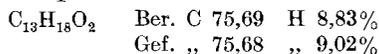


Beendigung des Umsatzes wurde der Kolbeninhalt mit Äther und Wasser verdünnt, die Äther-Benzolschicht abgetrennt, mit Wasser, verdünnter Natronlauge und wiederum gründlich mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen das Lösungsmittel im Vakuum verdampft. Es hinterblieb ein dunkler Rückstand, der sich mit Petroläther auswaschen liess und dabei zu einem grauen Pulver zerfiel. Umkrystallisation aus Petroläther (Entfärbung durch Tierkohle). Farblose Krystalle, Smp. 111°.



Bei der potentiometrischen Titration mit Gold(III)-chlorid verbrauchte das Oxyeumaran zwei Äquivalente Oxydationsmittel.

Darstellung von Cumochinon.

20 g Iso-pseudocumenol, in 300 cm³ Alkohol und 200 cm³ konz. Salzsäure gelöst, wurden bei 0° mit 15 g Natriumnitrit nitrosiert. Nach einer Stunde wird die Reaktionsflüssigkeit mit 2,5 Liter Wasser verdünnt, der abgeschiedene Niederschlag abgesaugt und 1½ Stunden mit 300 cm³ verdünnter Salzsäure und 30 cm³ Perhydrol gekocht. Hierauf unterwirft man das Gemisch der Destillation mit Wasserdampf, wobei 12 g Cumochinon übergehen und in der Vorlage als gelbrote Nadeln erstarren.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

79. Über zwei 5-Amino-cumarane

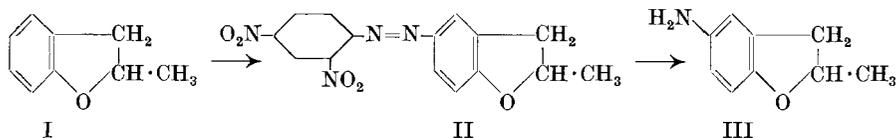
von P. Karrer und H. Fritzsche.

(18. III. 39.)

5-Oxy-cumarane und 6-Oxy-chromane sind erst im Zusammenhang mit den Arbeiten über Vitamin E bekannt geworden. Entsprechende Amino-cumarane und Amino-chromane wurden bisher nicht dargestellt. Wir haben einige Amino-cumarane synthetisiert, um sie mit den entsprechenden Oxy-cumaranen zu vergleichen.

Der Weg, den wir einschlugen, war der folgende:

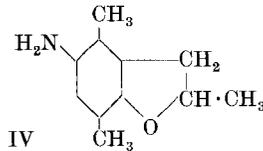
2-Methyl-cumaran (Formel I) wurde mit diazotiertem 2,4-Dinitro-anilin zum Azofarbstoff (Formel II) gekuppelt. Dieser krystallisiert gut und liess sich katalytisch zum 2-Methyl-5-amino-cumaran (Formel III) reduzieren.



Dieses Amin reduziert alkoholische Silbernitratlösung schon in der Kälte und gleicht darin den entsprechenden 5-Oxy-cumaranen und den 6-Oxy-chromanen. Die Aminogruppe lässt sich diazotieren und das Diazoniumsalz zum 2-Methyl-5-oxy-cumaran hydrolysieren. Die Ausbeuten lassen allerdings zu wünschen übrig. Wir haben das 2-Methyl-5-oxy-cumaran als Allophanat charakterisiert, das in silbergrauen Blättchen krystallisiert und sich nach vorhergehendem Sintern bei etwa 210° unter Schwarzfärbung zersetzt.

Über das Absorptionsspektrum des 2-Methyl-5-oxy-cumarans haben wir schon früher berichtet¹⁾.

In analoger Art konnte auch das 2,4,7-Trimethyl-5-amino-cumaran (Formel IV) hergestellt werden.



Die Verbindung ist bei Zimmertemperatur fest und schmilzt bei 113°. Auch sie wirkt auf Silbernitratlösung sehr stark reduzierend. Das Absorptionsspektrum des 2,4,7-Trimethyl-5-aminocumarans ist denjenigen der Tocopherole sehr ähnlich, doch liegen das Absorptionsmaximum und das Minimum etwas langwelliger als dasjenige von β -Tocopherol. Wie Figur 1 erkennen lässt, tritt das Maximum bei 311 m μ , das Minimum bei 273 m μ auf (Hexanlösung).

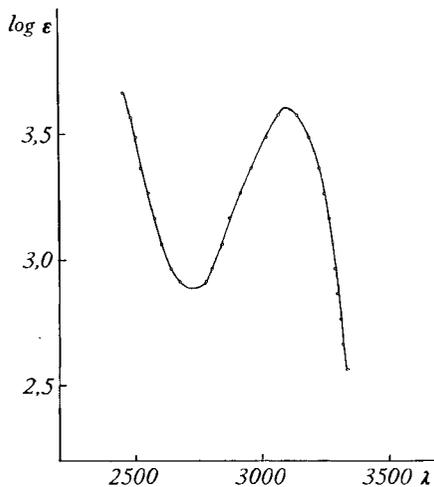


Fig. 1.

2,4,7-Trimethyl-5-amino-cumaran in Hexan.
c = in Mol/Liter.

¹⁾ P. Karrer, H. Fritzsche, B. H. Ringier, H. Salomon, *Helv.* **21**, 520 (1938).

Experimenteller Teil.

2-Methyl-5-amino-cumaran.

Zu einer Lösung von 1 g 2-Methyl-cumaran¹⁾ in Eisessig wurde das aus 2,5 g 2,4-Dinitro-anilin in üblicher Weise dargestellte²⁾ und in 8 cm³ Eisessig aufgelöste Diazoniumsalz des Dinitro-anilins langsam zutropft. Die Kupplung zum Azofarbstoff geht leicht und schnell vor sich. Nach 12-stündigem Stehen hatte sich dieser in feinen Krystallen ausgeschieden, die abfiltriert und mit wenig Eisessig und Äther gewaschen wurden. Bei einem zweiten, mit grösseren Mengen angesetzten Versuch wurden aus 23 g 2-Methyl-cumaran 30 g Azofarbstoff erhalten. Dieser wird zweckmässig aus Essigester umkrystallisiert.

$C_{17}H_{16}O_5N_4$	Ber. C 57,30	H 4,52%
	Gef. „ 57,10	„ 4,41%

Zur Reduktion des Azofarbstoffs zum Amin haben wir 10 g desselben in 350 cm³ Eisessig und 200 cm³ absolutem Alkohol heiss gelöst und bei 30—40° mit Platin-Kalatysator hydriert. Die berechneten 5,4 Liter Wasserstoff wurden in ca. 3 Stunden aufgenommen. Die fast farblose Lösung färbte sich beim Abfiltrieren des Katalysators schnell rot. Wir verdampften den grössten Teil des Lösungsmittels, nahmen den öligen Rückstand in Wasser auf, versetzten mit Natriumcarbonat und trieben das Amin mit Wasserdampf ab. Das Destillat wurde sofort mit Salzsäure angesäuert und im Vakuum zur Trockene verdampft. Das salzsaure Amin blieb als leicht rotgefärbtes Pulver zurück und wurde durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Äther gereinigt. Die freie Base krystallisiert und reduziert alkoholische Silbernitratlösung bereits in der Kälte.

Die Ausbeute aus 10 g Azofarbstoff betrug 4,3 g salzsaures Amin.

2-Methyl-5-oxy-cumaran.

2 g Chlorhydrat des 2-Methyl-5-amino-cumarans wurden in 25 cm³ Wasser gelöst und nach Zugabe von 15 cm³ 10-proz. Schwefelsäure unter Eiskühlung mit einer Lösung von 0,7 g Natriumnitrit in 6 cm³ Wasser diazotiert. Die klare Diazoniumsalzlösung tropfte man langsam in 40 cm³ einer siedenden 50-proz. Kupfersulfatlösung. Der Kolben war mit einem Kühler verbunden, so dass das Reaktionsprodukt direkt mit Wasserdampf abgetrieben werden konnte. Das Destillat, in dem sich hellbraune Öltröpfchen ausschieden, haben wir mit Äther extrahiert, die Ätherlösung mit 2-n. Natronlauge ausgeschüttelt, die wässrige Phase abgetrennt und mit konz. Salzsäure kongosauer gemacht. Dabei schied sich das 2-Methyl-5-oxy-cumaran

¹⁾ Claisen, A. **418**, 79 (1919).

²⁾ K. H. Meyer, A. **398**, 79 (1913); B. **47**, 1741 (1914).

als hell bräunliches Öl ab; es wurde erneut in Äther aufgenommen, die Ätherlösung getrocknet und das Lösungsmittel verdampft. Es blieben nur 0,7 g 2-Methyl-5-oxy-cumaran zurück, die wir zur weiteren Reinigung wiederum mit Wasserdampf destillierten. Diese Reinigungsoperation war aber erneut mit erheblichen Substanzverlusten verbunden.

Das 2-Methyl-5-oxy-cumaran reduziert alkoholische Silbernitratlösung beim schwachen Erwärmen.

$C_9H_{10}O_2$	Ber. C 71,94	H 6,72%
	Gef. „ 70,39	„ 6,92%

Das Allophanat des 2-Methyl-6-oxy-cumarans, in üblicher Weise hergestellt, wurde zuerst aus Methanol, dann aus Essigester umkrystallisiert und in silbergrauen Krystallblättchen erhalten.

$C_{11}H_{12}O_4N_2$	Ber. C 55,91	H 5,12%
	Gef. „ 56,05	„ 5,19%

2, 4, 7-Trimethyl-5-amino-cumaran.

Auch diese Verbindung wurde durch Spaltung des entsprechenden Azofarbstoffs erhalten. Eine Lösung von 40 g diazotiertem 2,4-Dinitranilin in Eisessig wurde zu einer Mischung von 23 g 2,4,7-Trimethyl-cumaran und 20 cm³ Eisessig zugetropft. Der entstandene Azofarbstoff krystallisierte über Nacht aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigester erhielten wir 23 g analysenreinen Farbstoff.

$C_{17}H_{16}O_5N_4$	Ber. C 57,28	H 4,52	N 15,73%
	Gef. „ 57,10	„ 4,41	„ 15,53%

Die Spaltung dieses Farbstoffs erfolgte in der oben beschriebenen Weise durch Hydrierung mit Platin-Katalysator. Nach Verdampfen des Lösungsmittels und Versetzen des Rückstandes mit Soda haben wir das Amin mit Wasserdampf abgeblasen. Dieses krystallisierte in der Vorlage in weissen Nadeln, die nach dem Trocknen analysenrein waren. Smp. 113°.

$C_{11}H_{13}ON$	Ber. C 74,53	H 8,47%
	Gef. „ 74,32	„ 8,35%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.