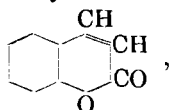


59. W. Borsche: Ueber die Constitution der Cumarinsäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

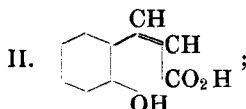
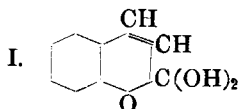
(Eingegangen am 25. Januar 1904.)

Die *o*-Oxyzimmtsäure, $C_9H_8O_3$, existirt bekanntlich in zwei isomeren Formen, die als Cumarinsäure und Orthocumar-säure bezeichnet werden. Beide unterscheiden sich vor allem dadurch, dass die Cumarinsäure nur in wässriger oder alkoholischer Lösung in Form ihrer Salze beständig ist, aus diesen in Freiheit gesetzt aber sogleich in ihr Anhydrid, das Cumarin,

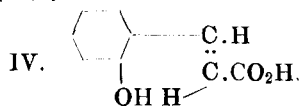
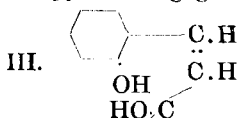


übergeht, während, die Orthocumarsäure unschwer in freiem Zustande erhalten wird. Sie kann nur auf Umwegen in ein Anhydrid verwandelt werden, und dieses erweist sich dann identisch mit dem Anhydrid der Cumarinsäure.

Die Abweichungen, welche Cumarin- und Orthocumar-Säure in ihrem chemischen Verhalten zeigen, hat man auf zwei Weisen theoretisch zu erklären versucht, einerseits, indem man Differenzen in der Constitution der beiden Säuren, andererseits, indem man eine verschiedene räumliche Lagerung der Atome in ihren Molekülen annahm. Nach der ersterwähnten Anschauung ist die Cumarinsäure das cyclische Anhydrid einer »Ortho«-Form der *o*-Oxyphenylacrylsäure (I), die Cumarsäure dagegen eine echte Phenolcarbonsäure (II)¹⁾:



nach der zweiten stehen Cumarin- und Cumar-Säure in demselben Verhältniss zu einander wie Maleïn- und Fumar-Säure: in der Cumarinsäure befinden sich Oxyphenyl und Carboxyl auf der gleichen Seite der Ebene, die durch die Aethylenbindung der Seitenkette festgelegt ist (III), in der Cumarsäure sind sie dagegen durch die Ebene der Doppelbindung getrennt (IV)²⁾:



1) cf. Anschütz, Ann. d. Chem. 254, 181 [1889].

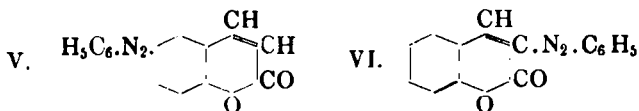
2) J. Wislicenus, Abhandl. d. sächs. Ges. d. Wissensch. 24 [1887].

Für beide Ansichten lassen sich experimentelle Belege auführen; eine sichere Entscheidung der Frage, ob Cumarin- und Cumar-Säure als Structurisomere oder als Raumisomere zu betrachten seien, war aber an der Hand der bisher bekannten Thatsachen nicht möglich. Ich habe sie nun, wie ich glaube, auf Grund folgender Ueberlegung unzweideutig beantworten können:

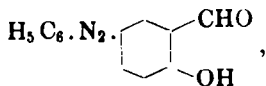
Ist die Cumarinsäure der Formel I entsprechend constituirt, so ist sie ein Phenolester, kommt ihr dagegen Formel III zu, so besitzt sie ein freies Phenolhydroxyl. Phenolester zeigen bei Substitutionsvorgängen ein ganz anderes Verhalten wie die Phenole. Aus dem Verhalten der Cumarinsäure gegen substituierende Agentien muss sich also ohne weiteres ergeben, welche der beiden möglichen Anschauungen zutreffend ist.

Die Cumarinsäure ist, wie schon erwähnt, nur in Gestalt ihrer Salze beständig, für die Realisirung obigen Gedankenganges kommen demnach ausschliesslich Reactionen in Betracht, die sich in neutraler oder schwach alkalischer Lösung abspielen, vor allem die Einwirkung aromatischer Diazoverbindungen. Bildet sich in einer Lösung von cumarinsauerm Alkali durch Diazobenzol ein Azokörper, so muss die Säure der Formel III gemäss constituirt sein, während ein Ausbleiben der Kuppelung zu Gunsten der älteren Auffassung, für Formel I, entscheiden würde.

Hr. Streitberger hat den Versuch auf meine Veranlassung ausgeführt. Er ist dabei glatt zum benzolazocumarinsaueren Kalium resp. zum Benzolazocumarin (V) gelangt. Damit ist Formel III für die Cumarinsäure experimentell als richtig erwiesen.



Man könnte gegen diese Beweisführung einwenden, dass die Kuppelung bei einem Körper von dem eigenthümlichen Bau der Cumarinsäure auch anomal verlaufen und etwa zu einer Verbindung der Constitution VI führen könnte. Dieser Einwurf lässt sich jedoch leicht widerlegen. Das Benzolazocumarin, das wir aus Cumarinsäure und Diazobenzol darstellten, kann nämlich, wie Hr. Dr. Bolser constatirte, auch aus Benzolazosalicylaldehyd,



mit Hülfe der Perkin'schen Synthese gewonnen werden. Es muss

also jedenfalls die Azogruppe im Benzolkern, in *p*-Stellung zum Phenolhydroxyl, enthalten.

Cumarin- und Cumar-Säure besitzen demnach die gleiche Structur und sind als die beiden möglichen stereoisomeren Formen der *o*-Oxyphenylacrylsäure zu betrachten.

Experimentelles.

Benzolazocumarin aus Cumarin.

2 g Cumarin wurden mit 1.9 g Kaliumcarbonat und 100 ccm Wasser einige Stunden am Rückflusskühler gekocht, erkalten gelassen und unverändertes Cumarin (0.7 g) durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether entfernt¹⁾ Die so gewonnene Lösung von cumarinsäurem Kalium wurde mit ca. 2 g Kaliumcarbonat versetzt, mit Eiswasser gekühlt und dann eine Lösung von Phenylidiazoniumchlorid (aus 0.83 g Anilin) hinzugefügt. Die Mischung färbte sich sofort feurig roth und war auch nach mehrstündigem Stehen noch vollkommen klar. Mit verdünnter Essigsäure übersättigt, schied sie das Kupplungsproduct als rothbraunen, gut filtrirenden Niederschlag ab. Da er völlig unlöslich in verdünntem Ammoniak, also frei von Benzolazo-orthocumarsäure war, wurde er ohne weitere Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt. So erhielten wir ihn in glänzenden, hellbraunen Blättchen, die bei 158° schmolzen und sich in jeder Beziehung mit dem auf anderem Wege dargestellten Benzolazocumarin identisch erwiesen.

Benzolazocumarin aus Benzolazosalicylaldehyd.

7 g Benzolazosalicylaldehyd, nach meinen früheren Angaben²⁾ aus *p*-Oxyazobenzol, Chloroform und Natronlauge bereitet, wurden mit 10 g wasserfreiem Natriumacetat und 15 g Acetanhydrid im Oelbade acht Stunden auf 180° erhitzt. Nach dieser Zeit wurde das Reaktionsgemisch in kaltes Wasser eingetragen. Es fiel ein gelbes Product aus, das durch fractionirte Krystallisation gereinigt wurde. So wurde neben geringen Mengen einer leichter löslichen Substanz ein schön krystallisirender Körper vom Schmp. 158° isolirt, in welchem den Analysenergebnissen nach das erwartete Benzolazocumarin vorlag.

0.1894 g Sbst.: 0.5005 g CO₂, 0.0748 g H₂O. — 0.1664 g Sbst.: 16.4 ccm N (9°, 736 mm).

C₁₅H₁₀O₂N₂. Ber. C 71.95, H 4.03, N 11.23.

Gef. » 72.07, » 4.42, » 11.46.

¹⁾ cf. Fittig und Ebert, Ann. d. Chem. 216, 139 [1883].

²⁾ Diese Berichte 33, 1325 [1900].