

Die directe Reaction zwischen Weinsäure und Permanganat konnte, wie Controllversuche zeigten, ganz vernachlässigt werden. An Schwefelsäure wurde nur die in der Titanlösung selbst enthaltene zugesetzt (1 ccm Titanlösung enthält 1 ccm 15-procentiger Schwefelsäure).

Aus der obigen Zusammenstellung geht hervor — mit einer Annäherung, welche über die Zahl der Aequivalente keinen Zweifel lässt —, dass ein Titanatom drei Aequivalente Sauerstoff umsetzt, indem es ein Aequivalent selbst verbraucht und zwei auf die Weinsäure überträgt.

Qualitativ stimmt hiermit die folgende Beobachtung überein: giebt man zu einer Mischung von Permanganat und Salzsäure von solcher Verdünnung, dass sie sich nur langsam verändert, reducirte Titanlösung, so tritt augenblicklich starker Chlorgeruch auf.

Die oxydimetrische Bestimmung des Titans ist somit nicht, wie Pisani 1864 annahm, ohne weiteres auch in salzsaurer Lösung anwendbar, sondern leidet an denselben Uebelständen wie die entsprechende Bestimmung des Eisens und unterliegt den gleichen Beschränkungen.

Die vorstehenden Resultate bestätigen also durchaus die von Manhot beim Eisen gemachten Beobachtungen. Hinsichtlich ihrer Erklärung sei vorläufig auf die frühere Abhandlung über die Theorie der Oxydationsprocesse <sup>1)</sup> insbesondere auf die S. 103 ebenda fixirten Gedanken verwiesen. Eine eingehendere Darlegung an der Hand weiteren Versuchsmaterials soll in kurzem folgen.

---

#### 74. R. Stoermer und W. König: Ueber 1- und 2-Aminocoumaran (Cumaranamin).

[XVIII. Abhandlung aus dem Cumarongebiet.]

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.)

(Eingegangen am 31. Januar 1906.)

Nachdem alle Versuche, im Furankern amidirte Cumarone zu gewinnen, fehlgeschlagen waren<sup>2)</sup>, haben wir nunmehr versucht, die substituirten Cumarane darzustellen und sind zu folgenden Ergebnissen gelangt.

---

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem 325, 93 [1902].

<sup>2)</sup> R. Stoermer und O. Richter, diese Berichte 30, 2097 [1897]; R. Stoermer und G. Calov diese Berichte 34, 771 [1901].

## Derivate des 1-Amino-cumaraus.

Der einfachste Weg zur Gewinnung von 1-Aminocumaran oder Derivaten desselben davon bestand im Ersatz der Carboxylgruppe der Hydrocumarilsäure nach der eleganten Methode von Curtius<sup>1)</sup>. Wir haben daher zunächst grössere Mengen der Hydrocumarilsäure (Cumaransäure) nach einer verbesserten Methode dargestellt, die darin bestand, dass wir nicht bei der Reduction, wie Fittig und Ebert<sup>2)</sup>, das freie Alkali durch Salzsäure abstumpften, sondern die Cumarilsäure in alkalischer Lösung durch überschüssiges 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-procentiges Natriumamalgam reducirten. Wir erhielten so in relativ kurzer Zeit aus 50 g der ungesättigten Säure wiederholt 44–46 g der Hydroverbindung, also 87–91 pCt. der Theorie. Die Säure (Schmp. 116.5°) ist in Wasser ziemlich löslich und muss wiederholt ausgeäthert werden. Der daraus gewonnene (bereits bekannte) Aethylester siedet ohne Zersetzung bei 273° und erstarrt nach dem Abkühlen (Schmp. 23°). Mit 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Mol. Hydrazinhydrat einige Zeit (2 Stunden) gekocht, liefert dieser glatt das Cumaransäurehydrazid, das aus Alkohol in schneeweissen, leichten Nadeln vom Schmp. 148° krystallisirt. Das Hydrazid sublimirt leicht beim Erwärmen und ist in allen Lösungsmitteln viel leichter löslich als das betreffende Derivat der Cumarilsäure<sup>3)</sup>, vor allem in Wasser, schwerer, aber auch noch ziemlich reichlich, in Aether.

0.2003 g Sbst.: 27.2 ccm N (19°, 767.5 mm).

$C_9H_{10}O_2N_2$ . Ber. N 15.7. Gef. N 15.8.

Beträchtliche Schwierigkeiten bereitete unerwartet die Darstellung des Azids daraus, während das Azid der Cumarilsäure<sup>4)</sup> sich spielend leicht hatte gewinnen lassen. Als wir das Azid nach der üblichen Methode von Curtius<sup>4)</sup> zu bereiten versuchten, erhielten wir stets ein bei 229–230° schmelzendes Product, das nicht die Eigenschaften des erwarteten Körpers besass, sondern, wie die Analysen und die Zersetzung mit verdünnter Salzsäure bei 120° zeigten, das Dicumaranilsäurehydrazid,  $C_8H_7O.CO.NH.NH.CO.C_9H_7O$ , darstellte. Es bildet kleine, weisse Nadeln, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol. Die Analysen ergaben aber wegen der grossen Schwerverbrennlichkeit, abgesehen vom Stickstoff, keine sehr genau stimmenden Zahlen.

0.1068 g Sbst.: 0.2571 g  $CO_2$ , 0.0517 g  $H_2O$ . — 0.1168 g Sbst.: 0.2845 g  $CO_2$ , 0.0590 g  $H_2O$ . — 0.1061 g Sbst.: 8.3 ccm N (25°, 768 mm). — 0.2100 g Sbst.: 16.5 ccm N (25°, 761 mm). — 0.1705 g Sbst.: 13.1 ccm N (19°, 762 mm).

1) Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 276 [1894]; 52, 214 [1895].

2) Ann. d. Chem. 216, 166 [1882].

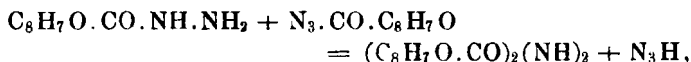
3) R. Stoermer und G. Calov, diese Berichte 34, 773 [1901].

4) Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 285 [1894].

$C_{18}H_{16}O_4N_2$ . Ber. C 66.7, H 4.9, N 8.6.

Gef. » 65.6, 66.4, » 5.3, 5.6, » 8.8, 8.8, 8.8.

Da nach Curtius<sup>1)</sup> solche Disäurehydrazide ausser nach anderen Methoden auch aus den Monohydraziden durch Jod oder Quecksilberoxyd entstehen, so lag der Gedanke nahe, dass hier die salpetrige Säure einmal ebenso gewirkt haben könne. Jod führte in der That das Monohydrazid leicht in denselben Körper vom Schmp. 229—230° über. Da aber andererseits bei den Versuchen von Curtius<sup>2)</sup>, die Azide der zweibasischen Säuren zu erhalten, meist die symmetrischen Dihydrazide entstanden waren, so konnte die Umsetzung auch sehr wohl so vor sich gegangen sein:



wobei intermediär doch die Bildung des Azids nothwendig war. Wir suchten daher die Ausscheidung dieses Körpers durch Anwendung der doppelten Menge des Natriumnitrits zu beschleunigen und so einer Umsetzung mit noch gelöstem Hydrazid zuvorzukommen. Dies Verfahren führte zum Ziele.

3 g Hydrazid wurden in heissem Wasser gelöst und die auf 1 Liter verdünnte und auf 0—2° abgekühlte Lösung mit 1.5 g (1 Mol.) Natriumnitrit (von 97 pCt.), in wenig Wasser gelöst, und überschüssiger, verdünnter Essigsäure versetzt. Wir fügten darauf sofort noch dieselbe Menge Nitrit tropfenweise unter häufigem Umrühren hinzu, wobei das Azid langsam in schneeweissen, voluminösen Flocken ausfiel und sich an der Oberfläche der Lösung ansammelte. Es wurde vorsichtig (Schmp. 32°) auf Thon abgepresst und im evacuirten Exsiccator getrocknet. Das so erhaltene Product, dessen Darstellung übrigens auch jetzt noch zuweilen misslang, war sofort rein. Es ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol. Auf dem Platinblech verpufft es wie die anderen Azide. Die Ausbeute betrug 69—75 pCt. der Theorie.

0.1514 g Sbst.: 28.5 ccm N (18°, 762.5 mm).

$C_9H_7O_2N_3$ . Ber. N 22.2. Gef. N 21.8.

Erhitzt man das Azid mit absolutem Alkohol einige Zeit, so bildet sich glatt unter Stickstoffabspaltung nach Curtius<sup>3)</sup> das 1-Carbo-oxäthylamino-cumaran,  $C_8H_7O.NH.COOC_2H_5$ , oder 1-Urethyl-cumaran vom Schmp. 105°, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. (Ausbeute bis 88 pCt. der Theorie.)

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 281 [1894].

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 54, 68, 81 [1896].

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 52, 214 [1895].

0.1268 g Sbst.: 7.7 ccm N (14°, 765 mm).

$C_{11}H_{13}O_3N$ . Ber. N 6.8. Gef. N 7.2.

Das entsprechende Phenylderivat, das Phenylurethyl-cumaran, wurde aus dem Azid in Benzollösung mit der berechneten Menge Phenol ebenso hergestellt und bildete glänzende, weisse Blättchen vom Schmp 151°.

0.1804 g Sbst.: 8.6 ccm N (17°, 755 mm).

$C_{15}H_{13}O_3N$ . Ber. N 5.5. Gef. N 5.5.

Beim Kochen des Azids mit Wasser entsteht der Dicumaranyl-harnstoff,  $C_8H_7O.NH.CO.NH.C_8H_7O$ , der, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, ein feinkrystallinisches, weisses Pulver vom Schmp. 205° darstellt.

0.1523 g Sbst.: 12.9 ccm N (19°, 759 mm).

$C_{17}H_{16}O_3N_2$ . Ber. N 9.5. Gef. N 9.7.

Anilin wirkt auf das Azid nur ein unter Bildung des Phenylamids der Cumaransäure, ein Harnstoff entsteht nicht. Das Product, in Benzol durch überschüssiges Anilin dargestellt, bildet nach dem Behandeln mit Essigsäure und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol kleine, glänzende Schuppen vom Schmp. 104°.

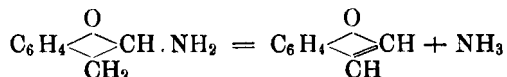
0.1973 g Sbst.: 10.1 ccm N (16°, 752 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N$ . Ber. N 5.8. Gef. N 5.9.

Der Phenylharnstoff würde 11.0 pCt. N verlangen.

#### Versuche zur Darstellung des 1-Amino-cumarans.

Die beschriebenen Derivate des Aminocumarans konnten alle in gleicher Weise zur Gewinnung der primären, freien Base dienen, aber alle darauf abzielenden Versuche misslangen. Das Erhitzen mit starker Salzsäure im Rohr führte zu weitergehenden, z. Th. alkalilöslichen, schmierigen Zersetzungsproducten, auch Erhitzen mit Natronlauge und alkoholischem Kali lieferte ebensolche. Erst die Umsetzung von 1.5 g Cumaranylurethan mit concentrirter Salzsäure in der Kälte oder auch Erwärmen im offenen Gefässe ergab ein fassbares Product, nämlich nicht unbeträchtliche Mengen von Cumaron, das durch Wasserdampfdestillation gereinigt und durch die Ueberführung in das Dibromid vom Schmp. 86° identificirt wurde. Damit war erwiesen, dass eine Zersetzung des zuerst entstandenen Amins im Sinne der Gleichung



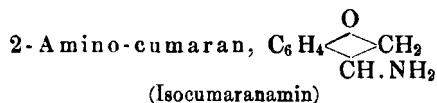
erfolgt war. Das abgespaltene Ammoniak wurde durch Nessler's Reagens etc. nachgewiesen. Zahlreiche Versuche haben wir noch an-

gestellt, um die Reaction bei der Bildung des Amins zum Stillstand zu bringen, Behandeln des Urethans mit der berechneten Menge Barythydrat, Zersetzung des Urethans, Phenylurethans und Dicumaranylharnstoffs mit Phosphorsäure und anderen Säuren — stets wurde das Auftreten von Cumaron und Ammoniak bemerkt und nie eine organische Base erhalten. Wir sind daher weiter dazu übergegangen, das Cumaranilsäureamid nach A. W. Hofmann in das Amin zu verwandeln. Dies Erstere liess sich leicht aus dem Methylester durch Schütteln mit starkem Ammoniak in Form von schönen, weissen Blättchen vom Schmp. 148—149° gewinnen.



Das Säureamid wurde mit der berechneten Menge Hypochlorit<sup>1)</sup> in der Wärme, bei gewöhnlicher Temperatur und auch unter Eiskühlung behandelt, stets war der Erfolg der gleiche: unter Abspaltung von Ammoniak bildete sich Cumaron, das hier meist als polymeres Cumaronharz ausgeschieden wurde.

Das Misslingen der beschriebenen Versuche hat uns nicht allzu sehr überrascht, da das 1-Aminocumaran als das Anhydrid einer wohl höchst unbeständigen Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{CH}(\text{OH}) \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{NH}_2$  anzusehen ist, die leicht weitgehende Veränderungen erleiden dürfte. Mehr Stabilität war von dem 2-Aminocumaran zu erwarten, für dessen Darstellung, da die Cumaron-2-carbonsäure noch unbekannt ist, das Cumaranon der gegebene Ausgangspunkt war.



Die nicht unbedeutlichen Mengen von Cumaranon, die für die Herstellung nothwendig waren, haben wir nach dem etwas zeitraubenden, aber sehr bequemen Verfahren von R. Stoermer und Bartsch<sup>2)</sup> aus Phenoxyessigsäure und Phosphorpentoxyd bereitet und zunächst daraus das Oxim<sup>3)</sup> vom Schmp. 159° hergestellt.

15 g Cumaranonoxim wurden in 160 g absolutem Alkohol gelöst, mit 20 g Eisessig versetzt und bei einer Temperatur von 40° bis höchstens 50° mit 500 g 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-procentigem Natriumamalgam behandelt, wobei Sorge getragen wurde, dass die Reaction des Gemisches stets sauer blieb. Die Flüssigkeit wurde nach Beendigung des Processes

<sup>1)</sup> Gräbe, diese Berichte 35, 2753 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 3177 [1900].

<sup>3)</sup> Ebenda S. 3178.

in viel Wasser gegossen und zur Entfernung unangegriffenen Oxims wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Danach wurde alkalisch gemacht, wieder mit Aether extrahirt und dieser über Baryumoxyd getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb die Base als gelbliches Oel, das bei der Destillation im Vacuum folgende constanten Siedepunkte zeigte: 122° bei 18 mm Druck, 127° bei 21 mm Druck und 133° bei 29 mm Druck.

0.2649 g Sbst.: 0.6874 g CO<sub>2</sub>, 0.1631 g H<sub>2</sub>O. — 0.2050 g Sbst.: 18.5 ccm N (17°, 750 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ON. Ber. C 71.1, H 6.7, N 10.4.  
Gef. » 70.8, » 6.8, » 10.3.

Aus 15 g Oxim entstanden 6.1 g reine Base. Diese bildet ein klares, farbloses, ziemlich dickflüssiges Oel, das sehr begierig Kohlensäure anzieht und beim Aufbewahren leicht gelblich wird. Beim Abkühlen auf — 10° erstarrt sie nicht. Spec. Gewicht bei 17° = 1.1303, Brechungsindex n<sub>D</sub> bei 19° = 1.5645.

Molekularrefraction. Ber. 38.97. Gef. 38.86.

Der Geruch ist zugleich etwas süßlich und aminähnlich. Die Base ist leicht löslich in Wasser, Aether und den üblichen organischen Solventien, mit Wasserdämpfen flüchtig.

Das salzsaure Salz, dargestellt durch Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung der Base, bildet weisse Nadeln vom Schmp. 226° unter Zersetzung.

0.2251 g Sbst.: 0.1886 g AgCl.

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ON.HCl. Ber. Cl 20.7. Gef. Cl 20.7.

Das Platinsalz, derbe, gelbrothe Krystalle aus Wasser, färbte sich beim Erhitzen bei 220° braun, zeigte aber keinen erkennbaren Schmelzpunkt.

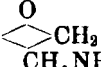
0.1130 g Sbst.: 0.0321 g Pt.

(C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ON.HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 28.5. Gef. Pt 28.4.

Das Goldsalz schied sich aus Wasser allmählich in gelben, glänzenden Blättchen aus. Schmp. 161° unter Zersetzung.

0.9010 g Sbst.: 0.0377 g Au.

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ON.HAuCl<sub>4</sub>. Ber. Au 41.3. Gef. Au 41.4.

Das 2-Carboxäthylamino-cumaran oder 2-Urethyl-cumaran, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> , das zum Vergleich mit dem Isomeren

aus 1 g der Base mit 0.4 g Chlorkohlensäureester in ätherischer Lösung dargestellt wurde, bildete, nach dem Verdunsten der vom salzsauren Salz abfiltrirten ätherischen Lösung und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, lange, weisse Nadeln vom Schmp. 101.5°. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

0.1556 g Sbst.: 9.1 ccm N (21°, 765 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. N 6.8. Gef. N 6.8.

Der Cumaranyl-phenyl-harnstoff,  $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH.NH.CO.NH.C}_6\text{H}_5 \end{array}$ ,

entsteht durch Einwirkung von Phenylisocyanat auf die Base in ätherischer Lösung fast momentan und bildet nach dem Umkrystallisiren aus schwach verdünntem Alkohol lange, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt  $204^{\circ}$ .

0.1882 g Sbst.: 18.3 ccm N ( $20.5^{\circ}$ , 768 mm).

$C_{15}H_{14}O_2N_2$ . Ber. N 11.0. Gef. N 11.2.

Erhitzt man das salzsaure 2-Aminocumaron trocken im Kölbchen, so zerfällt es glatt, wie zu erwarten, in Cumaron und Ammoniumchlorid. Ersteres wurde durch seinen Siedepunkt, seinen Geruch, den Schmelzpunkt seines Dibromides ( $87^{\circ}$ ) und das Verhalten gegen Permanganat identificirt. Das Erhitzen der Base mit concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler führt aber noch nicht zu einer solchen Spaltung, wohl aber, wenn man sie im Rohr damit auf  $120-130^{\circ}$  erhitzt. Während also das 1-Aminocumaron schon im Momente der Entstehung durch Salzsäure zerlegt wird, ist hier beträchtlich erhöhte Temperatur dazu nothwendig.

Einen ähnlich leichten Zerfall zeigt aber das zu der Isobase gehörige 2-Oxy-cumaron oder 2-Cumaranol, das wir vergebens direct aus dem Aminocumaron darzustellen versuchten. In der Kälte findet die Bildung des Alkohols anscheinend überhaupt nicht statt, beim gelinden Erwärmen einer Lösung von salzsaurem Amin mit der berechneten Menge Kaliumnitrit tritt aber Wasserabspaltung ein, und es destillirt dann mit Wasserdämpfen reines Cumaron über, das zum Theil auch polymerisirt wird und zurückbleibt. Eine in diesem Falle abnorme Reaction beobachteten wir nun, als wir 1 g des salzsauren Salzes (in 20 ccm Wasser gelöst) mit überschüssigem Kaliumnitrit (3 g) und etwas verdünnter Essigsäure behandelten. Unter lebhafter Gasentwicklung schied sich ein gelbes Oel aus, das nach einiger Zeit erstarrte und nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol weisse, glänzende Blättchen vom Schmp.  $65^{\circ}$  bildete.

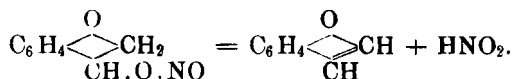
In diesem Körper liegt seinem Verhalten und der Analyse zufolge der Salpetrigsäureester des gesuchten Alkohols vor,  $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH.O.NO} \end{array}$

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Ligroin.

0.1283 g Sbst.: 0.2724 g  $CO_2$ , 0.1462 g  $H_2O$ . — 0.1731 g Sbst.: 13 ccm N ( $21^{\circ}$ , 759 mm).

$C_8H_7O_3N$ . Ber. C 58.2, H 4.20, N 8.5.  
Gef. » 58.6, » 3.99, » 8.5.

Das Nitrit des Amins, das wir zuerst in Händen zu haben glaubten, das aber wohl wasserlöslich gewesen wäre, verlangt 15.4 pCt. Stickstoff, und hätte beim Erwärmen unter Stickstoffabspaltung zersetzt werden müssen. Statt dessen beobachtet man beim Erhitzen stets das Auftreten von salpetrigen Dämpfen neben Cumaron. Der Zerfall findet also folgendermassen statt:



Dieselbe Zersetzung erleidet der Ester beim Erwärmen mit 10-procentiger Salzsäure, ja schon beim Kochen mit Wasser. Das Cumaron wurde nach der üblichen Methode, die Stickoxyde durch die Ferrosulfatreaction nachgewiesen.

Alkalien wirken bei längerer Einwirkung in der Kälte oder beim Erwärmen unter tiefer greifender Zersetzung und Ringspaltung ein. In zwei Fällen ist es uns indessen gelungen, eine Verbindung zu isoliren, die wir für das Cumaranol halten. Lösten wir nämlich den Ester in kalter, verdünnter Natronlauge, säuerten sofort mit Salzsäure an und schüttelten mit Aether aus, so erhielten wir nach dem Verjagen des Aethers im Vacuum einen weissen, krystallinischen Körper, der in einem Falle bei 77°, im anderen etwas niedriger schmolz, keinen Stickstoff mehr enthielt und beim Erhitzen mit Wasser Cumaron lieferte. Leider konnte die Verbindung nicht analysirt werden, da der Rest der Substanz nach kurzer Zeit im Vacuumexsiccator zu einer schmierigen Masse zerflossen war. Dieser ungemein leichte Zerfall und die Bildung von Cumaron sprechen wohl für die Richtigkeit der Annahme. Da die Verbindung nur durch einen grossen Aufwand von Zeit und Mühe zu erhalten ist, konnte sie vorläufig noch nicht weiter untersucht werden.

Rostock, im December 1905.

#### 75. A. Werner und K. Dinklage: Ueber Nitrilo-bromosmonate.

(Eingegangen am 27. Januar 1906.)

Wir haben früher mitgetheilt, dass die Einwirkung von Salzsäure auf osmiumsaures Kalium zu nitrilopentachlorosmiumsauren Salzen führt. Diese Verbindungen, in denen das Osmium sechswerthig ist, wird man nach der von A. Werner vorgeschlagenen Nomenclatur<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> A. Werner, Neuere Anschauungen 73.