

Über das Bergapten

(II. Mittheilung)

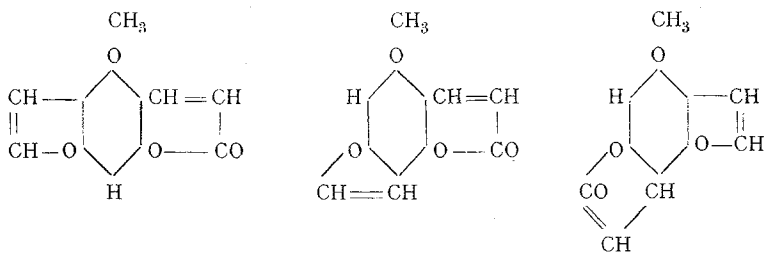
von

Dr. C. Pomeranz.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. December 1892.)

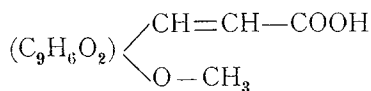
In meiner ersten Mittheilung über diesen Gegenstand (Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften vom 15. Juli 1891) habe ich gezeigt, dass das Bergapten ein Phloroglucinderivat ist, welchem die Formel $C_{12}H_8O_4$ zukommt, und mit Rücksicht auf sein Verhalten gegen verschiedene Agentien wie auf die aus ihm dargestellten Derivate, die Ansicht ausgesprochen, dass es der Methyläther eines Oxy-cumarin-Cumarons ist, dessen Constitution durch eine der drei folgenden Structurformeln ausgedrückt werden kann.



Ich habe mich bemüht, weitere Beweise für diese Ansicht zu erbringen, und will nun im Nachstehenden die bisherigen Resultate meiner diesbezüglichen Untersuchungen mittheilen.

Die aus dem Cumarin und den Methyläthern der Oxy-cumarine durch Einwirkung von Jodmethyl und Ätzkali

entstehenden Methyl-Cumarinsäuren liefern bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung die entsprechenden Methoxybenzaldehyde und Benzoesäuren. Ich suchte daher, von der Methylbergaptenensäure



ausgehend, auf demselben Wege zu analogen Derivaten zu gelangen, ohne jedoch das gewünschte Ziel zu erreichen. Das Oxydationsproduct stellte nämlich ein dunkles, zähes Harz dar, aus dem zwar durch Petroleumäther eine geringe Quantität einer krystallinischen Substanz extrahirt werden konnte, die sich aber bei näherer Untersuchung als unveränderte Methylbergaptenensäure erwies [S. P. 136° C. C. 62·67, H. 4·82].

Nach zahlreichen vergeblichen Versuchen gelang es mir schliesslich, den Abbau des Bergaptenmoleküls in der gewünschten Weise zu bewerkstelligen, indem ich eine Nitrogruppe in das Bergaptenmolekül einführte und das Nitrobergapten der Oxydation unterwarf.

Nitrobergapten.

2 g Bergapten wurden mit Eisessig zu einem dünnen Brei verrieben und hierauf in 50 *cm*³ Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1·41, welche durch ein Gemisch von Schnee und Kochsalz abgekühlt war, eingetragen. Das Bergapten löste sich nach einiger Zeit auf und es entwickelten sich nur geringe Mengen rother Dämpfe. Nach 20 Minuten wurde das Gemisch in 2 l eiskalten Wassers gegossen und das ausgeschiedene Reactionsproduct über Glaswolle filtrirt, gewaschen, bei Zimmertemperatur getrocknet und aus Eisessig umkrystallisirt. Die Ausbeute an Nitrobergapten ist nahezu die theoretische. Das Nitrobergapten stellt hellgelbe, glänzende, prismatische Nadeln dar, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther noch schwerer löslich sind, als das Bergapten. Kochender Eisessig nimmt es leicht auf und ist das geeignetste Lösungsmittel zum Umkrystallisiren desselben. Im Capillarröhrchen erhitzt, bräunt es sich bei 230° C. und schmilzt bei 256° C. unter Zersetzung. Kalilauge

löst den Körper erst beim Erwärmen mit rothbrauner Farbe auf. Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

1. 0·1454 g Substanz lieferten 0·2904 g CO₂ und 0·0401 g Wasser.

2. 0·2074 g Substanz lieferten 0·4164 g CO₂ und 0·0517 g Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden		Berechnet für C ₁₂ H ₇ (NO ₂)O ₄
	I	II	
C.	54·47	54·75	55·17
H.	3·06	2·77	2·68

Oxydation des Nitrobergapten.

Als Oxydationsmittel verwendete ich Salpetersäure von verschiedenen Concentrationen, auch wurden die Temperaturen, bei denen die Operation ausgeführt wurde, variiert. Die günstigsten Resultate erhielt ich auf folgende Weise. Das Nitrobergapten wurde mit etwas Eisessig verrieben in die 20fache Gewichtsmenge Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1·48 eingetragen und eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch, welches sich unterdessen dunkelbraun gefärbt hatte, in die 10fache Gewichtsmenge eiskalten Wassers gegossen, der ausgeschiedene gelbe Körper filtrirt, gewaschen und aus Eisessig in drei Fractionen zerlegt. Die erste Fraction war unverändertes Nitrobergapten. Die zweite stellte hellgelbe prismatische Nadeln dar, die in heissem Wasser schwer, in Alkalicarbonaten unter Entwicklung von CO₂ leicht löslich waren. Diese Verbindung schmilzt bei 200° unter Gasentwicklung. Das entweichende Gas ist, wie ich mich durch Erhitzen einer grösseren Quantität dieses Körpers überzeugte, ein Gemenge von CO₂ und Stickstoffoxyden.

Die Analyse der Substanz ergab:

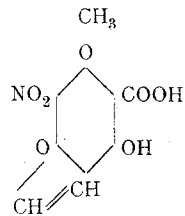
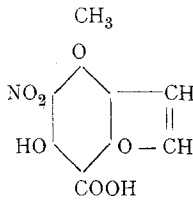
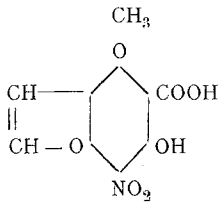
0·1747 g Substanz lieferten 0·3025 g CO₂ und 0·463 g Wasser.

0·2152 g Substanz lieferten 12·5 cm³ N bei 20·5° C. und 742 mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7(NO_2)O_5$
C.....	47·22	47·43
H.....	2·94	2·76
N.....	6·27	5·53

Dieser Körper ist somit eine Säure, die zum Nitrobergapten $C_{12}H_7(NO_2)O_4$ in derselben Beziehung steht, wie die Salicylsäure zum Cumarin; er ist also eine Nitromethoxycumaron-carbonsäure, dessen Structur durch eine der drei folgenden Formeln ausgedrückt werden kann.



Die dritte Fraction bestand aus kleinen gelbrothen Kryställchen, die sich nur schwer in heissem Wasser, leicht dagegen in Kalilauge lösen. Beim Erhitzen färbt sich der Körper um 200° herum dunkelbraun und zersetzt sich bei höherer Temperatur.

Die Analyse dieses Körpers lieferte folgende Zahlen:

I. $0\cdot1414\text{ g}$ Substanz lieferten $0\cdot2626\text{ CO}_2$ und $0\cdot0350\text{ g}$ Wasser.

II. $0\cdot2227\text{ g}$ Substanz lieferten $0\cdot4106\text{ g CO}_2$ und $0\cdot0628\text{ g}$ Wasser.

III. $0\cdot2198\text{ g}$ Substanz lieferten $12\cdot5\text{ cm}^3\text{ N}$ bei $18\cdot5^\circ\text{ C.}$ und 748 mm Barometerstand.

In 100 Theilen

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_7(NO_2)O_4$
	I	II	
C.....	50·64	50·28	50·63
H.....	2·75	3·13	2·95
N.....	—	6·43	5·90

Diese letztere Verbindung enthält um 1 Atom Sauerstoff weniger im Molekül als die Nitromethoxycumaron-carbonsäure, und ist somit der dieser Säure entsprechende Aldehyd.

Kocht man Bergapten mit verdünnter Salpetersäure bis zur vollständigen Auflösung, so entsteht als Hauptproduct Oxalsäure neben einer geringen Menge des oben beschriebenen Nitroaldehyds.

Ich glaube durch die hier angeführten Thatsachen im Vereine mit den in der ersten Abhandlung mitgetheilten, den Cumarincharakter des Bergaptens genügend bewiesen zu haben, und will nun darangehen, die relative Stellung des letzten am Benzolkern des Bergaptenmoleküls noch vorhandenen Wasserstoffatoms zu ermitteln.
