

Die gelbe, ätherische Diazomethanlösung wurde mit einer Lösung von 6 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  in 25 ccm ausgekochter Natronlauge (1 + 1) solange bei Zimmertemperatur geschüttelt, bis die gelbe Lösung fast farblos war, wozu ungefähr 1 Stunde gebraucht wurde. Der entstandene Stickstoff wurde von Zeit zu Zeit abgelassen. Aus der erhaltenen Reaktionsflüssigkeit, welche durch Erwärmen von Äther befreit wurde, konnte kein Arsenat gewonnen werden. Es hat somit keine Einwirkung von Arsenit auf Diazomethan stattgefunden.

#### Einwirkung von Arsenit auf Diazoessigester.

Der zu den nachstehenden Versuchen verwendete Diazoessigsäureäthylester wurde nach Th. Curtius<sup>1)</sup> aus 25 g salzsaurem Glykokoll-ester hergestellt. Der gelbgrüne Diazoessigester, mit einer konzentrierten warmen Arsenitlösung (6 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  in 25 ccm ausgekochter Natronlauge (1 + 1)) geschüttelt, entfärbte sich sofort unter Gasentwicklung, wobei sich die Arsenitlösung anfangs gelbrot, später rotbraun färbte. Außerdem trat der Geruch nach Essigsäureäthylester und nach bitteren Mandeln auf. Cyanwasserstoff konnte nicht nachgewiesen werden. Da jedoch die Bildung von Arsenat nicht nachzuweisen war, so hat auch hier keine Einwirkung von Arsenit auf Diazoessigester stattgefunden.

Was aus dem Diazomethan bezw. Diazoessigester geworden ist, wurde nicht untersucht, da es nicht weiter interessierte.

Die Einwirkung von Arsenit wird weiter fortgesetzt.

Weißenburg in Bayern, Januar 1915.

#### 10. R. Stoermer und E. Barthelmes: Zur Kenntnis des Cumaranon und über ein neues N-O-haltiges Ringsystem<sup>2)</sup>.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 8. Januar 1915.)

Vor einer Reihe von Jahren haben R. Stoermer und W. König<sup>3)</sup> aus dem 2-Aminoderivat des Cumarans<sup>4)</sup> durch salpetrige Säure das

Nitrit des Cumaranol,  $\text{C}_6\text{H}_4$   $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{NO} \end{array}$ , erhalten, aus dem durch Ver-

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 38, 396 [1888].

<sup>2)</sup> Auszug aus der Dissertation von Ernst Barthelmes, Rostock 1911.

<sup>3)</sup> B. 39, 492 [1906].

<sup>4)</sup> Die Bezeichnung des Dihydroderivates des Cumarons als »Cumaran« sowie seiner Ketoabkömmlinge als Cumaranon usw. ist durch eine lange Reihe

seifung ein Alkohol des Cumarans, das Cumaranol, nicht oder wenigstens nicht mit Sicherheit gewonnen werden konnte. Nachdem durch neuere Untersuchungen von v. Auwers und Müller<sup>1)</sup>, sowie von Fries und Finck<sup>2)</sup> das Cumaranon, das Ausgangsmaterial für die Darstellung des Cumaranamins, sowie seine Homologen leichter zugänglich geworden waren, glaubten wir möglicherweise in einem substituierten Cumaranon ein geeigneteres Material finden zu können, aus dem ein solcher Alkohol in stabilerer Form zu isolieren wäre. Wir wählten das bequem zugängliche 4-Methyl-cumaranon und erhielten in derselben Reaktionsfolge wie früher auch den Salpetrigsäureester des Methyl-cumaranols, der aber auch bei vorsichtigster Verseifung sofort in Cumaron und Salpetrigsäure zerfiel, so daß ein Oxy-cumaran bisher in reinem Zustande unbekannt geblieben ist. Dieser außerordentlich leichte Zerfall legte den Gedanken nahe, das Cumaranon und seine Derivate der Einwirkung der Grignardschen Lösungen zu unterwerfen, um auf diese Weise aus den entstandenen und leicht wieder zerfallenden tertiären Alkoholen zu substituierten Cumaronen zu gelangen, die nach den älteren Verfahren nicht immer gerade leicht zugänglich waren. Während aber das Cumaranon sich gegen Hydroxylamin, Semicarbazid u. a. durchaus wie ein Keton verhält, reagiert es mit den Halogenmagnesiumverbindungen anscheinend zum größeren Teile wie das tautomere Oxy-cumaron, so daß trotz eines großen Überschusses an Grignardschem Reagens das meiste Keton unangegriffen blieb und nur ein kleinerer Anteil in das erwartete Homologe des Cumarons überging. Nach den inzwischen bekannt gewordenen Untersuchungen von K. H. Meyer ist anzunehmen, daß das Keton in der ätherischen Lösung größtenteils enolisiert ist, während in anderen Lösungsmitteln das Gleichgewicht sich voraussichtlich mehr zugunsten der Ketoform verschieben dürfte und somit bessere Ausbeuten zu erwarten wären.

Gelegentlich einiger Kondensationsversuche mit dem Cumaranon wurde auch die schon von dem einen von uns mit P. Atenstädt<sup>3)</sup> ausgeführte Kondensation von Cumaranon und *o*-Nitrobenzaldehyd noch einmal in den Kreis der Untersuchung gezogen, um womöglich

---

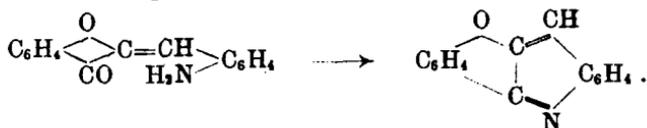
von Untersuchungen festgelegt. Neuerdings bezeichnen Borsche und Geyer (B. 47, 1160 [1914]) das längst in Phenylchroman umgetaufte Phenyl-dihydro-cumaron von Harries nicht zum Vorteil einer einheitlichen Nomenklatur wieder als ein Cumaran.

<sup>1)</sup> B. 41, 4233 [1908].

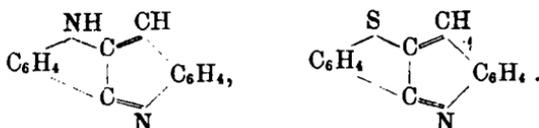
<sup>2)</sup> B. 41, 4271 [1908].

<sup>3)</sup> B. 35, 3563 [1902].

bei der Reduktion des *o*-Nitrobenzal-cumaranons zu einem neuen sauerstoff-stickstoff-haltigen Ringsystem zu gelangen:



Während die früher verwandten Reduktionsmittel nicht zum gewünschten Ziele geführt hatten, ist es jetzt mit Hilfe von Natriumhydrosulfit in alkoholischer Lösung leicht gelungen, nicht nur den Nitrokörper zu reduzieren, sondern auch gleichzeitig die Kondensation herbeizuführen. In der neuen Substanz liegt ein Analogon des Chinidolins und des Thiochinidolins<sup>1)</sup> vor, das wir Cumarinolin



genannt haben. Wie Chinidolin und Thiochinidolin, gibt es mit Säuren gelbgefärbte Salze, die wie die der letztgenannten Base durch Wasser z. T. hydrolytisch gespalten werden. Zur Addition von Jodmethyl zeigt es sich indessen nicht mehr befähigt, was jedenfalls auf die Substitution des Chinolinringes in  $\alpha$ -Stellung durch Phenyl zurückzuführen ist. Die Oxydation zu einer der Chinolinsäure entsprechenden Dicarbonsäure gelang nicht. Das Cumarinolin soll weiter untersucht werden.

#### Reduktion des 4-Methyl-cumaranon-oxims.

Das 4-Methyl-cumaranon haben Bartsch und Stoermer<sup>2)</sup> durch Wasserabspaltung aus *p*-Kresoxy-essigsäure in Form eines gelblichen Öles erhalten, während sowohl v. Auwers<sup>3)</sup> wie Fries<sup>4)</sup> es als krystallinischen Körper vom Schmp. 52° bzw. 54° beschrieben. Es hat sich herausgestellt, daß der erstere Befund auf die Anwesenheit geringer Spuren von *p*-Kresol zurückzuführen ist; arbeitet man mit absolut reiner *p*-Kresoxy-essigsäure, so erstarrt das mit Wasserdämpfen übertriebene Produkt ebenfalls zu schönen, weißen Nadeln vom Schmp. 52°. Auch aus dem Chlorid der *p*-Kresoxy-essigsäure haben wir durch Einwirkung von Aluminiumchlorid leicht das 4-Methyl-cumaranon krystallinisch erhalten können, wenn man Schwefelkohlen-

<sup>1)</sup> Fichter und Boehringer, B. 39, 3940 [1906]; Nölting und Steuer, B. 43, 3512 [1910].

<sup>2)</sup> B. 33, 3181 [1900].

<sup>3)</sup> loc. cit.

<sup>4)</sup> loc. cit.

stoff als Verdünnungsmittel wählte, nicht dagegen bei Verwendung von Benzol, wobei es immer ölig blieb. Die Ausbeute betrug im letzten Falle allerdings bis zu 15%, doch ist wegen des Brechen erregenden Geruches dieses Säurechlorids das Arbeiten damit weniger angenehm. Das *p*-Kresoxy-essigsäurechlorid siedet bei 20 mm Druck bei 135° und erstarrt in der Vorlage zu langen, weißen Nadeln vom Schmp. 23°. Da die Ausbeuten nach Auwers bzw. Fries wesentlich besser sind, so haben wir es nach deren Verfahren gewonnen und daraus das Oxim dargestellt, dessen Schmelzpunkt übereinstimmend mit Bartsch und Stoermer bei 144–145° gefunden wurde.

Die Reduktion des Oxims nach Goldschmidt verläuft glatt.

Zu einer Lösung von 15 g des Oxims in 150 ccm absolutem Alkohol setzt man 20 g Eisessig und trägt in die Lösung allmählich 500 g 2½-proz. Natriumamalgam unter Umschütteln ein unter Zusatz von soviel Eisessig, daß die Lösung stets sauer bleibt, eventuell unter Kühlung mit Wasser. Dann gießt man in Wasser, zieht mit Äther unverändertes Oxim aus, macht alkalisch, trocknet die mit Äther aufgenommene Base mit Natriumsulfat und destilliert sie im Vakuum.

4-Methyl-2-amino-cumaran,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$ , siedet bei

25 mm Druck zwischen 112° und 115° und bildet ein klares farbloses, ziemlich dickflüssiges Öl von eigentümlichem, schwachem Geruch, das an der Luft begierig Kohlensäure anzieht und dabei in das feste weiße Carbonat übergeht. Die Base ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther und anderen Lösungsmitteln.

0.2310 g Sbst.: 19 ccm N (16°, 750 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}$ . Ber. N 9.39. Gef. N 9.42.

Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base als voluminöser, weißer Niederschlag, der aus absolutem Alkohol in Form derber, weißer Nadeln erhalten wird vom Schmp. 230° (unter Zersetzung).

0.2120 g Sbst.: 0.1644 g AgCl.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON} \cdot \text{HCl}$ . Ber. Cl 19.13. Gef. Cl 19.22.

Bei der trocknen Destillation zerfällt das Salz ziemlich glatt in Chlorammonium und 4-Methyl-cumaron.

Das Platindoppelsalz bildet derbe gelbrote Krystalle, die sich bei 225° dunkel färben, aber bei 300° noch nicht geschmolzen sind.

0.1832 g Sbst.: 0.0366 g Pt.

$(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON} \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$ . Ber. Pt 27.53. Gef. Pt 27.48.

Ein Goldsalz wurde nicht erhalten, da Reduktion eintrat. Chlorkohlensäureester liefert leicht das 4-Methyl-2-urethyl-cumaran, das aus

verdünntem Alkohol in langen, weißen Nadeln vom Schmp. 93° kristallisiert. Unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

0.2042 g Sbst.: 11.5 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{13}H_{15}O_3N$ . Ber. N 6.33. Gef. N 6.49.

Mit Phenylcyanat erhält man in ätherischer Lösung sofort den 4-Methyl-cumaranyl-phenylharnstoff, der aus verdünntem Alkohol ebenfalls in schönen weißen Nadeln erhalten wird, die bei 250—251° schmelzen (unter Zersetzung).

0.1912 g Sbst.: 17 ccm N (20°, 768 mm).

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ . Ber. N 10.44. Gef. N 10.70.

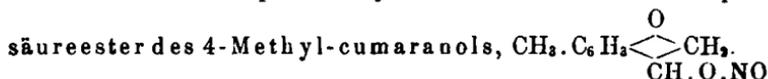
#### Cumaranol-nitrit.

Läßt man auf das salzsaure Salz der Base unter Eiskühlung eine konzentrierte Lösung von überschüssigem Natriumnitrit einwirken, so scheidet sich ein Brei von glänzenden Nadeln aus, der das Gefäß erfüllt und aus dem Nitrit des Amins besteht.

0.2003 g Sbst.: 25.5 ccm N (18°, 754 mm).

$C_9H_{11}ON, HNO_2$ . Ber. N 14.29. Gef. N 14.50.

Das Salz löst sich leicht in Wasser und zersetzt sich schon bei gelindem Erwärmen unter Entbindung von 4-Methyl-cumaron. Es schmilzt unter Zersetzung und Braunfärbung bei 130°. Auch bei längerem Aufbewahren verschmiert es. Bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf die zuerst erhaltene konzentrierte Lösung oder Suspension des Nitrits scheiden sich alsbald unter Gasentwicklung Öltröpfchen ab, die mit Äther ausgezogen, nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bei starker Abkühlung wachsartig erstarren. Preßt man diese Klümpchen auf eisgekühlten Tonplatten ab, so hinterbleibt ein fester Rückstand, der aus verdünntem Alkohol in hübschen weißen Nadelchen vom Schmp. 72° kristallisiert. Sie sind der Salpetersäureester des 4-Methyl-cumaranols,



0.2254 g Sbst.: 0.5001 g  $CO_2$ , 0.1044 g  $H_2O$ . — 0.1520 g Sbst.: 10.5 ccm N (16°, 754 mm).

$C_9H_9O_3N$ . Ber. C 60.33, H 5.03, N 7.82.

Gef. » 60.52, » 5.15, » 8.02.

Der Ester ist äußerst unbeständig und verschmiert schon nach ganz kurzer Zeit, indem intermediär 4-Methyl-cumaron und salpetrige Säure auftreten. Er löst sich in reinem Zustande farblos in verdünnter Natronlauge, doch konnte beim Ansäuern und Ausziehen mit Äther nichts anderes als nur 4-Methyl-cumaron isoliert werden, das als Pikrat vom Schmp. 73° identifiziert wurde.

## Synthese von 2-Alkyl-cumaronen.

2-Methyl-cumaron,  $C_6H_4 \begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH \quad C \cdot CH_3 \end{array}$  und Homologe.

Bei der Einwirkung von Halogenmagnesiumverbindungen auf das Cumaron und seine Homologen ist bisher in keinem Falle das Auftreten eines tertiären Alkohols beobachtet worden, vielmehr spalten diese Zwischenkörper sehr leicht spontan Wasser ab. Bisher ist außer den Cumaranol-nitriten mit Sicherheit nur noch ein Äther des Cumarans, das 2-Phenyl-2-äthoxy-cumaron, bekannt geworden <sup>1)</sup>.

Zur Darstellung löst man 2.4 g Magnesium und 14.2 g Jodmethyl in 50 ccm absolutem Äther unter Erwärmen, läßt auf die eisgekühlte Lösung eine ätherische Lösung von 5 g Cumaron langsam zutropfen und erwärmt das Ganze dann noch einige Stunden auf dem Wasserbade. Sodann versetzt man die Mischung mit Eis und verdünnter Salzsäure, schüttelt den ätherischen Auszug wiederholt mit Natronlauge durch oder destilliert zwecks Wiedergewinnung des Cumarons den Ätherrückstand mit Wasserdämpfen, wobei zuerst das 2-Methyl-cumaron, sodann das Cumaron übergeht. Wenn das isolierte Alkyl-cumaron sich mit Natronlauge nicht mehr rötet, wird es durch wiederholte Destillation im Vakuum oder unter gewöhnlichem Druck gereinigt.

Die Eigenschaften des 2-Methyl-cumarons sind bereits früher <sup>2)</sup> angegeben, nur wurde der Siedepunkt bei genauerer Bestimmung etwas höher gefunden, nämlich bei 196—197° (F. i. D.) bei 742 mm Druck <sup>3)</sup>, statt bei 193—194°.

0.8024 g Sbst.: 0.9104 g CO<sub>2</sub>, 0.1697 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O. Ber. C 81.81, H 6.06.

Gef. » 82.11, » 6.24.

Das ebenso, unter Verwendung von 4-Methyl-cumaron, gewonnene 2,4-Dimethyl-cumaron siedet bei 221—222° (F. i. D.) bei 742 mm Druck (früher 218—220° gefunden).

<sup>1)</sup> Stoermer und Kippe, B. 36, 4004 [1903].

<sup>2)</sup> A. 312, 274 [1900].

<sup>3)</sup> Ich benutze die Gelegenheit, auch den Siedepunkt des 1-Methyl-cumarons richtig zu stellen. Diese Verbindung, früher aus  $\alpha$ -Phenoxypropionacetal in kleiner Menge gewonnen, läßt sich viel leichter aus der  $\alpha$ -Aldehydo-phenoxy-propionsäure (v. Auwers, A. 393, 361 [1912]) gewinnen, indem man diese mit der gleichen Menge Acetanhydrid einige Stunden auf dem Drahtnetz erhitzt und dann sehr langsam im Vakuum destilliert. Das mit Natronlauge gut durchgeschüttelte Destillat ergibt dann reichliche Mengen (ca. 35—36%) des 1-Methyl-cumarons, das bei 762 mm Druck konstant bei 196—197° siedet und mit Pikrinsäure ein unscharf schmelzendes Pikrat vom Schmp. 72—74° bildet. Vergl. A. 312, 272 [1900]. Stoermer.

0.2772 g Sbst.: 0.8340 g CO<sub>2</sub>, 0.1746 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O. Ber. C 82.19, H 6.85.

Gef. » 82.06, » 7.00.

Das bisher nicht bekannte 2-Äthyl-cumaron, aus 5 g Cumaranon, 10.9 g Bromäthyl und 2.4 g Magnesium gewonnen, ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit von intensivem und anhaftendem Geruch die bei 217—218° (F. i. D.) und 742 mm Druck siedet. Konzentrierte Schwefelsäure färbt es kirschrot mit grüner Fluoreszenz, beim Erwärmen blaurot.

0.2101 g Sbst.: 0.6394 g CO<sub>2</sub>, 0.1316 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O. Ber. C 82.19, H 6.85.

Gef. » 83.00, » 6.96.

Das analog dargestellte, bisher ebenfalls unbekannte 2-Äthyl-4-methyl-cumaron ist ebenfalls eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, im Geruch dem vorigen sehr ähnlich. Es siedet bei 742 mm Druck bei 237—238° (F. i. D.)

0.3212 g Sbst.: 0.9729 g CO<sub>2</sub>, 0.2225 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 82.50, H 7.50.

Gef. » 82.61, » 7.70.

Das nach verschiedenen Methoden erhältliche 2-Phenyl-cumaron kann auch aus Cumaranon und Magnesium-jodbenzol gewonnen werden, allerdings nur in mäßiger Ausbeute. Seine Eigenschaften sind die bereits angegebenen<sup>1)</sup>.

Das 2-Phenyl-4-methyl-cumaron, aus 4-Methyl-cumaron und Magnesium-jodbenzol dargestellt, ist im Gegensatz zu dem vorigen kein fester Körper, sondern ein fast farbloses Öl von süßlichem Geruch, das bei 742 mm Druck bei 328—329° (F. i. D.) siedet und in der Kältemischung nur zähflüssig wird. Konzentrierte Schwefelsäure färbt es rotorange, eine Färbung, die bald in Grün mit grüner Fluoreszenz übergeht.

0.2844 g Sbst.: 0.9037 g CO<sub>2</sub>, 0.1510 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 86.54, H 5.77.

Gef. » 86.66, » 5.90.

Reduktion des *o*-Nitrobenzal-cumaranons zum Cumarinolin.

Durch Kondensation von Cumaranon mit *o*-Nitrobenzaldehyd mittels konzentrierter Salzsäure in alkoholischer Lösung entsteht leicht das schon von Stoermer und Atenstädt<sup>2)</sup> dargestellte *o*-Nitrobenzal-cumaron in schönen orangegelben Nadeln vom Schmp. 195—196°. Zur Reduktion löst man 5 g davon in 20 ccm Alkohol, erhitzt die

<sup>1)</sup> Stoermer und Kippe, B. 36, 3992 [1903].

<sup>2)</sup> loc. cit.

Lösung zum Sieden und trägt in kleinen Portionen eine konzentrierte wäßrige Lösung von Natriumhydrosulfit ein, wobei unter Tieftrotfärbung heftiges Aufschäumen der Flüssigkeit erfolgt. Ist nach einiger Zeit die Lösung gelb geworden, so ist die Nitroverbindung vollständig zum Amin reduziert und dies gleichzeitig zum Cumarinolin kondensiert, das sich auf Zusatz von Wasser in gelblicher, voluminöser Form ausscheidet. Man wäscht dann die abgesogene Substanz aus und krystallisiert sie wiederholt aus absolutem Alkohol um, wobei man derbe, gut ausgebildete Krystalle von etwas gelblicher Farbe erhält, die bei 153—154° schmelzen und in Alkohol schwer, leichter in Äther löslich sind. Die Analyse ergab die der Formel  $C_{15}H_9ON$  entsprechenden Werte:

0.2102 g Sbst.: 0.6328 g  $CO_2$ , 0.0804 g  $H_2O$ . — 0.3070 g Sbst.: 17.7 ccm N (15°, 748 mm).

$C_{15}H_{11}O_2N$ . Ber. C 75.95, H 4.64, N 5.90.

$C_{15}H_9ON$ . » » 82.19, » 4.11, » 6.39.

Gef. » 82.11, » 4.25, » 6.63.

Das salzsaure Salz entsteht entweder durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base oder durch Zusatz von überschüssiger konzentrierter Salzsäure zur Lösung der Base in der Säure. Durch Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem absolutem Alkohol erhält man es in Form derber hellgelber Nadeln vom Schmp. 245°. Beim Kochen mit Wasser wird es zum Teil hydrolytisch gespalten.

0.2745 g Sbst.: 0.1481 g AgCl.

$C_{15}H_9ON, HCl$ . Ber. Cl 13.89. Gef. Cl 13.73.

Das schwer lösliche Platindoppelsalz bildet, aus salzsäurehaltigem Alkohol krystallisiert, feine rotgelbe Nadeln, die beim Erhitzen grau werden, aber bei 300° noch nicht schmelzen.

0.1876 g Sbst.: 0.0429 g Pt.

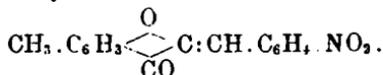
$(C_{15}H_{10}ONCl)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 22.97. Gef. Pt 22.88.

Das Goldsalz,  $C_{15}H_9ON, HAuCl_4$ , bildet schöne goldgelbe Nadeln, die ebenfalls bei 300° noch nicht schmelzen.

Ein Jodmethylat konnte selbst bei mehrstündigem Erhitzen der Base mit Jodmethyl auf 100° nicht erhalten werden.

Oxydationsversuche mittels Permanganats waren ohne Ergebnis.

4-Methyl-*o*-nitrobenzal-cumaranon,



Kondensiert man 4-Methyl-cumaranon mit *o*-Nitro-benzaldehyd, so entsteht leicht die in schönen, orangeroten Nadeln krystallisierende Nitrobenzalverbindung vom Schmp. 154°, das sich bei der Reduktion

