

**32. R. Stoermer und Ed. Oetker:**  
**Ueber einen Alkohol des Cumarins und seine Ueberführung in**  
**einen solchen des Cumarons.**

[XVII. Abhandlung aus dem Cumarongebiet.]

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.)

(Eingegangen am 30. Decemb. 1903; mitgeth. i. d. Sitzung von Hrn. H. Simonis.)

Primäre Alkohole der Cumaronreihe sind bis jetzt nicht beschrieben und dürften nach den bisher bekannt gewordenen synthetischen Methoden kaum zu erhalten sein. Zu ihrer Gewinnung bleibt nur der Weg über das entsprechende Cumarin, und wir haben, da das hierfür nöthige Material, der Salicylaldehydalkohol, nach den Untersuchungen von R. Stoermer und K. Behn<sup>1)</sup> leicht zugänglich geworden ist, versucht, von diesem ausgehend das Ziel zu erreichen und einen Vertreter dieser Körperklasse kennen zu lernen. Es zeigte sich aber bald, dass an einigen Stellen der Untersuchung beträchtliche experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden waren, und die Ausbeuten oft recht sehr zu wünschen übrig liessen; wir wären auch jedenfalls noch nicht so bald zum Ziel gelangt, wenn uns nicht durch die Liberalität der Elberfelder Farbwerke öfters erhebliche Quantitäten des Chlormethylsalicylaldehyds zur Verfügung gestellt worden wären. Wir<sup>w</sup> möchten auch an dieser Stelle dafür hiermit unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Chlormethyl-salicylaldehyd,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \overset{(4)}{\text{C}_6\text{H}_3} \overset{(1)}{(\text{OH})} \overset{(2)}{\text{CHO}}$ .

Nach dem früher von Behn und Stoermer (loc. cit.) angegebenen Verfahren erhält man aus Salicylaldehyd, Formaldehyd und Salzsäure ca. 25 pCt. der Theorie an Salicylaldehydalkohol. Da dieser aus dem zuerst entstehenden Chlormethylderivat gewonnen werden muss, so lag uns in erster Linie daran, die Ausbeute an Letzterem zu erhöhen. Dies gelang durch die Untersuchung des in beträchtlicher Menge sich bildenden öligen Nebenproductes, das sich als der Aether  $\text{CHO} \cdot \overset{(4)}{\text{C}_6\text{H}_3} \overset{(1)}{(\text{OH})} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{(2)}{\text{C}_6\text{H}_3} \overset{(1)}{(\text{OH})} \cdot \text{CHO}$  herausstellte und durch Behandeln mit Salzsäuregas in alkoholisch-ätherischer Lösung wieder glatt in das Chlormethylderivat übergang. Man verfährt am besten so, dass man das rothe Rohproduct der Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure auf Salicylaldehyd zu einem Brei verreibt und scharf absaugt, das von dem krystallinischen Chlorproduct ablaufende Oel durch Wasserdampfdestillation von Salicylaldehyd befreit (wobei 10 pCt. wiedergewonnen werden) und das rückständige,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 2455 [1901].

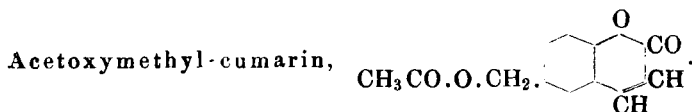
dicke, hellbraune Oel in alkoholisch-ätherischer Lösung durch gasförmige Salzsäure in das Chlorid zurückführt. Derartige Aether werden öfters durch Salzsäure verseift, wenngleich dies nach Auwers<sup>1)</sup> viel leichter durch Brom- oder Jod-Wasserstoff geschieht. Auch bei den alkoholischen Alkyläthern des Salicylaldehydalkohols haben Stoermer und Behn analoge Beobachtungen gemacht, worüber noch zu berichten ist. Kocht man das erhaltene Chlorid mit der 7-fachen Menge heissen Wassers aus und filtrirt, so geht in das Filtrat der Salicylaldehydalkohol, während ein Oel ungelöst zurückbleibt, das wieder aus dem obigen Aether besteht, aber noch gewisse Mengen des Alkohols zurückhält, die durch nochmaliges Auskochen entzogen werden können. Unter Anwendung des beschriebenen Verfahrens stellt sich die Ausbeute an Alkohol auf ca. 50 pCt.

Der Aether dieses Alkohols bildet ein klares, gelbliches Oel, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; er ist auch bei vermindertem Druck nicht destillirbar und daher schwer zu reinigen.

0.2500 g Sbst.: 0.6215 g CO<sub>2</sub>, 0.1152 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 67.1, H 4.9.

Gef. » 67.8, » 5.2.



Für die Gewinnung dieser Verbindung schien es am einfachsten, vom Chlormethyl-salicylaldehyd auszugehen, und diesen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid in das obige Cumarin überzuführen; doch erwiesen sich Versuche in dieser Richtung als wenig erfolgreich, vermuthlich weil das sich dabei in sehr feiner Form abscheidende Kochsalz die nachfolgende Destillation im Vacuum verhinderte. Man muss also vom Oxymethyl-salicylaldehyd ausgehen und hält am besten folgendes, oft ausprobirtes Verfahren ein.

20 g Salicylaldehydalkohol, 15 g pulverisirtes Natriumacetat und 50 ccm Acetanhydrid werden in einem Rundkolben 6 Stunden lang im Sandbade zum schwachen Sieden erhitzt. Das heisse Gemisch wird in ca. 1 Liter heisses Wasser gegossen, mehrfach umgerührt und über Nacht stehen gelassen. Das ausgeschiedene, halb feste Product, das aus Acetoxymethyl-cumarin und wahrscheinlich aus Acetoxymethyl-acetorthocumarsäure besteht, wird am anderen Morgen auf einer Porzellannutsche öfter mit Wasser gewaschen und dann trocken in einer flachen Schale einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, um es von Wasser und Essigsäure möglichst zu befreien. Die noch flüssige Masse wird in einen Anschütz'schen Destillirkolben von 50 ccm Inhalt gegossen, dessen

<sup>1)</sup> Vergl. Auwers und Huber, diese Berichte 35, 130 und Anm. 1 [1902].

angeschmolzene Vorlage durch einen Glashahn mit dem Manometer verbunden ist. Nach Evacuirung bis auf 10—15 mm erhitzt man den Kolben vorsichtig mit kleiner Flamme und schliesst, sobald die schäumende Flüssigkeit in die Vorlage zu steigen droht, den Glashahn. Dies geschieht während ca. einer Stunde so oft, bis die Masse zähflüssig geworden, also alle Essigsäure überdestillirt ist und bei plötzlichem Aufschäumen das Uebersteigen der Masse nur durch Herausziehen des Glashahns zu verhindern ist. Hierbei erstarrt der Kolbeninhalt schliesslich zu einer festen Masse, die offenbar nur noch aus Acetoxymethyl-cumarin besteht. Das weitere Erhitzen wird nun in einem Luftbade vorgenommen, dessen Temperatur möglichst constant so hoch gehalten wird, dass das Destillat langsam als wasserhelle, klare Flüssigkeit übergehen kann. Diese erstarrt in der Vorlage sofort zu einer festen, weissen, krystallinischen Masse.

Der Essigester des Cumarinalkohols bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, grosse, weisse Blättchen vom Schmp. 108—109°, besitzt einen angenehmen, lebhaft an Cumarin erinnernden Geruch, ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in weissen Nadeln. Er ist ferner schwer löslich in Petroläther, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, leicht in Alkohol, Chloroform und Essigsäure. Er wird weder durch längeres Kochen mit reinem, noch mit angesäuertem Wasser verseift; der Siedepunkt liegt unter 10 mm Druck bei 205—207°. Ausbeute ca. 50 pCt. der Theorie.

0.1535 g Sbst.: 0.3735 g CO<sub>2</sub>, 0.068 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 66.03, H 4.60.

Gef. » 66.36, » 4.95.

Oxymethyl-cumarin (Cumarincarbinol),

Wegen der Empfindlichkeit der Cumarine gegen Alkalien schien es nicht zweckmässig, das Acetat durch solche zu verseifen, und der gegebene Weg ging also über die Chlormethylverbindung hinweg.

Während aber im allgemeinen die Diacetate der Pseudophenole nach Auwers leicht in Eisessig durch Halogenwasserstoffsäuren, besonders Bromwasserstoff, in Halogenmethylderivate übergeführt werden, gelang es uns bei dem Acetoxymethyl-cumarin, das eine gewisse Aehnlichkeit mit jenen aufweist, in Lösungen von Eisessig, Benzol oder Aether überhaupt nicht, durch Salzsäuregas eine Verseifung herbeizuführen. Auch Kochen mit angesäuertem Wasser bewirkte keine Veränderung. Sättigte man die alkoholische Lösung mit Salzsäuregas, so war wohl eine Einwirkung zu bemerken, doch bestand das Product aus einem Gemisch von Chlormethylcumarin und wahrscheinlich Aethoxymethylcumarin, das nicht einheitlich zu gestalten war. Erst

im Verhalten gegen kochende, rauchende Salzsäure fand sich ein Weg, mit grösster Leichtigkeit und schnell zu dem völlig reinen Chlormethyl-cumarin zu gelangen.

5 g Acetoxymethyl-cumarin wurden mit 80 ccm reiner, concentrirter Salzsäure im Kolben unter stetem Schütteln über freier Flamme zum Sieden erhitzt. Das Acetat löst sich allmählich zu einer klaren Flüssigkeit auf, die später trübe wird und dann ganz plötzlich unter reichlicher Abscheidung von kleinen, weissen, filzigen Nadeln zu einem Krystallmagma geseht, das reines Chlormethyl-cumarin darstellt. Nach dem Erkalten saugt man ab, wäscht mehrere Male mit kaltem Wasser und trocknet die Krystallmasse im evacuirten Exsiccator. Ausbeute 94 pCt. der Theorie. Die Verbindung wird am besten aus einer Mischung von wasserfreiem Benzol und Ligroïn (2:1) umkrystallisirt. Die feinen, weissen Nadeln, die bei 140—141° schmelzen, besitzen nur einen schwachen Geruch und verursachen auf der Haut bezw. den Schleimhäuten, entsprechend dem Charakter der Verbindung als Benzylchlorid, ein unangenehmes Brennen.

0.3400 g Sbst. : 0.2460 g AgCl.

$C_{10}H_7O_2Cl$ . Ber. Cl 18.22. Gef. Cl 17.89.

Zur Gewinnung des zugehörigen Alkohols kocht man 3 g des Chlorides mit ca. 200 g Wasser etwa zwei Stunden am Rückflusskühler, filtrirt heiss, und erhält beim Abkühlen das Carbinol in feinen, weissen Nadelchen, die bis zum constanten Schmp. 150° aus Wasser umkrystallisirt werden müssen. Ausbeute 85 pCt.

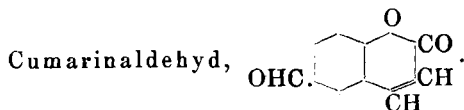
Der Geruch der Verbindung ist ziemlich schwach, viel schwächer als der des Acetats und auch des Chlorides.

0.2170 g Sbst.: 0.5434 g  $CO_2$ , 0.0820 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_8O_2$ . Ber. C 68.15, H 4.58.

Gef. » 68.30, » 4.23.

Zur Charakterisirung des Alkohols haben wir einige Derivate desselben dargestellt.



Löst man 1.5 g des Carbinols in 30 ccm Eisessig und versetzt die erkaltete Lösung mit 0.75 g Chromsäure in kleinen Portionen, so erwärmt sich das Gemisch ziemlich stark und giebt, wenn man nach einer Stunde die dunkelgrüne Lösung in 700 ccm Eiswasser einträgt, eine weisse, flockige, krystallinische Fällung, die aus verdünntem Alkohol (1:1) umkrystallisirt wird. Der so erhaltene Aldehyd bildet kleine, weisse Nadeln von schwachem Geruch und dem Schmp. 187°.

Ammoniakalische Silberlösung reducirt nach Zusatz von wenig Natronlauge unter Spiegelbildung.

0.2150 g Sbst.: 0.540 g CO<sub>2</sub>, 0.0680 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 68.94, H 3.48.

Gef. » 68.50, » 3.53.

Das Oxim, in gewöhnlicher Weise mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda in alkoholisch-wässriger Lösung auf dem Wasserbade hergestellt, bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, ein weisses, mikrokrystallines Pulver vom Schmp. 223°.

0.2510 g Sbst.: 16 ccm N (19°, 765 mm).

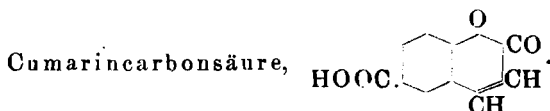
C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. N 7.42. Gef. N 7.50.

Das Semicarbazon wird erhalten, wenn man 1 g Aldehyd in 50 ccm Alkohol löst und mit 1 g salzsaurem Semicarbazid und etwas Natriumacetatlösung auf dem Wasserbade eine Stunde lang erhitzt. Beim Erkalten fällt das Semicarbazon aus, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol gleichfalls ein weisses, mikrokrystallines Pulver darstellt, welches bei 305° zusammensintert, bei 320° aber noch nicht geschmolzen ist.

0.1664 g Sbst.: 25.6 ccm N (18°, 761 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 17.87. Gef. N 18.07.

Oxydirt man das Carbinol stärker, oder behandelt man besser den Aldehyd weiter mit Chromsäure, so erhält man die



2 g Coumarinaldehyd werden in 40 ccm Eisessig gelöst und in die heisse Lösung 1 g Chromsäure eingetragen. Man erhält die Flüssigkeit eine halbe Stunde im Sieden und giesst dann in viel kaltes Wasser, wobei die Carbonsäure in weissen Flocken ausfällt, die gesammelt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Schmelz- und Zersetzungspunkt 267—268°. Löslich in Sodalösung, in Wasser sehr schwer, ebenso in Ligroïn und Benzol.

0.1216 g Sbst.: 0.2810 g CO<sub>2</sub>, 0.0390 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 63.14, H 3.2.

Gef. » 63.03, » 3.6.

Der Methylester, in gewöhnlicher Weise erhalten, hinterbleibt als voluminöse Masse, die aus Ligroïn und wenig Benzol umkrystallisirt wird und dann feine, weisse, weiche Nadeln vom Schmp. 174° bildet.

0.1092 g Sbst.: 0.2592 g CO<sub>2</sub>, 0.0420 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 64.68, H 3.95.

Gef. » 64.73, » 4.30.

#### Einwirkung von Brom auf Acetoxymethyl-cumarin.

Im Gegensatz zum Cumarin wirkt Brom auf das Acetat des Cumarinalkohols nur sehr schwer ein und im Zusammenhang damit steht wohl die sofort bei der Einwirkung beginnende Abspaltung von Bromwasserstoff, die immer nur ein untrennbares Gemisch von Dibromid und Monobromcumarin zu erhalten gestattet. Von Lösungsmitteln eignet sich nach vielen Versuchen am besten Tetrachlorkohlenstoff; die Bromirung muss im vollen Tageslicht, aber nicht unter directer Sonnenbestrahlung vorgenommen werden. Man suspendirt 12 g fein zerriebenes Acetoxymethyl-cumarin in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff, fügt 9 g Brom, gelöst in 30 ccm desselben Lösungsmittels, hinzu und überlässt diese Mischung im hellen Tageslicht 2–3 Tage sich selbst, indem man mit einem Glasstabe öfter umrührt. Nach einigen Stunden beginnt eine lebhafte Entwicklung von Bromwasserstoff, wobei das Acetat langsam in ein dickes, rothes Oel übergeht. Ist das Lösungsmittel nur noch hellgelb gefärbt, so wird es abdestillirt, und der dickölige, rothbraune Rückstand auf dem Wasserbade zwecks Entfernung letzter Spuren von Bromwasserstoff und Tetrachlorkohlenstoff einige Zeit erwärmt. Ueberlässt man das Oel nun längere Zeit sich selbst, so krystallisirt in der Kälte allmählich eine weisse Masse aus, die aber auch nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Ligroin keinen einheitlichen Schmelzpunkt zeigt und bei der Analyse einen für das Dibromid zu niedrigen, für das Monobromid zu hohen Bromgehalt aufweist. Wir haben die halbfeste Masse oder auch das Oel direct weiter verarbeitet.

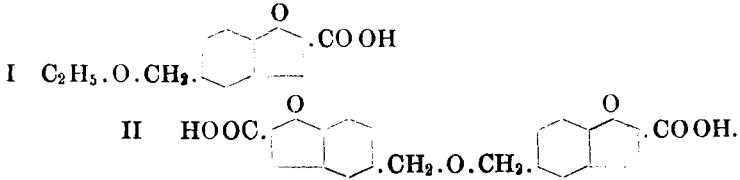
#### Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf das Bromirungsproduct.

##### 4-Oxymethyl-cumarilsäure.

Behandelt man das Bromirungsproduct mit alkoholischer Kalilauge, so lässt sich niemals direct Oxymethyl-cumarilsäure erhalten — analog etwa der bekannten Ueberführung von Cumarindibromid in Cumarilsäure nach Perkin<sup>1)</sup> und Fittig-Ebert<sup>2)</sup> —, sondern man erhält ein schwer trennbares Gemisch zweier verschiedener Verbindungen, von denen die eine die 4-Aethoxymethyl-cumarilsäure (I) darstellt,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 157, 116 [1871].    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 216, 163 [1882].

die andere wahrscheinlich ein alkoholischer Aether der Oxymethyl-cumarilsäure (II) ist:



Auf die Anwesenheit der letzteren Verbindung schliessen wir aus ihrem Verhalten gegen Salzsäuregas in alkoholischer Lösung, wobei, analog der Aetherverbindung des Salicylaldehydalkohols, 4-Chlormethyl-cumarilsäureester entsteht. Da auch die Verbindung I durch alkoholische Salzsäure gleichfalls denselben Ester ergab, so eröffnete sich, nachdem die Natur der betreffenden Verbindungen einmal erkannt war, ein relativ einfacher Weg, um von den Verseifungsproducten der Bromverbindungen direct zum Chlormethyl-cumarilsäureester und so zur Oxymethyl-cumarilsäure zu gelangen. Das bei der Bromeinwirkung auf 12 g Acetoxymethyl-cumarin insgesamt erhaltene dicke Oel oder die halbfeste Krystallmasse wird durch gelindes Erwärmen verflüssigt und allmählich in 180 g 10-procentige, alkoholische Kalilösung eingetragen, wobei unter heftiger Reaction reichliche Abscheidung von Bromkalium stattfindet. Man erhitzt dann noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, fügt Wasser bis zur klaren Lösung hinzu und verjagt den Alkohol durch Erhitzen in einer Porzellanschale, wonach die erkaltete braunrothe Lösung mit überschüssiger verdünnter Salzsäure versetzt wird. Der entstandene Niederschlag theilweise etwas ölig, wird am anderen Tage mit kaltem Wasser ausgewaschen und sechs Mal mit je 200 ccm Wasser ausgekocht. Zur Weiterverarbeitung auf Oxymethyl-cumarilsäure vereinigt man die aus allen sechs Filtraten erhaltenen Niederschläge und behandelt sie nach weiter unten zu erörternder Weise. Die beiden ersten Filtrate für sich ergeben beim Abkühlen ein Product von amorphem Aussehen, dem nur wenige Krystalle beigemischt sind und das meist bei ca. 258° schmilzt. Die übrigen vier Filtrate lassen in viel geringerer Menge einen durchweg krystallinisch erscheinenden Körper ausfallen, der bei ungefähr 160° schmilzt und in Wasser schwerer löslich ist als der amorphe. Durch wiederholtes Krystallisiren aus Wasser können beide Verbindungen annähernd getrennt werden; zur vollständigen Reinigung wird die krystallinische Substanz aus Benzol + Ligroin (1:1) umkrystallisirt, worin der amorphe Antheil schwerer löslich ist. Man erhält sie so in weissen, biegsamen Nadeln vom Schmp. 163—164°. Nach Analyse und Reactionen liegt die 4-Aethoxymethyl-cumarilsäure vor.

0.1608 g Sbst.: 0.3862 g CO<sub>2</sub>, 0.0802 g H<sub>2</sub>O. — 0.1102 g Sbst.: 0.2648 g CO<sub>2</sub>, 0.0572 g H<sub>2</sub>O. — 0.1338 g Sbst.: 0.3200 g CO<sub>2</sub>, 0.0668 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 65.4, H 5.5.  
Gef. » 65.5, 65.5, 65.2, » 5.6, 5.8, 5.6.

Das Calciumsalz der Säure, mittels Calciumcarbonat erhalten, krystallisirt in weissen Blättchen und ist im Gegensatz zur Säure in Wasser sehr leicht löslich.

0.1780 g Sbst.: 0.050 g CaSO<sub>4</sub>.

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>Ca. Ber. Ca 8.4. Gef. Ca 8.3.

Löst man die Säure in absolutem Alkohol und leitet Salzsäure bis zur Sättigung ein, so entsteht der 4-Chlormethyl-cumarilsäureäthylester, der nach dem Verdunsten der alkoholischen Salzsäure aus der dunkelroth gefärbten Lösung als gelbbraunes Oel zurückbleibt, das nach einigen Tagen zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Der Ersatz der Aethoxygruppe durch Chlor findet also hier ebenso leicht oder noch leichter statt wie bei gewissen Aethern der Pseudophenole. Der Chlormethylcumarilsäureester wird zur Reinigung auf Thon abgepresst und aus wasserfreiem Benzol umkrystallisirt; er bildet so derbe, monokline Prismen vom Schmp. 65—66°, die in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind und daraus meist in überscholzeher Form wieder ausfallen.

0.1490 g Sbst.: 0.0870 g AgCl.

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Cl. Ber. Cl 14.86. Gef. Cl 14.44.

Die oben erwähnte amorphe Verbindung vom Schmelzpunkt ca. 258—260°, die in bald grösserer, bald kleinerer Menge entsteht, geht beim Behandeln mit alkoholischer Salzsäure, wie erwähnt, ebenfalls in den Chlormethyl-cumarilsäureester über, woraus auf ihre Natur als ätherartige Verbindung geschlossen werden darf. Auf ihr hohes Molekulargewicht deutet auch der hohe Schmelzpunkt hin. Deutlich krystallinisch konnte die Verbindung nicht erhalten werden, weswegen auch Analysen unterlassen wurden.

Zur Gewinnung der reinen 4-Oxymethyl-cumarilsäure werden nun die aus den oben erwähnten, sechs wässrigen Auszügen ausfallenden Producte vereinigt, getrocknet, in 50 ccm Alkohol gelöst und mit trockenem Salzsäuregas behandelt. Aus der dunkelroth gefärbten Flüssigkeit saugt man nach 24 Stunden auf dem Wasserbade mit Hilfe der Pumpe Alkohol und Salzsäure ab und kocht das hinterbleibende braune Oel mit 50 g einer 15-procentigen, wässrigen Kalilauge eine Stunde am Rückflusskühler. Man erhält eine gelbe Lösung, die heiss filtrirt und nach dem Erkalten mit überschüssiger Salzsäure versetzt wird, wobei die 4-Oxymethyl-cumarilsäure in weissen Flocken ausfällt, die aus Wasser umkrystallisirt werden. Aus 12 g Acetoxy-



methylcumarin erhält man nur 3 g Säure, gleich 28 pCt. der Theorie, jedenfalls erheblich mehr, als wenn die bei einer Darstellung gewonnene Aethoxymethylcumarilsäure allein auf die Oxymethylverbindung verarbeitet wurde.

Die Alkoholsäure bildet ein weisses, mikrokristallinisches Pulver, welches bei 210° schmilzt, schwer löslich ist in kaltem Wasser, leicht in heissem und in Alkohol. Concentrirte Schwefelsäure giebt, besonders beim Erwärmen, eine permanganatfarbene, violette Lösung, die auf Zusatz von Wasser entfärbt wird.

0.1260 g Sbst.: 0.2880 g CO<sub>2</sub>, 0.0501 g H<sub>2</sub>O.

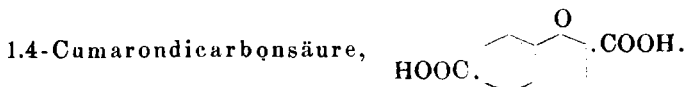
C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 62.47, H 4.20.

Gef. » 62.34, » 4.44.

Das Calciumsalz der Säure ist in Wasser sehr leicht löslich, und seine Lösung, erhalten durch Kochen der Säure mit Calciumcarbonat, muss fast bis zur Trockne eingedampft werden, um das Salz fest zu erhalten. Seine Lösung giebt mit den Salzen des Baryums, Bleis, Silbers und Quecksilberoxyduls weisse Niederschläge.

0.1248 g Sbst.: 0.0408 g CaSO<sub>4</sub>.

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>Ca. Ber. Ca 9.49. Gef. Ca 9.60.



Löst man 1 g Oxymethylcumarilsäure in 30 ccm Eisessig, fügt nach dem Erkalten 0.75 g Chromsäure hinzu und erhitzt 10 Minuten zum Sieden, so lässt die dunkelgrün gefärbte Lösung beim Eingiessen in 500 ccm Eiswasser nach einiger Zeit weisse Flocken ausfallen, die, aus verdünntem Alkohol umkristallisirt, ein weisses Pulver darstellen, das bis 310° erhitzt noch nicht schmilzt. Die Ausbeute ist eine sehr geringe, was mit der grossen Unbeständigkeit aller Cumaronderivate gegen Oxydationsmittel zusammenhängt.

Die Säure titrirt sich deutlich zweibasisch; 0.050 g Sbst. verbrauchten 4.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH = 0.02688 g KOH. Ber. 4.85 ccm = 0.02718 g. — 0.1093 g Sbst.: 0.2325 g CO<sub>2</sub>, 0.0324 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 58.23, H 2.94.

Gef. » 58.01, » 3.32.

Aus Mangel an dem schwer zugänglichen Material wurde keine Kohlensäureabspaltung vorgenommen.

#### 4-Oxymethyl-cumaron (Cumaryl-4-Carbinol, Cumaronalkohol.

Erhitzt man die Oxymethyl-cumarilsäure mit Kalk oder Natronkalk unter gewöhnlichem Druck oder im Vacuum, so findet stets nur

Verkohlung statt, und es gelingt nie, zu dem gewünschten Cumaron zu kommen. Bekanntlich kann man die Silbersalze der Säuren oft mit gutem Erfolge zur Kohlensäureabspaltung benutzen<sup>1)</sup>. Als auch diese Methode nicht zum Ziele führte, weil sich das Silbersalz beim Trocknen sofort zersetzte, versuchten wir noch die v. Pechmann<sup>2)</sup> bei der Gewinnung des Cumalins aus Cumalinsäure empfohlene Methode der Destillation des Mercurosalzes, die in der That zum Ziele führte, freilich unter Bildung geringer Nebenproducte.

2.5 g Oxymethyl-cumarilsäure werden in das Calciumsalz übergeführt (1.2 g Calciumcarbonat, 50 ccm Wasser) und dessen Lösung mit einer schwach salpetersauren Lösung von 4.2 Mercuronitrat gefällt. Der dicke weisse Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und zuerst auf Thon, dann im evacuirten Exsiccator über Kalihydrat getrocknet. Die Destillation des Salzes haben wir am besten im Vacuum bei 10—15 mm Druck vorgenommen, und zwar mit Hülfe eines Luftbades, um jede Ueberhitzung zu vermeiden. In dem als Vorlage dienenden Kolben sammelte sich ausser Quecksilber ein aromatisches Oel an, das mit Aether aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet wurde. Um in dem darin vermutheten Oxymethylcumaron die Hydroxylgruppe nachzuweisen, wurde das gesammte Destillat (0.9 g) mit 0.73 g Phenylcyanat im Rohr drei Stunden auf Wasserbadtemperatur erhitzt. Das Gemisch enthielt danach aber noch beträchtliche Mengen des Cyanates, ein Zeichen, dass die Urethanbildung nicht quantitativ verlaufen war; es erstarrte aber allmählich zu einer mit Oel durchtränkten Krystallmasse, die auf Thon vom Oel befreit wurde.

Die Krystalle (0.6 g) werden aus 30 ccm Ligroin umkrystallisirt und bildeten danach weisse silberglänzende Blättchen vom constanten Schmp. 90°. Sie stellten das erwartete Phenylurethan des Oxymethylcumarons vor, wie die Analyse ergab.

0.1016 g Sbst.: 0.2674 g CO<sub>2</sub>, 0.0470 g H<sub>2</sub>O. — 0.0910 g Sbst.: 4.4 ccm N (17°, 755 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 71.86, H 4.91, N 5.25.

Gef. » 71.78, » 5.17, » 5.65.

Bei einer wiederholten Darstellung wurde nun das Destillat, das nach der beim ersten Versuch erhaltenen Menge Phenylurethan nur zu etwa einem Drittel aus Oxymethylcumaron bestehen kann, bei

<sup>1)</sup> Vgl. Koenigs und Koerner, diese Berichte 16, 2153 Anm. [1883]; Koenigs und Geigy, diese Berichte 17, 590 [1884]; v. Pechmann, diese Berichte 19, 1451 [1886]; Will und Beck, diese Berichte 19, 1777 [1886]. u. A. m.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 264, 304 [1891].

15 mm Druck fractionirt und in zwei Fractionen aufgefangen, deren erste zwischen 133—149°, deren zweite von 149—158° übergang. Die erste Fraction (I), ein stark aromatisch riechendes Oel, zeigte einen um 2 pCt. zu hohen Kohlenstoff- und 0.5 pCt. zu hohen Wasserstoff-Gehalt; die zweite Fraction (II), ebenfalls ein farbloses, stark lichtbrechendes und riechendes Oel, erstarrte nach kurzer Zeit zu einer weissen Krystallmasse, die zwischen 26° und 27° schmolz und nach Analyse und Eigenschaften das Oxymethyl-cumaron darstellte.

0.1352 g Sbst.: 0.3600 g CO<sub>2</sub>, 0.0652 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 72.93, H 5.45.

Gef. » 72.62, » 5.39.

Bromwasser wird momentan entfärbt, aber concentrirte Schwefelsäure giebt nicht, wie bei den Alkylcumaronen, eine Färbung, sondern es tritt sofort Verkohlung ein. Unter 12 mm Druck siedet der Cumaronalkohol bei ca. 147—150°. Phenylecyanat giebt damit quantitativ das bei 90° schmelzende Phenylurethan.

Die Eigenschaften der Fraction I deuteten auf einen Aldehyd hin, da das Oel mit Natronlauge versetzte ammoniakalische Silberlösung reducirte, und in der That lieferte die alkoholische Lösung beim längeren Kochen mit Semicarbazid ein in feinen weissen Nadeln krystallisirendes Semicarbazon vom Schmp. 232°. Das Filtrat davon liess aber mit Wasser noch wieder ein Oel fallen, das also mit Semicarbazid nicht in Reaction getreten war. Es lag der Gedanke nahe, dass durch die reducirende Wirkung des Quecksilbers die Carboxylgruppe zur Aldehydgruppe und der Carbinolrest zum Methyl reducirt sei, und wir haben eine Reihe von Versuchen angestellt, um diese Hypothese durch das Experiment zu stützen, doch gab bei der trocknen Destillation das Mercurosalz der Benzoësäure nur Benzol und Benzoësäure, das der Zimmtsäure Styrol, das der Cumarilsäure nur Cumaron.

Hieraus ging hervor, dass eine Reduction in dem angenommenen Sinne nicht vor sich gegangen war, und es blieb nur die Möglichkeit übrig, dass die Carbinolgruppe die Aldehydgruppe geliefert habe. Nach den Untersuchungen von Sabatier und Senderens<sup>1)</sup> zersetzen nun fein vertheilte Metalle wie Zink, Kupfer, Nickel, Kobalt die Alkohole katalytisch innerhalb ziemlich weiter Temperaturgrenzen glatt in Wasserstoff und Aldehyde, so geht z. B. Benzylalkohol durch Kupfer ziemlich glatt in Benzaldehyd über. Bei etwa 380° aber reducirt der Wasserstoff die Carbinolgruppe zum Methyl, und es entsteht Toluol daneben. Hiernach ist es wohl nicht mehr zweifelhaft, dass das fein vertheilte Quecksilber in unserm Falle ebenso gewirkt

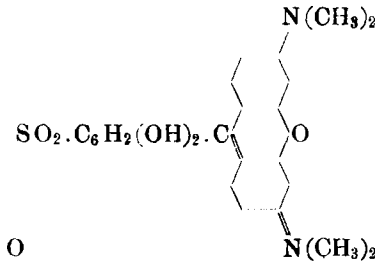
<sup>1)</sup> Compt. rend. 136, 738, 921, 983 [1903].

und den Cumaronalkohol in 4-Cumaronaldehyd und hauptsächlich 4-Methylcumaron übergeführt habe, welche beide einen höheren Kohlenstoffgehalt und zum Theil auch höheren Wasserstoffgehalt besitzen. Die Mengen der erhaltenen Substanzen reichten leider zu weiteren Analysen nicht aus.

### 33. C. Liebermann und A. Glawe: Ueber die Spaltung der Dioxytetramethylrosaminsulfosäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann)

Am Schluss seiner Abhandlung über die Protocatechualdehydfarbstoffe<sup>1)</sup> theilte der Eine von uns mit, dass die Dioxytetramethylrosaminsulfosäure,



beim einfachen Kochen mit Alkalilauge eine anfangs ölige Base abscheidet, welche auffallender Weise schwefelfrei ist, und deren Natur näher aufzuklären vorbehalten wurde. Wie das Folgende zeigt, hat sich jetzt ergeben, dass hier nicht etwa eine einfache Abspaltung der Sulfurylgruppe, sondern eine recht interessante Spaltung des Gesamtmoleküls vorliegt.

Diese Spaltung vollzieht sich ungemein leicht. Gewöhnlich wurde so verfahren, dass 2 g der Dioxytetramethylrosaminsulfosäure in 150 ccm siedenden Wassers aufgeschlämmt, allmählich mit 20 ccm analytischer Kalilauge (3 : 5) versetzt, und dann 1—2 Stdn. im kochenden Wasserbade gehalten wurden. Der Gesamttalkaligehalt der Flüssigkeit beträgt hier nur ca. 5 pCt., aber schon gleich anfangs fällt anscheinend dieselbe Base milchig aus. Um dies näher zu prüfen, wurde die Dioxytetramethylrosaminsulfosäure in der zu ihrer Lösung erforderlichen, ca. 750-fachen Menge siedenden Wassers gelöst und nur

<sup>1)</sup> C. Liebermann, diese Berichte 36, 2929 [1903].