sowohl aus Benzol, wie aus ätherischer, mit wenig Alkohol versetzter Lösung erhält man beim langsamen Verdunsten schöne, grosse und sehr regelmässig ausgebildete Tafeln des monoklinen Systems. (Angaben von Hrn. Dr. Calov.)



Diese Verbindung entsteht durch weitere Einwirkung von Brom auf das von Calov und Stoermer<sup>1)</sup> erhaltene Monobromproduct, oder durch directe Bromirung. Man lässt zwei Moleküle Brom, in Schwefelkohlenstoff gelöst, auf ein Molekül gleichfalls in solchem gelöstes Acetylcumaron bei Gegenwart von Marmorstückchen einwirken. Nach Verlauf der ziemlich heftigen Reaction wurde noch einige Zeit am Rückflusskühler erwärmt und der vom Marmor abfiltrirte Schwefelkohlenstoff verdunstet. Die zurückbleibende gelbe, schuppige Masse wurde auf Thon abgepresst und aus Chloroform umkrystallisirt. Derbe, weisse Nadeln vom Schmp. 90°. Ausbeute fast quantitativ.



Erhitzt man das Dibromid mit Wasser unter gewöhnlichen Verhältnissen oder unter Druck, so gelingt es auf keine Weise, die Bromatome durch Sauerstoff zu ersetzen, auch nicht bei Gegenwart von Bleioxyd, vielmehr findet fast völlige Verharzung statt, oder die Verbindung bleibt bromhaltig. Auch feuchtes Silberoxyd führt nicht zu dem gewünschten Körper; im Ueberschuss angewendet lässt es in sehr geringer Menge eine Säure entstehen, vielleicht Cumarilsäure oder

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 312, 332.

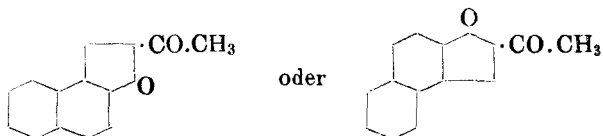
Cumarylgyoxylsäure. Jedenfalls war es auf diesem Wege nicht möglich, grössere Mengen dieser Säure zu erhalten, die durch Kohlensäure-  
abspaltung den Aldehyd des Cumarons liefern sollte. Wir versuchten

daher diesen Aldehyd, das Benzofurfurol,  $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array} C \cdot CHO$ , durch

Destillation von cumarilsaurem Baryum mit der doppelten Menge Baryumformiat zu erhalten, wobei insgesamt 420 g des fein verriebenen Gemenges in kleinen Portionen aus Verbrennungsröhren destilliert werden. Unter starker Verkohlung der Substanz und Dampfentwicklung gingen circa 5 ccm eines Destillates über, das aus einem dicken, schwarzbraunen Oel und einer gelblichen, wässrigen Flüssigkeit bestand. Ersteres erwies sich bei der Destillation als Cumaron. Das Letztere wurde zur Reinigung des etwa vorhandenen Aldehydes mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das Destillat gab schwache Aldehydreactionen und wurde sofort mit essigsauerm Semicarbazid behandelt, wobei ein sehr geringer, weisser, flockiger Niederschlag erhalten wurde, der bei  $228^\circ$  schmolz, zur Analyse aber leider nicht ausreichte.

Ueber weitere Versuche, auf anderem Wege zu diesem Aldehyd zu gelangen, wird später berichtet werden.

Acetyl- $\beta$ -naphtofuran,



Trocknes  $\beta$ -Naphtholaldehyd-natrium, bereitet aus 30 g  $\beta$ -Naphtholaldehyd und 4.1 g Natrium (wie oben für das Natriumsalz des Salicylaldehyds angegeben), wird mit wasserfreiem Benzol bis zur Bildung eines dünnen Breies und sodann mit 16 g Chloraceton nach und nach versetzt und auf dem Wasserbade fünf bis sechs Stunden erhitzt. Man verdunstet dann das Benzol und versetzt den Rückstand mit Wasser, worauf er nach einigen Stunden zu einer körnigen, schwarzen Masse erstarrt. Diese ergibt, auf Thon abgepresst, ein braunes Pulver, das bei der Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen meist noch mehr verharzt und nur sehr geringe Mengen reinen Ketons liefert. Es wird daher zweckmässiger in Alkohol gelöst und wiederholt einige Stunden mit Thierkohle ausgekocht. Nach der Filtration scheiden sich dann aus der Lösung beim Erkalten fast weisse, grosse, schuppige Krystalle ab, die bei  $115$ – $116^\circ$  schmelzen und sich in den üblichen Lösungsmitteln leicht lösen. Ausbeute 8–10 g.

$C_{14}H_{10}O_2$ . Ber. C 80.0, H 4.8.  
Gef. » 79.9, » 4.8.

Das Semicarbazon bildet weisse, krystallinische Flocken vom Schmp. 249°.

$C_{15}H_{13}O_2N_3$ . Ber. N 15.7 Gef. N 15.8.

Das Phenylhydrazon stellt gelbe, glänzende Schuppen dar vom Schmp. 189°, aus Alkohol umkrystallisirt.

$C_{20}H_{18}ON_2$ . Ber. N 9.3. Gef. N 9.7.

Das Oxim erhält man am besten in stark alkalischer Lösung; es bildet kleine Nadelchen, die bei 207° schmelzen.

$C_{14}H_{11}O_2N$ . Ber. N 6.2. Gef. N 6.4.

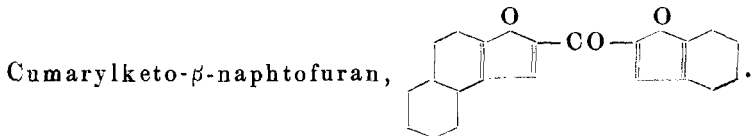
Löst man 5 g Acetyl- $\beta$ -naphthofuran in Schwefelkohlenstoff und giebt 1.9 g Brom, ebenfalls in solchem gelöst, hinzu, so beginnt alsbald unter lebhaftem Sieden die Entwicklung von Bromwasserstoff. Zur Beendigung der Reaction wurde die mit einigen Marmorstücken versetzte Flüssigkeit noch 1–2 Stunden gelinde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs blieb das Bromacetyl- $\beta$ -naphthofuran als gelblicher Körper zurück, der zur Reinigung aus Chloroform umkrystallisirt wurde und dann bei 113° schmolz. Sie ist leicht löslich in Aether, Benzol und Alkohol.

$C_{14}H_9O_2Br$ . Ber. Br 27.7. Gef. Br 27.8.

Dass das Bromatom in den Acetylrest eingetreten ist, ergibt sich aus seiner leichten Abspaltbarkeit, sowie seiner Umsetzung mit Natriumalicylaldehyd.

Die analog dargestellte Dibromverbindung bildet, aus Chloroform krystallisirt, gelb gefärbte Warzen vom Schmp. 177°.

$C_{14}H_8O_2Br_2$ . Ber. Br 42.8. Gef. Br 43.0.



3.6 g Bromacetyl- $\beta$ -naphthofuran wurden in wasserfreiem Benzol gelöst und mit 1.8 g trockenem Natriumalicylaldehyd versetzt. Das Gemisch wurde 3–4 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, wobei es sich braun färbte. Der nach dem Verdunsten des Benzols hinterbleibende, schmierige, schwarze Rückstand liess sich nach mehrfachem Abpressen auf Thon durch wiederholtes Kochen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung reinigen und krystallisirte schliesslich aus Alkohol in schönen, derben, goldgelben Nadeln vom Schmp. 200°. Ziemlich löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

0.1843 g Sbst.: 0.5439 g CO<sub>2</sub>, 0.0663 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 80.8, H 3.8.  
 Gef. » 80.5, » 4.0.

Da bei der Reduction des Acetylcumarons auch das Cumaryl-  
 methylcarbinol, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array}$ .CH(OH).CH<sub>3</sub>, zu erwarten war, so wurde  
 zunächst diese Verbindung, um ihre Eigenschaften festzustellen, auf  
 einwandfreiem Wege hergestellt.

1<sup>1</sup>-Amidoäthyl-cumaron, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array}$ .CH(NH<sub>2</sub>).CH<sub>3</sub>.

Portionen von je 10 g Acetylcumaronoxim<sup>1)</sup> wurden in 40 ccm  
 absolutem Alkohol gelöst, mit 25 g Eisessig versetzt, auf dem Wasser-  
 bade auf 40° erwärmt und allmählich unter beständigem Schütteln mit  
 160 g 3-procentigem Natriumamalgam versetzt, wobei die Temperatur  
 der stets sauer zu haltenden Flüssigkeit nicht über 50° steigen soll.  
 Die saure Lösung wurde dann in Wasser gegossen und das sich aus-  
 scheidende unveränderte Oxim durch Filtration entfernt. Beim Neu-  
 tralisiren mit Alkali schied sich das Amin als braunes Oel ab, das  
 mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat  
 destillirt wurde. Bei 20 mm Druck geht die Base bei 140° als farb-  
 loses, nach Fischen, aber auch gleichzeitig nach Acetylcumaron riechen-  
 des Oel über, das an der Luft stark Kohlensäure anzog. Ausbeute  
 45 g reine Base aus 130 g Oxim.

0.1541 g Sbst.: 0.4214 g CO<sub>2</sub>, 0.0964 g H<sub>2</sub>O. — 0.1643 g Sbst.: 12.5 ccm  
 N (17°, 760 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ON. Ber. C 74.5, H 6.8, N 8.7.  
 Gef. » 74.6, » 7.1, » 8.8.

Die Base bildet eine Reihe schön krystallisirter Salze.

Das salzsaure Salz, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ON.HCl, fällt direct beim Zu-  
 sammenbringen der Base mit concentrirter Salzsäure als weisser, luft-  
 beständiger Niederschlag vom Schmp. 114° aus.

Ber. Cl 17.8. Gef. Cl 17.9.

Etwas unbeständiger ist das ebenso dargestellte bromwasser-  
 stoffsäure Salz, das bei 95° schmilzt.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ON.HBr. Ber. Br 33.1. Gef. Br 33.0.

Das Jodhydrat erhielten wir durch Einleiten von trockenem Jod-  
 wasserstoffgas in die wasserfreie, ätherische Lösung desamins als  
 gelblichen, ziemlich unbeständigen Niederschlag vom Schmp. 144°.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ON.HJ. Ber. J 43.9. Gef. J 44.1.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 775 [1901].

Die Salze sind alle in Wasser äusserst leicht löslich.

Das Goldsalz bildet prächtige, glänzende, braune Nadeln vom Schmp. 117°.

$C_{10}H_{11}ON.HCl.AuCl_3$ . Ber. Au 39.3. Gef. Au 39.4.

Das Platinsalz stellt schöne, gelbe Blättchen dar vom Schmp. 191°.

$(C_{10}H_{11}ON.HCl)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 30.8. Gef. Pt 31.0.

Das Quecksilberdoppelsalz krystallisirt aus Wasser in weissen Nadeln vom Schmp. 114°.

$C_{10}H_{11}ON.HCl.HgCl_2$ . Ber. Cl 22.6. Gef. Cl 22.6.

Cumaryl-1-methyl-carbinol,  $C_8H_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array} \text{.CH(OH).CH}_3$ .

Dieser Alkohol wurde am besten auf folgende Weise erhalten. Eine Lösung von 14 g des salzsauren Amins in 300 g Wasser wurde mit 30 g Kaliumnitrit versetzt und auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, wobei unter Aufschäumen Stickstoff entwich und dicke Oeltropfen zu Boden sanken. Nach einstündigem Erwärmen war die Reaction beendet, das Oel wurde mit Aether aufgenommen, mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und destillirt. Ausbeute 4 g. Sdp. 145° bei 15 mm Druck. Nach eintägigem Stehen erstarrte das Oel zu einer weissen, strahlenförmig-krystallinischen Masse vom Schmp. 37°. Das Carbinol ist leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, schwer in Wasser.

0.1935 g Sbst.: 0.5244 g  $CO_2$ , 0.1097 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{10}O_2$ . Ber. C 74.1, H 6.1.

Gef. » 73.9, » 6.3.

Das Carbinol besitzt keinen ausgesprochenen Geruch, jedenfalls keinen, der dem Acetylcumaron überlegen wäre. Wir erwarteten dies von dem mittels Essigsäureanhydrid leicht zu erhaltenden Essigsäureester, doch zeigt auch dieser keinen solchen. Er bildet ein dickes, zähes Oel, das nach längeren Stehen halb erstarrte, aber nicht weiter untersucht wurde.

Das Phenylurethan des Carbinols,  $C_{10}H_9O.O.CO.NH.C_6H_5$ , entsteht beim Erhitzen molekularer Mengen des Alkohols und Phenylcyanat im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade während ca. 12Std. Die erhaltene zähe, glasige Masse wird in Eisessig gelöst und dann mit Eiswasser gefällt, die ausfallenden Klumpen erstarren dann bald und können aus verdünntem Alkohol, besser aus einem Gemisch von 1 Th. Benzol und 2 Th. Ligroin, umkrystallisirt werden. Schmp. 126°.

$C_{17}H_{15}O_3N$ . Ber. N 4.9. Gef. N 5.1.

Reduction des Acetylcumarons durch Natrium und  
Alkohol.

Bei diesen Reductionsversuchen stellte es sich heraus, dass durch die energische Wirkung des Natriums stets die Doppelbindung des Furankerns gelöst und dabei gleichzeitig auch stets das Carbonyl angegriffen wurde, sowie ferner theilweise eine Aufspaltung des Ringes stattfand. Ein vollständiger Ersatz des Ketonsauerstoffs durch Wasserstoff wurde ebensowenig beobachtet, wie von Klages und Allendorff<sup>1)</sup> bei der Reduction fettaromatischer Ketone mittels Natrium und Alkohol.

Die Zahl der möglichen Producte reducirte sich daher beträchtlich, nämlich auf zwei; das zuerst vermuthete und, wie oben mitgeteilt, auf anderem Wege dargestellte Cumaryl-1-methylcarbinol konnte nicht aufgefunden werden, an seiner Stelle wurde die zugehörige

Hydroverbindung  $C_6H_4 \begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH \quad CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2 \end{array} .CH(OH).CH_3$  und ihr weiteres Reductionsproduct  $C_6H_4(OH).CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$  isolirt.

Die Versuche wurden stets mit einem beträchtlichen Ueberschuss von Natrium ausgeführt, doch ist es wohl nicht zweifelhaft, dass man auch mit weniger auskommen kann. Wendet man eine stärkere Verdünnung durch absoluten Alkohol an, so scheint mehr von dem Hydrocumaronderivat gebildet zu werden.

Löst man 15 g Acetylcumaron in 200 ccm absoluten Alkohols und trägt 25 g in kleine Stücke geschnittenes Natrium in die siedende Lösung schnell ein, so färbt sich die Flüssigkeit zunächst grün, dann dunkler und schliesslich braunroth. Ist alles Natrium verschwunden, so verdünnt man mit Wasser bis zur Lösung des Alkoholates, destillirt die Hauptmenge des Alkohols unter Evacuirung des Apparates ab und zieht den Rückstand mit Aether aus. Der Aetherrückstand, eine schwarze Schmiere, wird mit Wasserdämpfen behandelt; er enthält die alkaliumlöslichen, flüchtigen Producte A, während die obige alkalische Lösung noch das Phenol etc. enthält (B). Ihre Aufarbeitung folgt unten.

Das milchige, mit Oeltröpfchen vermischte und stark nach Pfefferminz riechende Destillat A wird ausgeäthert, die Aetherlösung mit Natriumsulfat getrocknet und das nach Abdestilliren des Aethers hinterbleibende gelbe Oel im Vacuum destillirt. Bei 142° und 15 mm Druck ging ein farbloses, ziemlich intensiv riechendes Oel über, dessen Analyse Folgendes ergab:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 1003 [1898].



0.2373 g Sbst.: 0.6376 g CO<sub>2</sub>, 0.1438 g H<sub>2</sub>O. — 0.2195 g Sbst.: 0.5846 g CO<sub>2</sub>, 0.1337 g H<sub>2</sub>O. — 0.2402 g Sbst.: 0.6471 g CO<sub>2</sub>, 0.1541 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 73.2,

H 7.3.

Gef. » 73.3, 72.8, 73.5, 73.1<sup>1)</sup>, » 6.8, 6.8, 7.1, 6.7<sup>1)</sup>.

Daraus ergibt sich, dass der Alkohol des Hydrocumarons vorlag, das Cumaranyl-methyl-carbinol, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O·CH(OH)·CH<sub>3</sub>, denn der oben bereits beschriebene Alkohol des Cumarons verlangt C 74.1 und H 6.1. Das Oel erstarrt auch nicht, wie das oben erwähnte Carbinol. Ausbeute 7 g aus 75 g Acetylcumaron. Das spezifische Gewicht war = 1.506 bei 18°. Der Hydroalkohol ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Wasser.

Das Phenylurethan des Carbinols erhält man nach dem Erhitzen der Componenten zunächst als glasige Masse, die in Eisessig aufgenommen wird und nach Wasserzusatz beim Reiben krystallisirt. Aus verdünntem Alkohol dann mehrmals umkrystallisirt, schmolz der Körper bei 73°.

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. N 4.8. Gef. N 5.0, 5.2.

Die alkalische Lösung B wurde mit Salzsäure angesäuert und ergab dabei ein braunes Oel, dessen ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet wurde. Der nach dem Verdampfen des Aethers hinterbleibende Rückstand, ein widerlich riechendes, schwarzbraunes Oel, wurde mehrmals im Vacuum destillirt und ergab schliesslich ein unter 15 mm Druck bei 188—192° siedendes, farbloses Oel, das in der Vorlage sofort zu einer weissen, strahlig-krystallinischen Masse erstarrte, die, aus Wasser umkrystallisirt, schöne, weisse Nadeln vom Schmp. 65° ergab. Die Ausbeute betrug bei obigen Mengenverhältnissen 20 g aus 110 g Acetylcumaron. Der Körper ist das

*o*-Oxyphenyl-1-butanol-3, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> <  $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$ .

0.1749 g Sbst.: 0.4593 g CO<sub>2</sub>, 0.1351 g H<sub>2</sub>O. — 0.1667 g Sbst.: 0.4388 g CO<sub>2</sub>, 0.1279 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 72.3,

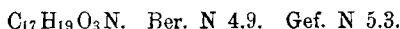
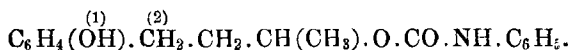
H 8.4.

Gef. » 71.6, 71.8, » 8.6, 8.5.

Wenn auch der Kohlenstoff der schweren Verbrennlichkeit wegen nicht genau stimmt, so ist doch der Wasserstoff vor allem beweisend. Die Verbindung besitzt einen schwachen, phenolähnlichen Geruch, ist löslich in heissem Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln, aus alkalischer Lösung wird sie durch Kohlensäure gefällt. Die Anwesenheit von zwei Hydroxylen ergab sich durch die Bildung zweier Phenylurethane.

<sup>1)</sup> Die genauen Daten sind leider verloren gegangen.

Erhitzt man je ein Mol.-Gew. Phenylcyanat und Phenolalkohol 12 Stdn. im zugeschmolzenen Rohr auf Wasserbadtemperatur, so erhält man eine glasige, zähe Masse, die zunächst in Eisessig gelöst und mit Wasser gefällt wurde. Nachdem sie so allmählich fest geworden, wurde sie aus Alkohol, dann aus Ligroin umkrystallisirt und ergab feine, weisse Nadeln vom Schmp. 90°. Der Körper besitzt wahrscheinlich die Constitution:

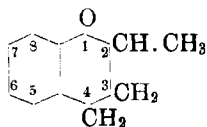


Das Diurethan des *o*-Oxyphenylbutanols wird auf entsprechende Art gewonnen und bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und aus Ligroin krystallinische, weisse Warzen vom Schmp. 107.5°.



Das *o*-Oxyphenylbutanol lässt sich durch Wasserabspaltung leicht in ein Anhydrid überführen, das schon von Harries<sup>1)</sup> bei der Reduction des Methyl-dihydrocumarone in saurer Lösung statt des Phenolalkohols, den er erwartete, erhalten wurde.

2-Methylchroman (2-Methylbenzpyran, Dihydromethylcumarin von Harries),



Die Wasserabspaltung aus dem *o*-Oxyphenylbutanol kann in verschiedener Weise bewerkstelligt werden; entweder indem man, wie Harries, den Alkohol mit alkoholischer Salzsäure erhitzt, oder, wie Stoermer und Kahlert<sup>2)</sup> bei der Synthese des Hydrocumarons, seine alkoholische, mit etwas Chlorzink versetzte Lösung mit Bromwasserstoff sättigt und diese dann nach längerem Stehen in Wasser gießt und mit Natronlauge behandelt. In beiden Fällen wurde dasselbe Product erhalten, das identisch ist mit der Verbindung von Harries. Sdp. 223°. Das 2-Methylchroman erhielten auch wir als helles, stark lichtbrechendes Oel, das nach Pfefferminz und zugleich entfernt nach Cumarin riecht.

0.2046 g Sbst.: 0.6091 g CO<sub>2</sub>, 0.1706 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 81.1, H 8.1.

Gef. » 81.2, » 8.3.

Rostock, Juli 1903.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 502 [1895].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 1806 [1901].