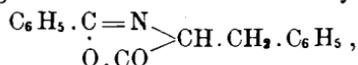


Zur Darstellung des Lactimons des Benzoyl-phenyl-alanins,



wird Benzylhippursäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid kurze Zeit auf dem Dampfbade erwärmt; dann wird Essigsäure und ihr Anhydrid bei 15 mm und 60° abdestilliert und der Rückstand (zäher, hellgelber Sirup) beim Beginn der Krystallbildung mit dem Glasstab kräftig umgerührt. Weiße oder schwach gelbliche, steinharte Masse, die aus ätherischer Lösung durch Ligroin gefällt wird (feine Nadelbüschel); Schmp. 71°.

0.2907 g Sbst.: 0.8132 g CO<sub>2</sub>, 0.1385 g H<sub>2</sub>O. — 0.1655 g Sbst.: 8.2 ccm N (20.5°, 755.6 mm). — 0.5865 g Sbst.: 23.30 ccm 0.1-n. NaOH. — 0.5036 g Sbst.: 20.26 ccm 0.1-n. NaOH. — 0.5107 g Sbst.: 20.49 ccm 0.1-n. NaOH.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 76.46, H 5.22, N 5.59.

Gef. » 76.29. » 5.33, » 5.59.

Mol.-Gew. Ber. 251.1. Gef. 251.7, 248.6, 249.2.

Das Lactimon regeneriert mit warmem Wasser leicht Benzoyl-phenylalanin (Benzylhippursäure); mit Alkohol liefert es den Ester (Schmp. 90°), mit Ammoniak das Amid (Schmp. 196°), mit Anilin das Anilid (Schmp. 233°), mit Chlorwasserstoff das (nicht ganz reine) Chlorid der Benzylhippursäure (Schmp. 150—165° unter Zersetzung), mit Glykokoll in alkalischer Wasser-Aceton-Lösung Benzoyl-phenylalanin-glykokoll, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.NH.CH(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>).CO.NH.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H (Schmp. 230—240° unter Zersetzung).

### 371. Theodor Posner: Über die Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf Cumarin.

(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 22. Juni 1909.)

Vor kurzem haben die HHrn. L. Francesconi und G. Cusmano<sup>1)</sup> eine Mitteilung über die Einwirkung des freien Hydroxylamins auf Cumarin veröffentlicht und in ihr die Bitte ausgesprochen, ihnen dies Arbeitsgebiet zu überlassen. Leider kann ich dieser Bitte nicht entsprechen, da ich eine Experimentaluntersuchung über die Einwirkung von Hydroxylamin auf kernsubstituierte Zimtsäuren und

<sup>1)</sup> Gazz. chim. Ital. 39, I, 189; Chem. Zentralbl. 1909, I, 1328.

deren Derivate nahezu abgeschlossen habe, in der auch die *o-Oxyzimtsäure*, sowie ihr Lacton, das *Cumarin*, und ihre anderen ester- und ätherartigen Derivate ausführlich behandelt sind und zwar gerade mit dem von Francesconi und Cusmano ebenfalls angestrebten Ziel, Aufklärung über die Isomerie der Cumarsäuren zu gewinnen. Da ich bereits seit einigen Jahren fortlaufend Arbeiten über die Einwirkung von Hydroxylamin auf die Zimtsäure selbst und die substituierten Zimtsäuren sowie deren Ester<sup>1)</sup> veröffentlicht habe, glaubte ich vielmehr hoffen zu dürfen, daß die Herrn Fachgenossen mir dies Gebiet überlassen würden, und muß bezüglich der Bearbeitung des Cumarins und verwandter Lactone, die ich schon vor etwa vier Jahren begonnen habe, meine Priorität hervorheben.

Ich möchte auch heute nochmals die Fachgenossen bitten, mir das genannte Gebiet — die Einwirkung von Hydroxylamin und verwandten Basen auf ungesättigte Säuren und deren Abkömmlinge — noch einige Zeit zu überlassen, und erwähnen, daß ich augenblicklich gerade damit beschäftigt bin, außer den substituierten Zimtsäuren und deren Derivaten, andere ungesättigte Säuren mit verschiedener Stellung der Doppelbindung und insbesondere solche mit mehreren Doppelbindungen zu untersuchen.

Wenn ich heute von meinem noch nicht abgeschlossenen Material einiges veröffentliche, geschieht dies nicht nur, um meine Priorität auf diesem Gebiete zu wahren, sondern auch deshalb, weil den HHrn. Francesconi und Cusmano ein grundlegender experimenteller Irrtum untergelaufen ist, den ich kurz richtig stellen möchte. Wie ich gleich zeigen werde, existiert nämlich die von den genannten Autoren als *Dihydroxylamin-cumarin* bezeichnete Verbindung  $C_5H_{12}O_4N_2$  nicht sondern ist ein Gemisch. Hieraus ergeben sich aber für den Verlauf der Einwirkung des Hydroxylamins auf das Cumarin sowie für die Konstitution der entstehenden Verbindungen Gesichtspunkte, die mit den Anschauungen der genannten Autoren in Widerspruch stehen.

Die Einwirkung von Hydroxylamin auf Cumarin ist schon früher untersucht worden; merkwürdigerweise ohne daß dabei etwas herausgekommen ist. So teilten Spiegler<sup>2)</sup> und Tiemann<sup>3)</sup> mit, daß Cumarin nicht mit Hydroxylamin reagiere, und Lach<sup>4)</sup> hat verschiedene Lactone und ungesättigte Säuren untersucht ohne stickstoffhaltigen Verbindungen zu erhalten, wie auch schon früher Naegeli

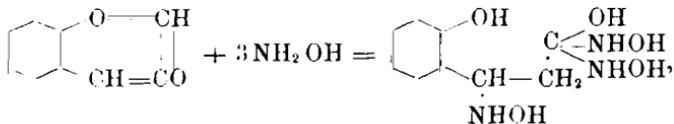
<sup>1)</sup> Diese Berichte **36**, 4305 [1903]; **38**, 2316, 2719 [1905]; **39**, 3515, 3705 [1906]; **40**, 218 [1907].

<sup>2)</sup> Monatsh. f. Chem. **5**, 201 [1884].

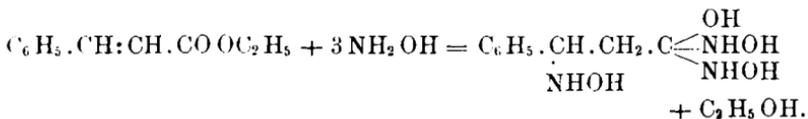
<sup>3)</sup> Diese Berichte **19**, 1663 [1886]. <sup>4)</sup> Diese Berichte **16**, 1782 [1883].

angegeben hatte, daß Doppelbindungen des Kohlenstoffs Hydroxylamin nicht anzulagern vermöchten<sup>1)</sup>.

In Wirklichkeit reagiert Cumarin in alkoholischer Lösung schon in der Kälte außerordentlich glatt mit Hydroxylamin, indem es drei Moleküle Hydroxylamin (nicht zwei Moleküle, wie Francesconi und Cusmano angeben) addiert. Dies Resultat war nach den Ergebnissen meiner Untersuchungen über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Zimtsäureester mit ziemlicher Bestimmtheit vorauszusehen, und die entstehende Verbindung ist als  $\beta$ -Hydroxylamino-hydro-o-cumarsäure-hydroxamoximhydrat anzusehen. Wenn Cumarin drei Moleküle Hydroxylamin addiert, ohne daß eine Wasserabspaltung eintritt, so kann dies nur unter Aufspaltung des Lactonringes geschehen,

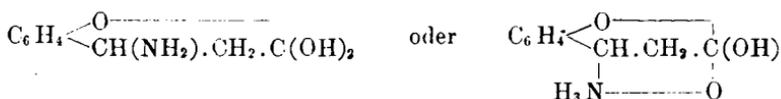


indem ein Molekül an die Kohlenstoffdoppelbindung, das zweite an die Carbonylgruppe angelagert wird, das dritte aber zur Aufspaltung des Lactonringes dient. Die Reaktion selbst und das Verhalten der entstehenden Verbindung zeigten die vollkommenste Analogie mit den Ergebnissen beim Zimtsäureester:



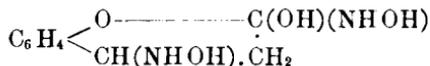
Die wichtigste Eigenschaft der neuen aus dem Cumarin erhaltenen Verbindung ist die, daß sie beim Erwärmen mit Lösungsmitteln außerordentlich leicht die an der Carboxylgruppe haftenden Hydroxylaminreste abspaltet, die dann ihrerseits auf die in  $\beta$ -Stellung stehende NHOH-Gruppe reduzierend einwirken und zur Bildung von  $\beta$ -Amino-hydro-o-cumarsäure führen, genau ebenso, wie das  $\beta$ -Hydroxylamino-hydrozimtsäure-hydroxamoximhydrat bei gleicher Behandlung  $\beta$ -Amino-hydrozimtsäure liefert.

Die  $\beta$ -Amino-hydro-o-cumarsäure haben Francesconi und Cusmano auch erhalten und als *Aminocumarinsäure* bezeichnet. Sie nehmen für sie die ringförmigen Formeln

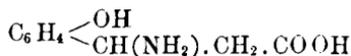


<sup>1)</sup> Diese Berichte **16**, 495 [1883].

an, indem sie für das vermeintliche *Dihydroxylaminocumarin* die Formel,



zugrunde legen. Da nun das Dihydroxylaminocumarin gar nicht existiert, vielmehr bei der Einwirkung des Hydroxylamins auf Cumarin drei Moleküle addiert werden, also der Lactonring schon hierbei aufgesprengt sein muß, so wird man auch für die Aminosäure die offene Formel

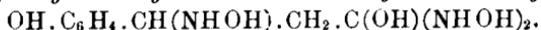


annehmen. Hierfür spricht außerdem noch, abgesehen von der sonstigen Unwahrscheinlichkeit der Formeln von Francesconi und Cusimano, die vollkommene Analogie der neuen Verbindung mit der Aminohydrozimsäure und die Tatsache, daß dieselbe Aminosäure auch aus freier *o*-Cumarsäure und Acetcumarsäure mit Hydroxylamin entsteht. Daß der einmal geöffnete Lactonring sich unter den vorliegenden Bedingungen wieder schließt, ist deshalb unwahrscheinlich, weil auch die *Melilotsäure* (*Hydro-o-cumarsäure*) unter diesen Bedingungen kein Anhydrid liefert. Den exakten Beweis für die von mir angenommene Formel werde ich in meiner späteren ausführlichen Veröffentlichung erbringen. Übrigens ist die Aminosäure sowie ihr Benzoylderivat leicht löslich in Soda, besitzt also offenbar eine Carboxylgruppe, was die beiden italienischen Chemiker wohl übersehen haben, da sie bei der Hydroxylaminverbindung gerade die Unlöslichkeit in Soda als Beweis für die ringförmige Struktur anführen.

Die Tatsache, daß der Lactonring des Cumarins durch Hydroxylamin schon in der Kälte so leicht geöffnet wird, spricht zugunsten der Annahme, daß auch beim Lösen des Cumarins in Laugen diese Aufspaltung vor sich geht, und daß demgemäß den Salzen der Cumarsäure nicht eine ringförmige Struktur zukommt, sondern daß Cumarsäure und Cumarsäure *cis-trans*-Isomere der *o*-Oxyzimsäure sind, was ja auch aus anderen Gründen jetzt allgemein angenommen ist.

#### Experimenteller Teil.

##### *β*-Hydroxylamino-hydro-*o*-cumarsäure-hydroxamozimhydrat.



Löst man 28 g Hydroxylaminchlorhydrat in 160 ccm siedenden Methylalkohols und 9.2 g Natrium in 100 ccm Methylalkohol, vermischt noch warm, kühlt möglichst tief ab und saugt von dem ausgeschiedenen Kochsalz scharf ab, so erhält man eine Hydroxylaminlösung, in der

sich 20 g Cumarin in der Kälte beim Schütteln klar auflösen. Diese Lösung, die auf ein Mol. Cumarin 3 Mol.  $\text{NH}_2\text{OH}$  enthält, scheidet beim Stehen im Eisschrank manchmal schon nach einigen Stunden, manchmal erst nach 2—3 Tagen einen reichlichen schneeweißen Niederschlag ab, dessen Menge etwa 22 g beträgt und der nur Spuren von Kochsalz enthält. Völlig aschenfrei erhält man diese Verbindung unter ziemlich großen Verlusten durch Auswaschen mit kaltem Wasser oder besser, indem man 7 g Cumarin in 50 ccm Methylalkohol löst und mit einer Lösung von 5 g destilliertem freiem Hydroxylamin<sup>1)</sup> versetzt stehen läßt. Die so erhaltene Verbindung zersetzt sich bei  $123^\circ$  und hat die Zusammensetzung  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_3$ , ist also aus Cumarin durch Addition von drei Molekülen Hydroxylamin entstanden. Daß hier eine wirklich konstant zusammengesetzte chemische Verbindung vorliegt, zeigen die verschiedenen Stickstoffbestimmungen. Die Analysesubstanz war dargestellt zu I und II: mit destilliertem Hydroxylamin, zu III: mit gewöhnlicher Hydroxylaminlösung, zu IV: durch Auswaschen vom III mit kaltem Wasser unter Verlust etwa der halben Substanzmenge, zu V: unter Anwendung einer nur zwei Molekülen entsprechenden Hydroxylaminmenge.

I. 0.1550 g Sbst.: 0.2533 g  $\text{CO}_2$ , 0.0856 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — II. 0.2294 g Sbst.: 34.8 ccm N ( $21^\circ$ , 753 mm). — III. 0.1859 g Sbst.: 27.8 ccm N ( $21^\circ$ , 752 mm). — IV. 0.2383 g Sbst.: 36.2 ccm N ( $21^\circ$ , 753 mm). — V. 0.1502 g Sbst.: 22.5 ccm N ( $17^\circ$ , 752 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_3$ . Ber. C 44.1, H 6.1, N 17.1.

Gef. I. » 44.6, » 6.2, II. » 17.1, III. 17.2, IV. 17.1, V. 17.2.

Das so erhaltene Hydroxamoximhydrat ist nicht sehr beständig. Schon in der Kälte und im Exsiccator zersetzt es sich, namentlich am Licht allmählich unter Rotfärbung. Es gelingt nicht, die Substanz ohne Zersetzung umzukristallisieren und zwar scheint kochsalzhaltige Substanz (s. oben) noch bedeutend zersetzlicher zu sein, als die mit destilliertem Hydroxylamin dargestellte. Beim Erwärmen mit Alkohol beginnt schon unterhalb der Siedetemperatur des Alkohols sehr schnell die weiter unten geschilderte Verwandlung des Hydroxamoximhydrats in  $\beta$ -Amino-hydro-*o*-cumarsäure. Die durch Umkristallisieren aus Alkohol erhaltenen Präparate sind daher stets wechselnde Gemische dieser beiden Verbindungen und ihre Zusammensetzung ist vollkommen von der Art des Umkristallisierens abhängig, wie die folgenden Stickstoffbestimmungen zeigen. Die hier verwendeten Analysesubstanzen sind durch Lösen in heißem, aber nicht siedendem Alkohol und sofortiges Wiederabkühlen der erhaltenen

<sup>1)</sup> Uhlenhuth, Ann. d. Chem. **311**, 117 [1900].

klaren Lösung erhalten und zwar war die Substanz zu VI mit destilliertem Hydroxylamin, die zu VII und VIII mit gewöhnlichem Hydroxylamin dargestellt worden. Der Zersetzungspunkt dieser Gemische liegt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 119—130°, doch tritt völliges Schmelzen erst bei 199—200° ein.

VI. 0.2083 g Sbst.: 29.3 ccm N (16°, 765 mm) — VII. 0.2528 g Sbst.: 32.3 ccm N (21°, 758 mm). — VIII. 0.2530 g Sbst.: 26.5 ccm N (21°, 758 mm).

$C_9H_{15}O_3N_3$ . Ber. N 17.1.

$C_9H_{11}O_3N$ . » » 7.7.

Gef. » VI. 16.5, VII. 14.5, VIII. 11.6.

Dies Verhalten des Hydroxamoximhydrats erklärt den Irrtum Francesconis und Cusmanos. Diese beiden Forscher, deren Darstellungsvorschrift im übrigen der meinigen völlig entspricht, haben bei ihren Versuchen, die Analysesubstanz durch Umkrystallisieren zu reinigen, zufällig ein Produkt erhalten, das annähernd zur Hälfte aus Hydroxamoximhydrat und zur Hälfte aus Aminohydrocumarsäure bestand und die von ihnen gefundenen Analysenwerte ergab, aus denen sie für ihren Körper die Zusammensetzung eines Dihydroxylaminocumarins folgerten.

$C_9H_{15}O_3N_3$ . Ber. C 44.1, H 6.1, N 17.1.

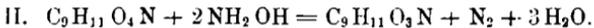
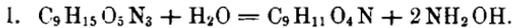
$C_9H_{11}O_3N$ . » » 59.7, » 6.1, » 7.7.

50-prozentiges Gemisch. » » 51.9, » 6.1, » 12.4.

Francesconi und Cusmano. Gef. » 50.8, 51.2, » 5.8, 6.4, » 13.2.

Das  $\beta$ -Hydroxylamino-hydro-o-cumarsäure-hydroxamoximhydrat, als welches demnach die aus Cumarin und Hydroxylamin entstehende Substanz zweifellos zu bezeichnen ist, bildet ein schneeweißes, fein krystallinisches Pulver, das sich bei schnellem Erhitzen bei 123° zersetzt. Es ist ziemlich leicht löslich in Wasser und in heißem Alkohol, wenig löslich in Äther und Benzol, leicht löslich in Säuren, Basen und, ebenso wie das früher (diese Berichte **40**, 224 [1907]) beschriebene Zimtsäurederivat, in Alkalicarbonat nicht merklich leichter löslich als in Wasser. Letzteres Verhalten, das nach Francesconi und Cusmano für die ringförmige Struktur der Verbindung sprechen soll, bestätigt in Wirklichkeit ihre Analogie mit dem Zimtsäurederivat. Wie dieses reduziert sie Fehlingsche Lösung und ammoniakalisches Silbernitrat schon in der Kälte. Beim Erhitzen mit Alkohol oder Wasser liefert das Hydroxamoximhydrat die weiter unten beschriebene Aminohydrocumarsäure neben Cumarin, genau wie das Zimtsäurederivat Aminohydrozimtsäure neben Zimtsäure liefert, und beim Erhitzen mit Salzsäure gibt das Hydroxamoximhydrat Cumarin zurück. Da das von Francesconi und Cusmano angenommene Dihydroxylaminocumarin nicht existiert, sind auch die von diesen Autoren ange-

gebenen Umsetzungsgleichungen (l. c. S. 196) unrichtig. Nach der Analogie mit dem Zimtsäurederivat ist mit Bestimmtheit anzunehmen, daß die Umsetzung des Hydroxamoximhydrats folgendermaßen verläuft. Zunächst werden die beiden an der Carboxylgruppe stehenden Hydroxylaminreste abgespalten unter Bildung von  $\beta$ -Hydroxylamino-*o*-cumarsäure (I) und dann wird letztere zur Aminosäure reduziert (II).



Die bei der oben beschriebenen Darstellung des Hydroxamoximhydrats erhaltene Mutterlauge enthält noch beträchtliche Mengen dieser Substanz gelöst. Infolge ihrer Zersetzlichkeit läßt sich aber dieser Rest nur schlecht gewinnen. Wenn man aber die Mutterlauge am Rückflußkühler kocht, so beginnt nach einiger Zeit während des Siedens die Ausscheidung von  $\beta$ -Aminohydrocumarsäure, von der auf diese Weise noch beträchtliche Mengen in reinem Zustande gewonnen werden können.

Auch wenn man das reine Hydroxamoximhydrat mit der zehnfachen Menge reinen Äthyl- oder Methylalkohols übergießt und zum Sieden erhitzt, so erfolgt klare Lösung und nach einiger Zeit beginnt während des Siedens eine Abscheidung von  $\beta$ -Aminohydrocumarsäure und zwar bei Verwendung von Äthylalkohol nach etwa 10—12 Minuten, mit Methylalkohol nach etwa 30 Minuten. Trotzdem ist auch in Äthylalkohol die Umsetzung erst nach etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden vollendet. Man erhält auf diese Weise aus 1 g Hydroxamoximhydrat 0.36 g reiner auskristallisierter Aminosäure und beim Verdampfen ca. 0.3 g eines schmierigen Rückstandes, aus dem sich etwas Cumarin isolieren läßt.

*$\beta$ -Amino-hydro-*o*-cumarsäure.*  $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ ,

stellt man am besten dar, indem man 50 g Hydroxylaminchlorhydrat in 70 ccm heißen Wassers löst, zu einer Lösung von 16 g Natrium in 750 ccm Äthylalkohol hinzufügt und die nach dem Erkalten filtrierte Hydroxylaminlösung mit 29.2 g Cumarin ( $3\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{NH}_2\text{OH}$  auf 1 Mol. Cumarin) 3 Stunden lang kocht. (Die krystallinische Abscheidung beginnt nach etwa 1 Stunde.) Beim Erkalten krystallisieren ca. 20 g nahezu reiner Aminosäure aus, die am besten durch Lösen in heißem Wasser und Versetzen der heißen Lösung mit dem dreifachen Volumen Alkohol umkrystallisiert wird. Die Substanz bildet feine weiße Nadelchen und ist identisch mit der von Francesconi und Cusmano als *Aminocumarinsäure* bezeichneten, nur fand ich den Schmelzpunkt etwas höher ( $214^\circ$ ) als die genannten Autoren, die  $208^\circ$  angeben. Über die Konstitution dieser Verbindung ist schon in der Einleitung

das Nötige gesagt worden. Die Aminosäure ist schwer löslich in heißem Alkohol, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und sehr leicht löslich in verdünnten Säuren, Alkalien und Alkalicarbonaten.

0.2424 g Sbst.: 15.9 ccm N (16°, 765 mm).

$C_9H_{11}O_3N$ . Ber. N 7.7. Gef. N 7.7.

Dieselbe Aminosäure entsteht, wenn man 5 g *o*-Cumarsäure mit überschüssiger äthylalkoholischer Hydroxylaminlösung (aus 8 g destilliertem Hydroxylamin) kocht. Jedoch zeigt sich hier eine deutliche hindernde Wirkung der Hydroxylgruppe in *o*-Stellung, auf die ich in meiner ausführlichen Veröffentlichung noch eingehender zurückkommen werde. Während gewöhnliche Zimtsäure nach  $\frac{3}{4}$ -stündigem Kochen sogar mit der niedriger siedenden methyllalkoholischen Hydroxylaminlösung vollständig in  $\beta$ -Hydroxylaminohydrozimtsäure übergegangen ist (diese Berichte **39**, 3519 [1906]), kann man hier nach dieser Zeit noch die Hauptmenge der *o*-Cumarsäure unverändert wieder ausfällen. Die Isolierung einer Hydroxylaminohydrocumarsäure ist mir hier noch nicht gelungen. Setzt man aber das Kochen länger fort, so beginnt nach etwa 3 Stunden eine krystallinische Abscheidung, die sich als  $\beta$ -Aminohydro-*o*-cumarsäure vom Schmp. 214° erweist.

0.1815 g Sbst.: 12.7 ccm N (22°, 754 mm).

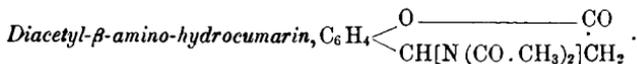
$C_9H_{11}O_3N$ . Ber. N 7.7. Gef. N 7.9.

Dieselbe Aminosäure entsteht auch aus *Acet-o-cumarsäure* beim Kochen mit alkoholischer Hydroxylaminlösung, indem hier die Acetylgruppe abgespaltet wird. Von Interesse ist, daß hier die eben erwähnte hindernde Wirkung der orthoständigen Hydroxylgruppe durch die Acetylierung wieder aufgehoben ist, denn wenn man 5 g *Acet-o-cumarsäure* mit 50 ccm Methyllalkohol und 7 g destilliertem Hydroxylamin  $\frac{3}{4}$  Stunden kocht und die Lösung eindampft, so erhält man einen Sirup, der offenbar ein Salz der entsprechenden Hydroxylaminosäure darstellt. Wenn man den Sirup in wenig Wasser löst und vorsichtig Salzsäure zusetzt, entsteht eine dicke ölige Fällung, die sich in überschüssiger Salzsäure glatt wieder auflöst, also wohl die Hydroxylaminosäure darstellt, während weder *Acet-o-cumarsäure* noch *o*-Cumarsäure ausfallen, welche beide in kaltem Wasser wenig löslich sind. Aus der Tatsache, daß hier im Gegensatz zur *o*-Cumarsäure eine normale Anlagerung von Hydroxylamin stattfindet, kann man entnehmen, daß diese Anlagerung die primäre Reaktion ist und daß die Abspaltung der Acetylgruppe erst später bei längerem Kochen stattfindet. Setzt man das Kochen weiter fort, so beginnt nach etwa 2 Stunden eine krystallinische Abscheidung während des Siedens. Diese erweist sich (nach 5-stündigem Kochen abfiltriert) als  $\beta$ -Aminohydro-*o*-cumarsäure vom Schmp. 214°.

0.2385 g Sbst.: 17.6 g N (24°, 755 mm).

$C_9H_{11}O_3N$ . Ber. N 7.7. Gef. N 8.2.

Die Identität der drei aus Cumarin, *o*-Cumarsäure und Acet-*o*-cumarsäure erhaltenen Produkte wurde auch durch die Schmelzpunkte der Substanzgemische bestätigt.

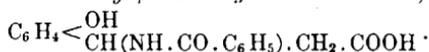


Kocht man 5 g Aminohydrocumarsäure mit 50 ccm Essigsäureanhydrid, verdampft auf dem Wasserbad dreimal unter jedesmaligem Zusatz von Alkohol und löst schließlich in wenig Alkohol, so erstarrt diese Lösung nach einigen Tagen zu einem Krystallbrei, während Francesconi und Cusmano angeben, daß sie nur ein sirupöses Acetylierungsprodukt erhalten hätten. Die abgeschiedenen Krystalle sind ziemlich leicht löslich in Alkohol, lassen sich aber aus 50-prozentigem Alkohol gut umkrystallisieren. Nach zweimaligem Umkrystallisieren erhält man derbe prismatische Krystalle vom Schmp. 116—117°. Sie sind unlöslich in kaltem Wasser, verdünnten Säuren und Alkalicarbonaten. Aus der Unlöslichkeit der Acetylverbindung in Alkalicarbonat folgt, daß beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Lactonbildung stattgefunden hat, wie dies zu erwarten war. Die Diacetylverbindung muß also obige Struktur besitzen.

0.1830 g Sbst.: 9.1 ccm N (18°, 746 mm).

$C_{13}H_{13}O_4N$ . Ber. N 5.6. Gef. N 5.6.

*Monobenzoyl-}\beta\text{-amino-hydro-}o\text{-cumarsäure,}*



Suspendiert man 2 g Aminohydrocumarsäure in 20 ccm Wasser und benzoyliert in der Kälte mit 10 g Benzoylchlorid und starker Natronlauge, überschichtet die entstandene Lösung mit 200 ccm Äther (zur Lösung der Benzoesäure) und säuert unter fortwährendem Umschütteln allmählich an, so scheidet sich aus der abgetrennten ätherischen Schicht bald ein farbloses krystallinisches Pulver ab, dessen Menge beim Reiben noch beträchtlich zunimmt, und das nach ca. 4 Stunden abgesaugt wird. Es ist leicht löslich in Alkohol und hat nach zweimaligem Umkrystallisieren aus 50-prozentigem Alkohol den Schmelzpunkt 168—169°.

0.1387 g Sbst.: 6.0 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{16}H_{15}O_4N$ . Ber. N 4.9. Gef. N 4.9.

Die Benzoylverbindung ist unlöslich in kaltem Wasser und in verdünnten Säuren: sie ist im Gegensatz zu der vorstehenden Diacetylverbindung spielend leicht in kalter Sodalösung löslich.

Da die Benzoylverbindung auch nach dem wiederholten Ausfällen mit Salzsäure immer wieder sodalöslich ist, so muß man für sie obige

offene Formel annehmen, selbst wenn man der Cumarinsäure die ringförmige Struktur  $C_6H_4 \begin{matrix} O-C(OH)_2 \\ \diagdown \\ CH:C \end{matrix}$  zuerteilen will, denn wenn man die Cumarinsäure aus ihren Salzen mit Salzsäure freimacht, spaltet sie sofort Wasser ab und geht in das in Soda unlösliche Cumarin über. Danach erscheint es sicher, daß auch die zugrunde liegende *β-Amino-hydro-o-cumarsäure* nicht ringförmig konstituiert ist.

Greifswald, 15. Juni 1909.

### 372. J. v. Braun: Zur Kenntnis der Hofmannschen Aufspaltung cyclischer Basen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 23. Juni 1909.)

Die neuerdings von mir durchgeführte Aufspaltung cyclischer Amine durch Bromcyan<sup>1)</sup> lud zu einem Vergleich mit der bekanntesten und im Gebiet cyclischer *N*-Derivate am meisten bisher angewandten Aufspaltungsmethode, der Hofmannschen Methode der erschöpfenden Alkylierung, ein. Nachdem ich nachgewiesen hatte, daß bei tertiären Basen der Piperidin- und Tetrahydrochinolinreihe dann immer eine Ringöffnung stattfindet, wenn mit dem Stickstoff Äthyl, Propyl, Butyl, die weiteren aliphatischen Homologen, deren Substitutionsprodukte und endlich aromatische Reste, nicht aber Methyl und ungesättigte Reste, verbunden sind, war die Frage von Interesse, bei welchen tertiären Basen  $X \langle \rangle N.R$  der Piperidin- und Tetrahydrochinolinreihe mit verschiedenen Resten *R* man durch Addition von Jodmethyl, Ersatz des Jods gegen Hydroxyl und Destillation der quartären Ammoniumhydroxydverbindung die Umwandlung in ein Produkt mit offenem Bau erzielen kann. Bei einer Durchsicht der Literatur stellte sich bald heraus, daß unsere Kenntnisse in dieser Richtung noch lückenhaft sind: in der Tetrahydrochinolinreihe ist bisher nur die Methylverbindung untersucht worden und zwar mit dem Resultat<sup>2)</sup>, daß sie durch Addition von Jodmethyl, Behandlung mit Silberoxyd und Destillation *N*-Methyltetrahydrochinolin zurückbildet; in der Piperidinreihe dagegen ist festgestellt worden, daß das

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 3914 [1907]; **42**, 2035, 2219 [1909].

<sup>2)</sup> Koenigs und Freer, diese Berichte **18**, 2393 [1885].