

II. Einwirkung von Wasserstoff auf Apo-chinin.

$\frac{1}{2}$ g Apo-chinin wurde in verd. Alkohol, dem wenig verd. Essigsäure zugesetzt war, gelöst und in einer H_2 -Atmosphäre $\frac{1}{2}$ Stde. geschüttelt. Es wurden nur 2 ccm H_2 verbraucht. Auf Zusatz von 0.2 g Cuprein in demselben Lösungsmittel waren nach 5 Min. 4.7 ccm, nach 17 Min. 13.6 ccm und nach 33 Min. 15.4 ccm H_2 verbraucht, was etwa der berechneten Menge H_2 entspricht.

Hamburg, Chem. Abt. d. Inst. für Schiffs- und Tropenkrankheiten.

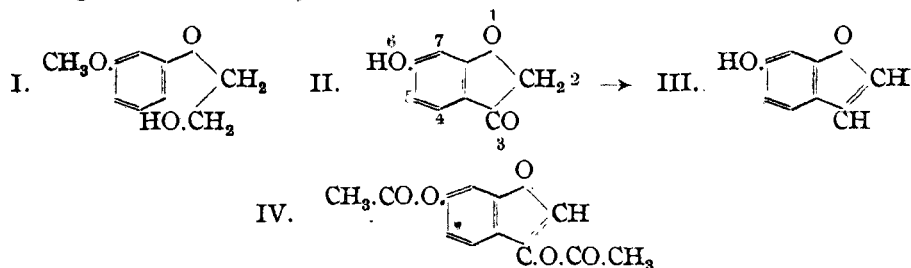
20. Adolf Sonn und Erich Patschke: Über die Darstellung von Bz-Oxy-cumaron-Verbindungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 5. November 1924.)

Für die Darstellung von Bz-Oxy-cumaronen und Bz-Oxy-cumaranen eignen sich die Methoden, welche für die Gewinnung der oxyfreien Verbindungen der Cumaron-Gruppe gebräuchlich sind¹⁾, nicht oder nur schlecht²⁾. So ließ sich auch z. B. bei dem β -Oxy-äthyläther des O-Monomethyl-resorcins (I) der Ringschluß nicht in glatter Weise bewerkstelligen. Dagegen gelang es, aus dem leicht zugänglichen 6-Oxy-cumaranon-3 (II)³⁾ über das Oxim und das Amin das 6-Oxy-cumaron (III) in guter Ausbeute zu gewinnen. Bei der katalytischen Hydrierung ging es unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff in 6-Oxy-cumaran über⁴⁾.

Ein anderer Weg von einem Oxy-cumaranon zu einem Oxy-cumaron schien damit gegeben, daß man das vollständig acetylierte *enol*-Cumaranon-Derivat reduzierte und aus dem Reduktionsprodukt nach der Verseifung Wasser abspaltete. Die in diesem Sinne mit Diacetyl-6-oxy-cumaranon-3 und Acetyl-6-methoxy-cumaranon-3 angestellten Versuche ergaben als vorläufiges Resultat, daß diese beiden Verbindungen nach der Reduktion leicht 1 Mol. Wasserstoff aufnahmen; doch machte die Überführung der entstandenen öligen Reduktionsprodukte in die Cumarone große Schwierigkeiten, so daß erst später hierüber eingehender berichtet werden kann.



¹⁾ vergl. Meyer-Jacobson II, 3, S. 82 ff.

²⁾ vergl. auch Karrer, Glattfelder und Widmer, Helv. 3, 545 [1920]; Karrer, Rüdinger, Glattfelder und Waitz, Helv. 4, 720 [1921].

³⁾ Sonn, B. 50, 1262 [1917].

⁴⁾ Ob sich Oxy-cumaranone durch katalytische Hydrierung direkt in Oxy-cumarone überführen lassen, wurde noch nicht versucht.

Beschreibung der Versuche.*O*¹-Methyl-*O*³-[β-oxy-äthyl]-resorcin (I).

Zu einer Lösung von Natriumalkoholat aus 8 g Natrium und 100 ccm Alkohol gibt man 42 g Resorcin-monomethyläther und 27 g Glykolphlorhydrin und erhitzt die Mischung 3 Stdn. am Rückflußkühler. Nach dem Abkühlen wird filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert, das zurückbleibende Öl mit Äther verdünnt und durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge von unverändertem Resorcin-monomethyläther befreit. Der Methyl-β-oxyäthyl-äther des Resorcins siedet bei einem Druck von 14 mm bei 153°. Er löst sich leicht in Alkohol, Äther und Essigester.

Phenyl-urethan: 4.2 g des Oxy-äthers werden mit 3 g Phenylisocyanat bis zum beginnendem Sieden erhitzt. Aus Benzol krystallisiert es in vierseitigen Prismen, die bei 92° schmelzen.

0.525 g Sbst.: 18.06 ccm *n*-Säure (Kjeldahl).

$C_{16}H_{17}O_4N$ (287). Ber. N 4.88. Gef. N 4.82.

Das Phenyl-urethan ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Essigester, etwas schwerer in kaltem Benzol, schwer in Ligroin.

Oxim des 6-Oxy-cumaranons-3 (vergl. II).

Eine Lösung von 25 g Oxy-cumaron in 500 ccm Alkohol wurde nach dem Hinzufügen einer konz. wäßrigen Lösung von 18 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und 24 g wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbade 4 Stdn. auf 40–50° erwärmt. Am nächsten Morgen destillierte man den Alkohol unter vermindertem Druck ab und trennte das Oxim von unverändertem Cumaron mit Hilfe von Äther. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb eine hellgelbe, körnige Masse. Aus sehr verd. Alkohol umkrystallisiert, schmolz es bei 158–159° unt. Zers., nachdem es sich schon von etwa 110° ab dunkler gefärbt hatte. Die Ausbeute betrug 24 g.

0.5656 g Sbst.: 32.12 ccm *n*-HCl (Kjeldahl).

$C_8H_7O_3N$ (165.1). Ber. N 8.49. Gef. N 7.96.

Das Oxim ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Essigester, schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser, aus dem es in feinen, weißen, vierseitigen Prismen krystallisiert.

3-Amino-6-oxy-cumaran-acetat (vergl. II).

Zu einer Lösung von 16 g Oxim in einer Mischung von 200 ccm Alkohol und 40 ccm Eisessig gibt man bei einer Temperatur von 40 bis höchstens 50° unter gutem Rühren im Laufe von etwa 3 Stdn. 800 g 2½-proz. Natriumamalgam, wobei die Lösung durch weiteren Zusatz von Eisessig dauernd sauer gehalten wird. Die Lösung wird von Quecksilber abgossen und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Löst man das Natriumacetat in möglichst wenig kaltem Wasser, so bleibt das Amin-acetat neben etwas unverändertem Oxim als schwach gelbe körnige Krystalle ungelöst. Das Oxim entfernt man durch Ausschütteln mit Äther. Die Ausbeute an Amin-acetat, das bei 105–106° schmolz, betrug 15 g.

Bei der Bestimmung der Essigsäure verbrauchten 0.2104 g Sbst. 9.55 ccm NaOH, ber. waren 9.96 ccm.

6-Oxy-cumaron und 6-Oxy-cumaran (vergl. III).

Beim Erhitzen des soeben beschriebenen gut getrockneten Acetats auf 120° entwickelte es lebhaft Ammoniak. Zum Schluß wurde noch eine Viertel-

stunde auf 140–150° erhitzt. Der Rückstand krystallisierte aus Ligroin in langen, weißen Nadeln vom Schmp. 56° und zeigte auch sonst die von Karrer und Widmer⁵⁾ beschriebenen Eigenschaften. Es entstand in noch etwas besserer Ausbeute, als eine konzentrierte, wäßrige Lösung des Acetats ca. 2 Stdn. zum Sieden erhitzt wurde. Das abgeschiedene Öl erstarrte nach dem Abkühlen beim Impfen sehr rasch. Aus dem Filtrat fiel bei weiterem Stehen noch ein Teil des Oxy-cumarons in langen, spießigen Nadeln aus. Zur Reduktion wurden in die Lösung von 1.5 g Oxy-cumaron in 30 ccm Alkohol nach Zusatz von 1 g Platinmohr unter dauerndem Schütteln Wasserstoff ohne Überdruck eingeleitet. Nach etwa 2 Stdn. war etwas mehr als die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Das Oxy-cumaron stellte ein dickes Öl dar, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Das Benzoylderivat schmolz nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol – vierseitige Prismen – bei 69–72°.

Semicarbazon des 6-Methoxy-cumaranons-3 (vergl. II).

Die Mischung einer Lösung von 5 g Methoxy-cumaronon in 150 ccm Alkohol mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 8 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 9 g Natriumacetat wurde mehrere Stunden auf 60–70° erwärmt. Nach 2-tägigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur hatte sich ein Krystallbrei von langen, seidenweichen, gelben Nadeln abgeschieden. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz es bei 212° unt. Zers.

o.1637 g Sbst.: 26.4 ccm N (16°, 763 mm; über 33-proz. KOH).

$C_{10}H_{11}O_3N_3$ (221). Ber. N 19.00. Gef. N 18.79.

3.6-Bis-[acetyl-oxy]-cumaron (IV).

6 g 6-Oxy-cumaronon-3 wurden mit 40 g Essigsäure-anhydrid und 60 g Acetylchlorid 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die hellgelbe Lösung entwickelte besonders am Anfang lebhaft Salzsäure. Nach dem Erkalten wurde das Acetylchlorid durch vorsichtiges Eingießen in viel Wasser zersetzt. Die abgeschiedene hellgelbe, körnige Masse wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und dann mit 100 ccm Methylalkohol erwärmt. Der größte Teil der Diacetylverbindung blieb dabei ungelöst, während die in Methylalkohol sehr viel leichter lösliche Monoacetylverbindung in Lösung ging. Nach dem Umkrystallisieren aus Aceton schmolz die Diacetylverbindung bei 158–160° und zeigte die früher⁶⁾ angegebenen Eigenschaften. Ausbeute: 3.5 g. Aus der eingeeengten methylalkoholischen Lösung krystallisierte auf Zusatz von etwas Wasser die Monoacetylverbindung aus.

Zur Hydrierung wurden 2 g Diacetylverbindung mit 30 ccm Alkohol aufgeschlämmt und nach Zusatz von 1 g Platinmohr mit Wasserstoff von geringem Überdruck geschüttelt. Nach etwa 5 Stdn. war die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Das Reduktionsprodukt stellte ein dickes, hellgelbes, schwach aromatisch riechendes Öl dar, das nicht krystallisierte.

⁵⁾ Helv. 3, 555 [1920].

⁶⁾ Sonn, B. 50, 1270 [1917].