

Das Silbersalz entsteht aus dem Natriumsalz durch Fällen mit Silbernitrat.

0.2574 g Sbst.: 0.1047 g AgCl.

$C_{16}H_9NO_2Ag$. Ber. Ag 30.4. Gef. Ag 30.6.

Technologisches Institut der Universität Berlin.

85. Carl Bülow und Theodor Sprösser: Das Benzyl-äthyl-*m*-amidophenol und seine Kondensation mit 1.3-Ketocarbonsäureestern zu Cumarin-abkömmlingen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 30. Januar 1908.)

Dialkylierte *m*-Amidophenole wurden zuerst im Jahre 1887 nach der Vorschrift des D. R. P. Nr. 44 002¹⁾ hergestellt zwecks Gewinnung von Rhodaminfarbstoffen. Im Patent 59 996 ist dann das Verfahren zur Darstellung des technischen Benzyl-äthyl-*m*-amidophenols beschrieben worden. Man gewinnt es, indem man monoäthylmetanilsaures Natrium in alkalischer Lösung mittels Benzylchlorid in die Benzyl-äthyl-metanilsäure überführt und diese mit Ätzalkali bei einer Temperatur von 240—250° verschmilzt. Die Oxybase wird beschrieben »als eine zunächst braune Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit zu einer hellbraunen Krystallmasse erstarrt«. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, sowie in Alkalilaugen.

In der wissenschaftlichen Literatur wird, soviel wir wissen, das Benzyl-äthyl-*m*-amidophenol nur ein einziges Mal erwähnt, und zwar in einer Arbeit von Gnehm und Scheutz²⁾: Über alkylierte Amidobenzolsulfosäuren und *m*-Amidophenole. Auch diese beiden Forscher erhielten es nur »als ein zähflüssiges, braunes Öl, das allmählich erstarrt . . . und besonders leicht in Essigester und Chloroform, schwerer in Wasser löslich ist«.

Die zitierten Beschreibungen genügen den geltenden Anforderungen nicht. Wir haben es deshalb unternommen, die Verbindung in reinster Form herzustellen, um, von ihr ausgehend, zu neuen Repräsentanten der seither wenig bekannten basischen Cumarine zu gelangen.

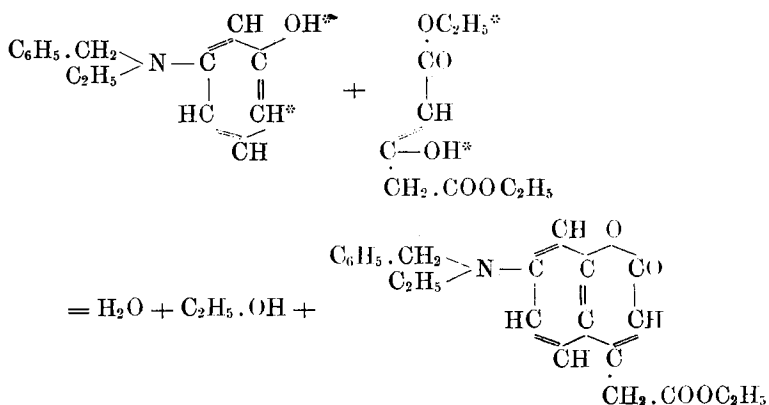
¹⁾ Friedländer II, 68.

²⁾ Gnehm und Scheutz, Journ. f. prakt. Chem. [2] **63**, 424 [1901].

Die ersten *N*-substituierten Abkömmlinge dieser Gruppe hat v. Pechmann¹⁾, auf Bülow's Anregung hin, dargestellt, als sich letzterer, gemeinsam mit Wolfs²⁾, dem Studium der primären Disazofarbstoffe des Dimethylamido-*m*-oxybenzols zugewandt hatte. Kondensiert man diese Verbindung mit Acetessigester, so entsteht in vorzüglicher Ausbeute das 4-Methyl-7-[dimethylamido]-cumarin.

Diese Duisberg-v. Pechmannsche Synthese³⁾ haben wir jetzt auf das Benzyl-äthyl-*m*-amidophenol übertragen, indem wir es zunächst mit dem genannten 1.3-Ketosäureester, dann mit Methylacetessigester und endlich mit Acetondicarbonsäureester zu verkuppeln suchten.

Es gelang uns die Darstellung des 4-Methyl-7-[benzyl-äthyl-amido]- und des 3.4-Dimethyl-7-[benzyl-äthyl-amido]-cumarins, während der 7-[Benzyl-äthyl-amido]-cumarin-4-essigsäureester, welcher im Sinne der Gleichung:



hätte entstehen sollen, im Laufe der Reaktion die Carbäthoxylgruppe abspaltete und so dasselbe Produkt vom Schmp. 88° lieferte, welches wir auf direktem Wege aus Acetessigester und dem Amidophenol gewonnen hatten. Diese neuen Cumarine, deren Reindarstellung viel Zeit und Mühe in Anspruch genommen hat, zeichnen sich durch die

¹⁾ v. Pechmann, diese Berichte **30**, 277 [1897]; Schaal, Inaug.-Diss., Tübingen 1898.

²⁾ Bülow und Wolfs, diese Berichte **31**, 488 und 2775 [1898]; Wolfs, Inaug.-Diss., Tübingen 1898.

³⁾ Duisberg und v. Pechmann, diese Berichte **16**, 2119 [1883]; Gedächtnisfeier bei der Enthüllung des Marmorbildnisses von Prof. Dr. Hans Freiherr v. Pechmann im großen Hörsaal des neuen Chemischen Universitätslaboratoriums zu Tübingen am 2. November 1907, Gedächtnisrede von Prof. Dr. Duisberg, S. 7.

wundervolle, blaue Fluorescenz ihrer dünnsten alkoholischen Lösungen aus. Sie verhalten sich wie äußerst schwache Basen, da ihre konzentriert-salzsaurer Lösungen schon mit wenig Wasser stark dissoziieren.

Experimenteller Teil.

Die Reindarstellung des Benzyl-äthyl-*m*-amidophenols.

Als Ausgangsmaterial für unsere Versuche diente ein von der »Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel« bezogenes technisches Produkt von sehr geringer Reinheit, das im Prinzip nach dem Verfahren des Patents 59996¹⁾ gewonnen worden war.

Es stellte eine tiefdunkel gefärbte, violettbraune, wachsähnliche Masse von teilweise körnigem Bruch dar, die sich beim Verreiben harzig verschmierte. Schmp. 54—58°. Versucht man, das technische Benzyl-äthyl-*m*-amidophenol durch Destillation im Vakuum zu reinigen, so zersetzt es sich tiefgreifend, und auch durch direktes Umkrystallisieren ist es nur äußerst schwer von den es begleitenden Verunreinigungen zu befreien. Das gelingt unter großen Verlusten auf folgende unbequeme Weise:

Man kocht einen Teil des Rohproduktes 3 Stunden lang mit der 30-fachen Menge eines zwischen 35° und 70° siedenden Ligroins am Rückflußkühler aus wobei in geeigneter Weise durch Eiswasser gekühlt werden muß und filtriert unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln die leicht rötlich gefärbte Lösung. Nach zwei Tagen hatten sich an den Gefäßwänden geringe Mengen schöner, derber, braungefärbter Krystallrosetten abgesetzt, denen keine harzige Substanz anhaftete. Sie waren spröde beim Verreiben und gaben dabei ein weißes Pulver, welches bei 68° schmolz.

Noch besser, wenn auch umständlich und zeitraubend, verfährt man zur Reindarstellung des Benzyl-äthyl-*m*-amidophenols folgendermaßen:

Man behandelt je 200 g des rohen Präparates mit 400 g siedenden Wassers und 200 g einer 30-prozentigen Natronlauge, indem man heftig verrührt und das Gelöste dann durch Filterleinwand gießt. Zum violettschwarzen Filtrat setzt man die konzentrierte Lösung von 20 g Kochsalz, wodurch im Laufe einiger Stunden das Natriumsalz des Benzyl-äthyl-*m*-amidophenols in fast farblosen, durch anhaftende Mutterlauge jedoch dunkel gefärbten Blättchen ausgeschieden wird. Sie werden abfiltriert und in der Spindelpresse so gut wie möglich von der Mutterlauge befreit. Eine Wiederholung dieser Operation ist nicht ratsam, wegen der leichten Oxydierbarkeit der alkalischen Lösung durch den Luftsauerstoff. Den etwa 300 g wiegenden feuchten Preßkuchen behandelt man mit einem siedenden Gemisch von 2½ l Wasser und 250 g konzentrierter, reiner Salzsäure unter kräftigem Durchschütteln und

¹⁾ Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation, Bd. III, 168.

trennt den gelösten Anteil von einem violettroten, zähen Öl, indem man ihn durch ein doppeltes Papierfilter gießt. Da sich jedoch aus dem Filtrat zuerst immer wieder aufs neue solche Verunreinigungen ausscheiden, so muß die Operation, unter jedesmaligem Erwärmen des erhaltenen Filtrats, so oft wiederholt werden, bis sich beim Erkalten der klaren, rotgelb gefärbten, sauren Flüssigkeit keine Öltropfen mehr abscheiden. Nun wird dasselbe mit etwa 8 l Wasser verdünnt und mit einer Lösung von 350 g Natriumacetat in 2 l Wasser versetzt. Dadurch scheidet sich das Phenol zunächst als milchige Trübung ab, die sich über Nacht in lange, zu Büscheln angeordnete Nadeln umwandelt. Leider sind auch sie noch immer durch grauschwarze, harzige Beimengungen verunreinigt und somit noch nicht für unsere wissenschaftlichen Zwecke brauchbar.

Die weitere Säuberung des Benzyl-äthyl-*m*-amidophenols geht nun über das salzsaure Salz vor sich. Zu diesem Zwecke wurde das wie oben halb gereinigte Produkt durch ein siedendes Gemisch von 4 Teilen Wasser und 1½ Teilen konzentrierter Salzsäure in Lösung gebracht und von wiederum zurückbleibendem Harz abfiltriert. Läßt man die saure Lösung 16 Stunden lang stehen, so setzen sich an dem Boden und an den Wänden des Gefäßes derbe Krystalle ab, die in der oberen Hälfte weiß, dem Boden zu jedoch durch dunkle, harzige Teile verunreinigt sind. Jetzt trennt man mechanisch die reinen von den unsauberen Anteilen und wiederholt mit ihnen den ganzen Prozeß noch 4—5-mal. Dabei empfiehlt es sich, die halb gereinigten Krystalle nicht mit der verdünnten Salzsäure zusammen aufzuwärmen, da auf diese Weise die harzigen Anteile leicht mit in Lösung gehen, sondern sie in die schon siedend heiße Salzsäure zu bringen und rasch zu filtrieren. Ferner ist es vorteilhaft, von dem nach kurzer Zeit sich zuerst zu Boden setzenden Niederschlag abzugießen und nach der letzten Filtration noch etwas konzentrierte Salzsäure zum Filtrat hinzuzugeben.

Die vereinigten farblosen Krystalle des salzsauren Benzyl-äthyl-*m*-amidophenols löst man nun, unter Zusatz von wenig Chlorwasserstoffsäure, in der 100-fachen Menge Wassers auf und fügt alsdann eine konzentrierte Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Natriumacetat hinzu, wodurch die Oxybase als milchige Trübung abgeschieden wird. Läßt man das Ganze ruhig stehen, so krystallisieren langsam mehr oder weniger derbe, zu Büscheln angeordnete Nadeln heraus, die unter Umständen bis zu 8 cm lang werden. Das abgenutzte Präparat wird im Exsiccator getrocknet. Durch sorgfältige Aufarbeitung der harzigen Rückstände nach gegebener Vorschrift kann man etwa 50% vom angewandten Rohprodukt herausreinigen.

Die nach dieser allerdings recht umständlichen und zeitraubenden Methode gewonnenen Krystalle sind anfangs fast farblos. Sie färben sich jedoch, besonders im feuchten Zustande, am Licht und an der Luft durch Oxydation bald bläulich-violett.

0.2322 g Sbst.: 0.677 g CO₂, 0.1584 g H₂O. — 0.1274 g Sbst.: 0.3705 g CO₂, 0.0854 g H₂O. — 0.2046 g Sbst.: 12 cem N (16.2°, 729 mm).

C₁₅H₁₇ON. Ber. C 79.3, H 7.5, N 6.20.

Gef. » 79.5, 79.31, » 7.8, 7.49, » 6.54.

Das reine Benzyl-äthyl-*m*-amidophenol schmilzt scharf bei 68°. Es ist außerordentlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und den anderen, sonst gebräuchlichen organischen Solvenzien, mit Ausnahme von Ligroin. Von Wasser wird der Körper sehr schwer und erst beim Kochen aufgenommen; nach dem Erkalten scheidet er sich wieder krystallinisch aus. Zu besonders hübschen Krystallen gelangt man, wenn man das Phenol in Benzol löst, dann vorsichtig soviel leichtsiedendes Ligroin (Sdp. 35—70°) hinzufügt, bis eben Trübung auftreten will und nun ein Splitterchen der reinen Verbindung hineinwirft. Ähnlich verhält sich seine Lösung in Schwefelkohlenstoff-Ligroin-Gemisch. Auch Wasserzusatz fällt die Oxybase aus alkoholischer Lösung krystallinisch, aber immer erst dann, wenn bereits ein reines Präparat vorlag.

Infolge seiner deutlich ausgesprochenen Basizität ist das Benzyl-äthyl-*m*-amidophenol in Mineralsäuren löslich, desgleichen in Essig- und Oxalsäure. Während aber sein salzsaures Salz, wie ja aus dem Vorhergehenden ersichtlich ist, ein vorzügliches Krystallisationsvermögen besitzt, konnten wir ein krystallisiertes Sulfat, Nitrat, Pikrat und Oxalat nicht erhalten.

Kocht man eine wäßrige Lösung der Verbindung mit einigen Tropfen Eisenchlorid, so wird sie dunkelrotbraun.

In Ätzalkalien und in Ammoniak, aber nicht in Soda, ist das Amidophenol löslich. Aus diesen Lösungen wird es durch Einleiten von genügend Kohlendioxyd wieder krystallinisch abgeschieden. Man kann das Natriumphenolat in schönen, weißen Blättchen erhalten, die sich jedoch beim Aufbewahren bald unter Schwarzfärbung und Verharzung zersetzen.

Erwärmt man eine ammoniakalische Silberlösung mit Benzyl-äthyl-*m*-amidophenol, so wird sie unter Bildung eines Silberspiegels reduziert, während unter entsprechenden Bedingungen Fehlingsche Lösung unverändert bleibt.

Benzyl-äthyl-*m*-amidophenol-Hydrochlorid. Löst man das gereinigte Amidophenol in der 15-fachen Menge Wasser, dem 4 Teile konzentrierte Salzsäure beigemischt worden waren, in der Siedehitze auf und filtriert, wenn nötig, die saure Flüssigkeit, so scheiden sich während des Erkalteus gut ausgebildete, derbe, zu Rosetten angeordnete Krystalle des salzsauren Salzes der Verbindung aus. Sie lösen sich unter partieller Dissoziation ziemlich leicht in Wasser, in Alkohol und Eisessig, nicht dagegen in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

Der Schmelzpunkt des Hydrochlorids liegt bei 91°. Es hat einen äußerst bitteren Geschmack und färbt sich beim längeren Aufbewahren blaßrosa. Für die Analyse wurde die reinste Verbindung nochmals aus 10-prozentiger Salzsäure umkrystallisiert. Es ergab sich, wie aus den gefundenen Zahlenwerten

hervorging, daß das Salz mit einem Molekül Wasser krystallisiert. Das letztere läßt sich direkt nicht bestimmen, da sich beim Erwärmen gleichzeitig Salzsäure abspaltet. Bleibt das trockene Hydrochlorid einige Zeit im evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure liegen, so erblindet das anfangs klare, durchsichtige Präparat an der Oberfläche durch »Verwitterung«.

0.1632 g Sbst.: 0.0847 g AgCl (aus wäßriger Lösung gefällt). — 0.2486 g Sbst.: 0.1261 g AgCl (aus wäßriger Lösung gefällt). — 0.2425 g Sbst.: 0.1209 g AgCl (im Bombenrohr erhitzt). — 0.2221 g Sbst.: 0.5250 g CO₂, 0.1388 g H₂O. — 0.1294 g Sbst.: 0.3055 g CO₂, 0.0831 g H₂O. — 0.2249 g Sbst.: 0.5294 g CO₂, 0.1443 g H₂O. — 0.1270 g Sbst.: 6.3 ccm N (22.5°, 735 mm).

C₁₅H₁₇ON.HCl + H₂O.

Ber. Cl 12.61, C 63.95, H 7.1, N 5.0.
Gef. » 12.80, 12.5, 12.3, » 64.47, 64.39, 64.19, » 7.0, 7.18, 7.18, » 5.4.

Das Natriumsalz des Benzyl-äthyl-*m*-amidophenols bildet sich leicht, wenn man das reine Amidophenol mit kalter, 10-prozentiger Ätznatronlösung schüttelt. In kürzester Zeit ist die Umsetzung vollendet, denn alsbald erstarrt das Ganze zu einem dicken Brei farbloser Krystallblättchen mit Seidenglanz. Ist dagegen die Lösung nur 5-prozentig, so krystallisiert das Phenolat nicht aus. Da sich das Salz außerordentlich leicht hydrolytisch spaltet, so läßt es sich durch Umlösen nicht weiter reinigen. Es wurde gründlichst abgesaugt, dann auf Tonteller gestrichen und nun im evakuierten Exsiccator über Calciumchlorid getrocknet. Trotz aller Vorsicht ließ es sich aber doch nicht vermeiden, daß das Phenolat sich während des Trocknens immer dunkler färbte und sogar in geringen Mengen verharzte. Deshalb ist es nicht verwunderlich, daß die Analyse keine genauen Zahlenwerte für die Formel C₁₅H₁₆ONNa + 2H₂O ergab.

0.6069 g Sbst.: 0.1314 g Na₂SO₄. — 0.4973 g Sbst.: 0.1247 g Na₂SO₄. — 0.2872 g Sbst.: 0.0707 g NaSO₄. — 0.5398 g Sbst.: 0.1200 g Na₂SO₄. — 0.5318 g Sbst.: 0.1226 g NaSO₄.

Die Formel C₁₅H₁₆ONNa (ohne Krystallwasser) verlangt 9.23 % Na.

» » » (mit 1 Mol. ») » 8.61 » » .
» » » (mit 2 » ») » 8.07 » » .

Gef. Na 7.02, 8.13, 7.98, 7.21, 7.47.

Bestimmung des Krystallwassers. 1.3859 g Sbst. wurden unter Durchleiten eines langsamen, sorgfältig getrockneten Wasserstoffstroms bei einer Temperatur von 60° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, was allerdings mehrere Tage in Anspruch nahm. Gefundener Wasserverlust: 0.1855 g H₂O.

C₁₅H₁₆ONNa + 2H₂O. Ber. H₂O 12.63. Gef. H₂O 13.39.

In reinem, kaum gefärbtem Zustande schmilzt das Phenolat bei 120°. Es ist leicht löslich in Alkohol; durch Behandlung mit Wasser wird es zum Teil hydrolytisch gespalten.

Platinchlorwasserstoffsäures Benzyl-äthyl-*m*-amidophenol.

Der reduzierenden Eigenschaften der Oxybase wegen war es schwer, das Salz in etwas größerer Menge darzustellen, und ein Rohprodukt durch Um-

krystallisieren zu reinigen, gelang unter keinen Umständen, da unter Abscheidung von Platin sofort Zersetzung eintrat, wenn man es mit Lösungsmitteln erwärmte. Seine Herstellung in analysenreinem Zustande gelang indessen nach vielen Fehlversuchen auf folgende Weise:

2 g Benzyl-äthyl-*m*-amidophenol wurden unter Zusatz von 5.6 g 11.5-prozentiger Salzsäure (2 Mol.) in 120 ccm heißen Wassers gelöst. Die filtrierte Lösung wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt, 140 ccm Alkohol hinzugefügt und versetzt mit einer gleichfalls filtrierten Lösung von 2 g Platinchlorid (10 % Überschuß) in 30 g Wasser. Läßt man das gut durchgeschüttelte Gemisch über Nacht stehen, so scheiden sich über Nacht schöne goldgelbe Krystalle vom Schmelz- und Zersetzungspunkt 186° ab, über welchen sich jedoch eine geringe flockige Trübung befand. Diese Verunreinigung, welche spezifisch leichter ist als jene, wird durch Schütteln aufgeschwemmt und nun die Flüssigkeit vom Salz abgossen. Man filtriert sie und wäscht mit ihr, unter Wiederholung der Operation, die Krystalle so oft, bis sie vollkommen rein sind. Dann wird das Salz abgenutscht und mit möglichst wenig eiskaltem Wasser gewaschen. Man trocknet es im Exsiccator.

Das platinchlorwasserstoffsäure Benzyl-äthyl-*m*-amidophenol krystallisiert mit zwei Molekülen Wasser, die es beim Erhitzen auf 110—120° verliert. Dabei geht die goldgelbe Farbe der Krystalle ohne Formveränderung in ein ganz helles, aber stumpfes Strohgelb über.

0.1832 g Sbst.: 0.0394 g Pt. — 0.5591 g Sbst.: 0.1200 g Pt. — 0.352 g Sbst.: 0.0755 g Pt.

(C₁₅H₁₇ON)₂H₂PtCl₆ + 2H₂O. Ber. Pt 21.65. Gef. Pt 21.5, 21.46, 21.45.

Krystallwasserbestimmung: 0.1171 g Sbst. verloren bei 110—120° 0.0048 g H₂O.

Ber. für obige Formel H₂O 4.00. Gef. H₂O 4.09.

Oxydation des Benzyl-äthyl-*m*-amidophenols.

10 g Benzyl-äthyl-*m*-amidophenol wurden in einer warmen Mischung von 250 ccm 10-prozentiger Natronlauge und 300 ccm Wasser gelöst. Läßt man nun zur alkalischen Flüssigkeit bei gleichbleibender Temperatur und unter tüchtigem Turbinieren langsam 5-prozentige Kaliumpermanganatlösung zutropfen, so erfolgt sofortige Entfärbung. Gegen Ende der Operation wurde die Lösung smaragdgrün. Als diese Farbe nicht mehr verschwand, wurde die Oxydation unterbrochen. Es wären 980 ccm der Permanganatlösung verbraucht.

Die vom ausgeschiedenen Mangansuperoxyd befreite Lösung ist gelb gefärbt. Sie wurde dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Der mit calciniertem Glaubersalz getrocknete Extrakt hinterläßt nach dem Verjagen des Äthers in so geringer Menge ein nach Carbylamin riechendes Öl, daß seine nähere Untersuchung ausgeschlossen war.

Nun wurde die alkalische Reaktionsflüssigkeit abgesättigt, überschüssige Salzsäure hinzugefügt, um neutral reagierende Salze organ-

nischer Säuren zu zerlegen und endlich wiederum mehrere Male mit Äther extrahiert. Die mit Chlorcalcium getrocknete, gelb gefärbte, ätherische Solution hinterläßt nach dem Verdampfen des Extrahenten durch etwas harzige Beimischung braungefärbte Krystalle, die sich nach der üblichen Reinigung als Benzoesäure charakterisierten. Weitere Oxydationsprodukte wurden nicht isoliert.

Benzyl-äthyl-*m*-amidophenoläthyläther,
(C₆H₅.CH₂)(C₂H₅)N.C₆H₄.O.C₂H₅.

10 g Benzyl-äthyl-*m*-amidophenol und 7.5 g Jodäthyl (10 % Überschuß) wurden in 5 g absolutem Alkohol gelöst und zusammen mit fein verriebenem Ätznatron 2½ Stunden am Rückflußkühler zum gelinden Sieden erhitzt. Nach kurzer Zeit hatte die Reaktionsflüssigkeit grüne Farbe angenommen, während sich nach und nach Jodnatrium ausschied. Nach dem Erkalten des Ganzen war der Geruch nach Äthyljodid fast vollständig verschwunden. Nach einigen Stunden übergießt man das dickflüssige Produkt mit Wasser, gibt Thiosulfatlösung hinzu, schüttelt das Gemisch mit Äther aus und trocknet den Extrakt mit wasserfreiem Glaubersalz. Nachdem dann die Hauptmenge des Äthers verjagt worden war, wurde der Rückstand in ein Fraktionierkölbchen gebracht und dieses zur gänzlichen Entfernung der niedrig siedenden Produkte 1 Stunde lang im Ölbad auf 120° erhitzt. Zur Reinigung wird der Rückstand der Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen. Nach Übertreiben eines geringen Vorlaufes destilliert der Benzyl-äthyl-*m*-phenoläthyläther bei 250° und 31 mm Druck ganz konstant. Ausbeute 7 g. Das Präparat stellt eine honiggelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, die sich leicht mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mischt. Auch in Säuren löst sich der Äther, während er naturgemäß in kalten und warmen verdünnten Alkalilauge unlöslich ist. Beim längerem Stehenlassen an Luft und Licht färbt er sich dunkel.

0.2273 g Sbst.: 0.6651 g CO₂, 0.1691 g H₂O. — 0.1849 g Sbst.: 9.4 ccm N (19.2°, 730 mm).

C₁₇H₂₁ON. Ber. C 80.00, H 8.23, N 5.49.
Gef. » 79.80, » 8.32, » 5.60.

Basische Cumarine.

4-Methyl-7-[benzyl-äthyl-amido]-cumarin.

14 g des Benzyl-äthyl-*m*-amidophenols wurden zusammen mit 8 g Acetessigeste, 16 g absolutem Alkohol und 4 g frisch geschmolzenem Chlorzink auf kleiner Flamme acht Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das dunkel gefärbte Reaktionsprodukt trugen wir unter Rühren in 500 ccm Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt worden war, ein. Dabei scheidet sich das Kondensations-Rohprodukt als schmierig-ölige Masse ab, die zunächst häufig mit Wasser gewaschen und mit dem Glasstabe durchgeknetet wird, bis sie eine festere Konsistenz ange-

nommen hat. Zu einem harten Kuchen wurde sie indessen selbst nach längerem Stehenlassen nicht. Da sich das Präparat ohne weiteres aus einem organischen Lösungsmittel nicht in die krystallinische Form umwandeln ließ, so wurde das Harz zunächst mit heißer, verdünnter Salzsäure behandelt, wodurch ein kleinerer Teil in Lösung ging, während die größere Menge als schmutzigrotes Pech zurückblieb. Die filtrierte Lösung gossen wir in Wasser, das durch hydrolytische Spaltung des Salzes milchig getrübt wird. Nach 24 Stunden hatte sich der Boden des Gefäßes mit einem wenig klebrigen, rötlich-grauen Überzug bedeckt, während auf der Oberfläche kleine Kryställchen schwammen. Nun wurde filtriert und der haftende Rückstand in heißem Alkohol gelöst. Diese Lösung wurde mit kaltem Wasser bis zur eben beginnenden Trübung versetzt und dann sich selbst überlassen. Ganz allmählich krystallisierten hübsche, rhombische Blättchen aus, die sich nun schon ziemlich leicht aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren ließen. Das reine Cumarin, dem ein Hauch von Farbe anhaftete, schmilzt bei 88°. Seine charakteristische Eigenschaft ist die wunderbare Fluorescenz in organischen Solvenzien, welche besonders in äußerst schwachen, alkoholischen Lösungen zutage tritt und auch bei leichtem Ansäuern nicht verschwindet.

4-Methyl-7-[benzyl-äthyl-amido]-cumarin löst sich nicht merklich in Wasser und verdünnten Ätzalkalien, dagegen in Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und, wie erwähnt, in Alkohol. Die Lösung in Essigsäure zeigt eine mehr grünliche Fluorescenz.

Derbere Krystalle unseres Cumarinabkömmlings, die man unter Umständen aus Äther erhalten kann, zeigen ein ganz hervorragendes Brechungsvermögen und reflektieren — besonders, wenn sie sich noch in ihrer Mutterlauge befinden — weißes Licht in allen Farben.

0.2003 g Sbst.: 0.5704 g CO₂, 0.1197 g H₂O. — 0.1904 g Sbst.: 8.4 ccm N (17.1°, 736.5 mm).

C₁₉H₁₉O₂N. Ber. C 77.81, H 6.48, N 4.78.

Gef. » 77.66, » 6.68, » 4.96.

3.4-Dimethyl-7-[benzyl-äthyl-amido]-cumarin.

20 g Benzyl-äthyl-*m*-amidophenol wurden in 60 g absoluten Alkohols gelöst und mit 16 g Methylacetessigeste (berechnet 12.8 g) und einer 45-prozentigen alkoholischen Chlorzinklösung 13 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Cumarinkondensation, wie man daraus ersieht, daß eine Spur der Reaktionsflüssigkeit, in Alkohol aufgenommen, der Lösung deutlich blaue Fluorescenz erteilt.

Nach Beendigung des Kupplungsprozesses wurde die noch ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit in 1½ l angesäuerten Wassers filtriert. Aus der zunächst milchigen Trübung scheidet sich im Laufe von 24 Stunden ein schmutzigbraunes Harz ab, das auch trotz häufigen Waschens und wochenlangen Stehenlassens nicht erstarrte.

Zur Reinigung kocht man es mit konzentrierter Salzsäure aus und filtriert die heiße Lösung, der viel Harz beigemischt ist, in 2 l Wasser; dabei fällt das Cumarin in milchigtrüber Form aus, die sich über Nacht zu einigen Krystallen, zur weitaus größeren Menge aber zu einer zähen, halbkristallinischen, dem Boden anhaftenden Masse verdichtet.

Ihre alkoholische Lösung ergibt, am besten nach Einimpfung, Krystalle, die meist noch stark gefärbt sind, sich indessen mit Hilfe von Tierkohle reinigen lassen. Die Ausbeute ist sehr gering.

3.4-Dimethyl-7-[benzyl-äthyl-amido]-cumarin schmilzt bei 116.5°. Es ist unlöslich in Wasser und verdünnter Alkalilauge, löslich aber in allen gebräuchlichen organischen Solvenzien und in Schwefelkohlenstoff. Seine sehr schwachen Lösungen zeichnen sich, wie beim vorher beschriebenen Präparat, durch prachtvoll blaue Fluorescenz aus.

0.1321 g Sbst.: 0.3767 g CO₂, 0.0803 g H₂O. — 0.2217 g Sbst.: 9.3 ccm N (16°, 733.5 mm).

C₂₀H₂₁O₂N. Ber. C 78.17, H 6.84, N 4.56.

Gef. » 77.78, » 6.80, » 4.71.

Kondensation von Benzyl-äthyl-*m*-amido-phenol mit Aceton-dicarbonsäureester.

20 g Benzyl-äthyl-*m*-amidophenol wurden mit 18 g Acetondicarbonsäureester und 60 g einer 45-prozentigen alkoholischen Chlorzinklösung 8 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht und die dickliche, tiefdunkel gefärbte Reaktionsmasse in 1 l Wasser filtriert. Über Nacht hatte sich die entstandene milchige Masse zu einem Harz verdichtet, das durch keine Kunst in die kristallinische Form umzuwandeln war, trotzdem die blaue Fluorescenz seiner verdünnten, alkoholischen Lösungen mit Sicherheit das Vorhandensein eines basischen Cumarinderivates anzeigte.

Es wurde deshalb versucht, das 4-Essigester-7-[benzyl-äthyl-amido]-cumarin, welches sich der Theorie nach gebildet haben sollte, durch Verseifung in die 7-[Benzyl-äthyl-amido]-cumarin-4-essigsäure überzuführen.

Zu dem Zwecke wurde das harzige Rohprodukt mit 60 ccm einer 10-prozentigen Kalilauge ½ Std. ausgekocht, doch ging nur ein Teil

davon in Lösung. Er wurde von dem am Boden haftenden, zähen, schmutzigbraunen Rückstand abgegossen. Aus der alkalischen Lösung konnte nur ein Harz isoliert werden, das hartnäckig allen Krystalliserversuchen widerstand. Wir nahmen deshalb von seiner weiteren Untersuchung Abstand.

Der »schmutzigbraune Rückstand« wurde nach häufigem Auswaschen in Äther aufgenommen und die Lösung durch entwässertes Natriumsulfat getrocknet. Beim langsamen Verdunstenlassen des Extrahenten krystallisierten prächtige, stark lichtbrechende, derbe Krystalle aus vom Schmp. 88°. Sie erwiesen sich als das 4-Methyl-7-[benzyl-äthyl-amido]-cumarin.

0.2123 g Sbst.: 0.6077 g CO₂, 0.1214 g H₂O — 0.3211 g Sbst.: 14.9 ccm N (18°, 728 mm).

C₁₉H₁₉O₂N. Ber. C 77.81, H 6.48, N 4.78.

Gef. » 77.74, » 6.37, » 5.12.

Bei einem zweiten Versuche mit gleichen Mengen des reinen Aminophenols wurde das durch Einfiltrieren der Reaktionsflüssigkeit in Wasser primär ausgeschiedene Harz in Äther aufgenommen, die Solution getrocknet, das Lösungsmittel verjagt und der Rückstand im Vakuum bei 32 mm Druck destilliert. Dabei spaltete sich zuerst Kohlendioxyd ab, und dann erst ging bei einer Temperatur von 285° ein honiggelbes, klares, dickliches Öl über. Es wurde in Äther aufgenommen. Aus dieser Lösung setzten sich langsam Krystalle ab, welche, nach üblichen Methoden gereinigt und aus Alkohol umkrystallisiert, bei 88° schmolzen. Also auch so hatte sich 4-Methyl-7-[benzyl-äthylamido]-cumarin gebildet.

0.102 g Sbst.: 0.2916 g CO₂, 0.0612 g H₂O. — 0.1559 g Sbst.: 6.7 ccm N (16.4°, 743 mm).

C₁₉H₁₉O₂N. Ber. C 77.81, H 6.48, N 4.78.

Gef. » 77.78, » 6.71, » 4.89.

Aus der ätherischen Mutterlauge ergaben sich beim Einengen und durch fraktionierte Krystallisation in äußerst geringer Menge anders gebildete Krystalle, die aus wenig Alkohol umkrystallisiert wurden. Sie waren gelblich, zu Büscheln angeordnet, schmolzen bei 150.5°, lösten sich in Alkohol mit prächtig blauer Fluorescenz, unterschieden sich aber von den hier beschriebenen basischen Cumarinen dadurch, daß jene beim Ansäuern nach grün umschlug. Die Substanzmenge langte zur weiteren Untersuchung, namentlich zur Elementaranalyse, nicht aus.