

311. G. S. Mewada und N. M. Shah: Die Nitrierung des 6-Hydroxy-4-methyl-cumarins und seines Methyläthers

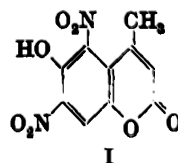
[Aus dem Department of Chemistry, M. R. Science Institute, Gujarat College, Ahmedabad-6 (Indien)]

(Eingegangen am 9. Juni 1956)

Die Nitrierung des 6-Hydroxy-4-methyl-cumarins und seines Methyläthers wurde unter verschiedenen Bedingungen untersucht.

Während die Nitrierung von 5-, 7- und 8-Hydroxy-cumarin-Derivaten und ihrer Methyläther schon verschiedentlich bearbeitet worden ist¹⁾, ist über diejenige des 6-Hydroxy-4-methyl-cumarins und seines Methyläthers – außer einem kurzen Bericht von W. Borsche²⁾ über die Nitrierung des ersteren – nichts bekannt geworden. Eine systematische Untersuchung der Nitrierung dieser beiden Verbindungen war daher der Gegenstand dieser Arbeit.

6-Hydroxy-4-methyl-cumarin: In Übereinstimmung mit Borsche erhielten wir bei der Einwirkung von 1 Mol. Salpetersäure ein Gemisch eines Mononitroderivats vom Schmp. 210° (A) und eines Dinitroderivats vom Schmp. 220° (219°²⁾) (B). Produkt A gab bei der weiteren Nitrierung den Stoff B, der durch Nitrierung des Ausgangsmaterials mit 2 Moll. Salpetersäure auch direkt erhalten werden konnte. Beide Nitroderivate lieferten bei der Behandlung mit Ammoniak wieder das Ausgangsmaterial, was gegen eine Nitrierung des Pyronrings spricht. Offensichtlich liegt in dem Dinitroderivat das 5,7-Dinitro-6-hydroxy-4-methyl-cumarin vor. Das von Borsche als mögliche 7-Nitro-Verbindung angesprochene Mononitroderivat löst sich in Alkalien mit roter Farbe; es konnte weder reduziert noch in das entsprechende *o*-Methoxy-zimtsäure-Derivat übergeführt werden. In Analogie zu den Ergebnissen der Chlorierung desselben Cumarins³⁾ sowie der Nitrierung des 5-Hydroxy-3,4-dimethyl-cumarins⁴⁾ halten wir daher die 5-Stellung der Nitrogruppe für die wahrscheinlichere.



Wie Tafel 1 zeigt, erhält man schon bei der Nitrierung mit 1 Mol. Salpetersäure bei 0–5° sowohl das Mono- als auch das Dinitroderivat.

6-Methoxy-4-methyl-cumarin: Auch hier führte die Behandlung mit 1 Mol. Salpetersäure zu einem Gemisch von Nitroderivaten, das jedoch nur mit unbefriedigendem Erfolg zu trennen war. Wiederholte fraktionierte Kristallisation aus Äthanol ergab eine kleine Menge eines Mononitroderivats vom Schmp. 180° neben einem untrennbaren Gemisch, das bei weiterer Nitrierung mit 1 Mol. Salpetersäure zu 5,7-Dinitro-6-methoxy-4-methyl-cumarin führte. Dieses war identisch mit den Nitrierungsprodukten, die aus

¹⁾ S. Sethna u. N. M. Shah, Chem. Reviews 80, 27 [1945]; A. Naik u. G. Jadhav, J. Indian chem. Soc. 25, 171 [1948]; J. Univ. Bombay 16, 46 [1948]; D. H. Mehta u. N. M. Shah, J. Indian chem. Soc. 31, 784 [1954].

²⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 40, 2731 [1907].

³⁾ K. Fries u. H. Lindemann, Liebigs Ann. Chem. 404, 67 [1914].

⁴⁾ R. D. Desai u. C. K. Mavani, Proc. Indian Acad. Sci., Sect A 25, 355 [1947].

Tafel 1. Ausbeuten bei der Nitrierung von 10 g 6-Hydroxy-4-methyl-cumarin
(Die angegebenen Mengen sind reine, kristallisierte Produkte)

| Temperatur °C | Mononitro- | | Dinitro- | | Bemerkungen |
|------------------|------------|------|----------|------|---|
| | in g | in g | in g | in g | |
| 0–5° | 2.7 | 2.5 | – | – | Unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen |
| 5–10° | 2.6 | 2.5 | Spur | – | |
| 25–30° | 2.2 | 2.7 | 1.0 | 1.2 | |
| 55–60° | 1.4 | 3.0 | 0.7 | 1.6 | |
| 95–100° | 1.0 | 3.2 | Spur | 1.8 | |

6-Methoxy-4-methyl-cumarin mit 2 Moll. Salpetersäure, aus dem oben erwähnten Mononitroderivat vom Schmp. 180° mit 1 Mol. Salpetersäure und aus 5.7-Dinitro-6-hydroxy-4-methyl-cumarin durch Methylierung erhalten worden waren.

Es sei bemerkt, daß auch das 5.7-Dinitro-6-methoxy-4-methyl-cumarin wie das Mononitroderivat bei 180° schmilzt, der Misch-Schmelzpunkt beider jedoch eine beträchtliche Depression zeigt. Bei der Entmethylierung erhält man die entsprechenden Mono- bzw. Dinitro-hydroxy-cumarine.

Die weitere Nitrierung der Hydroxy- und Methoxy-dinitroderivate führte nicht zu Trinitroderivaten; es wurde nur unverändertes Ausgangsmaterial erhalten.

Beschreibung der Versuche

Nitrierung von 6-Hydroxy-4-methyl-cumarin: Die eisgekühlte Lösung von 10 g des Cumarins in 80 ccm Schwefelsäure (*d* 1.84) wurde allmählich unter Umschütteln mit einem eisgekühlten Gemisch von 4 ccm Salpetersäure (*d* 1.42) und 12 ccm Schwefelsäure (*d* 1.84) versetzt, noch 1 Stde. bei 0–5° stehen gelassen und auf Eis gegossen. Der abgeschiedene feste Stoff schmolz nach Umkristallisieren aus 50 ccm Eisessig bei 195 bis 205°; er wurde einmal mit 100 ccm und dann viermal mit 50 ccm heißem 50-proz. Äthanol behandelt, wobei er fast zur Hälfte in Lösung ging. Der Rückstand (A, 3 g) kam aus Eis-

Tafel 2. Übersicht über die dargestellten funktionellen Derivate der beiden Nitro-cumarine

| | Mononitro-cumarin | | | | Dinitro-cumarin | | | |
|----------------------|-------------------|---|------|------|-----------------|--|------|------|
| | °C | Mol.-Gew. | % N | | Schmp. °C | Formel Mol.-Gew. | % N | |
| | | | Ber. | Gef. | | | Ber. | Gef. |
| Acetoxy | 121 | C ₁₂ H ₉ O ₆ N 263.2 | 5.32 | 5.24 | 188 | C ₁₂ H ₉ O ₈ N ₂ 308.2 | 4.54 | 4.29 |
| Benzoyloxy | 169 | C ₁₇ H ₁₁ O ₆ N 325.3 | 4.31 | 4.15 | 201 | C ₁₇ H ₁₀ O ₈ N ₂ 370.3 | 3.79 | 3.60 |
| Methoxy | 180 | C ₁₁ H ₉ O ₅ N 235.2 | 5.96 | 5.72 | 180 | C ₁₁ H ₈ O ₇ N ₂ 266.2 | 5.00 | 4.93 |

essig in goldglänzenden Prismen vom Schmp. 220° (Zers.). Ausb. 2.5 g. Er löst sich in Alkalien mit tiefvioletter Farbe: 5.7-Dinitro-6-hydroxy-4-methyl-cumarin (I).

$C_{10}H_6O_7N_2$ (266.2) Ber. C 45.22 H 2.26 N 10.53 Gef. C 45.36 H 2.34 N 10.30

Der Abdampfrückstand der Äthanolextrakte, 3 g eines gelben Stoffes, kristallisierte aus Eisessig in blaßgelb glänzenden Tafeln vom Schmp. 210° (Zers.): 5-Nitro-6-hydroxy-4-methyl-cumarin.

$C_{10}H_7O_6N$ (221.2) Ber. C 54.30 H 3.17 N 6.33 Gef. C 54.46 H 3.32 N 6.38

Nitrierung von 6-Methoxy-4-methyl-cumarin: Das aus 5 g 6-Methoxy-4-methyl-cumarin bei 0–5° wie vorher erhaltene Nitrierungsprodukt lieferte bei wiederholter fraktionierter Kristallisation aus Äthanol 0.4 g lange, blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 180°. Daneben blieben 3 g blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 147°, die nicht weiter getrennt werden konnten*).

Der Stoff vom Schmp. 180° wurde als 5-Nitro-6-methoxy-4-methyl-cumarin identifiziert, denn er gab mit einer authent. Probe, die durch Methylierung von 5-Nitro-6-hydroxy-4-methyl-cumarin bereitet wurde, keine Schmp.-Erniedrigung.

$C_{11}H_9O_6N$ (235.2) Ber. C 56.16 H 3.83 Gef. C 56.56 H 3.86

Die weitere Nitrierung des 5-Nitro-6-methoxy-4-methyl-cumarins mit 1 Mol. Salpetersäure führte zu 5.7-Dinitro-6-methoxy-4-methyl-cumarin vom Schmp. 180°, das keine Schmp.-Erniedrigung mit Produkten gab, die durch direkte Nitrierung des 6-Methoxy-4-methyl-cumarins mit 2 Moll. Salpetersäure oder durch Nitrierung des untrennbaren Gemisches vom Schmp. 147° gewonnen worden waren.

$C_{11}H_8O_7N_2$ (280.2) Ber. C 47.14 H 2.86 Gef. C 47.34 H 2.90

Ersetzte man bei der Nitrierung die Schwefelsäure durch Eisessig, so trat bei 5–10° keine Reaktion ein, bei 25–30°, 55–60° und 95–100° wurden die gleichen Produkte erhalten wie bei 0–5° mit Schwefelsäure.

Entmethylierung: Durch 3stdg. Erhitzen mit $AlCl_3$ gingen die Nitro-methoxy-cumarine in die entsprechenden Nitro-hydroxy-cumarine über, die mit authent. Proben keine Schmp.-Depressionen gaben.

312. Georg Oláh und Stefan Kuhn: Notiz über die N-Formylierung von Aminen mit Formylfluorid

[Aus dem Chemischen Zentralforschungsinstitut der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest]

(Eingegangen am 12. Juni 1956)

Die vor kurzem¹⁾ beschriebene Anwendung des Formylfluorids zur Darstellung von *O*- und *C*-Formylverbindungen wurde auch auf die Darstellung von *N*-Formylverbindungen ausgedehnt. Das nun relativ einfach und mit guter Ausbeute zugängliche Formylfluorid²⁾, das A. N. Nesmejanow und E. J. Kahn³⁾ zuerst dargestellt und mit α -Naphthylamin im Bombenrohr zum Formyl- α -naphthylamin umgesetzt haben, erwies sich als allgemein anwendbares Mittel zur *N*-Formylierung primärer und sekundärer Amine. Die Reaktion verläuft mit ausgezeichneten Ausbeuten nach folgender Gleichung:

*) Der Schmelzpunkt eines Gemisches aus gleichen Mengen von Mono- und Dinitro-methoxyderivat wurde ebenfalls bei 147° gefunden; in dem oben erhaltenen Produkt liegt daher ein eutektisches Gemisch vor.

¹⁾ G. Oláh u. S. Kuhn, Chem. Ber. 89, 866 [1956].

²⁾ G. Oláh, S. Kuhn u. S. Beke, Chem. Ber. 89, 862 [1956].

³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 370 [1934].