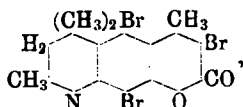
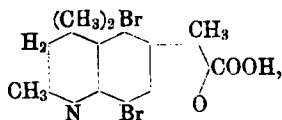


In dieser Formel haben die zwei substituierend eingetretenen Bromatome ihre Stellung im Benzolring erhalten, weil sie durch kochendes Alkali nicht angegriffen werden. Aus dem Cumalinring wird durch dieses Reagens Bromwasserstoff abgespalten, wobei zuerst Trimethyldihydrochinotribrom- $\beta$ -methyleumarin,



entsteht, das dann schliesslich in Trimethyldihydrochinodibrom- $\beta$ -methyleumarilsäure,

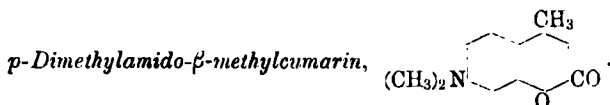


übergeht. Diese zerfällt beim Erhitzen, wobei aber nur so wenig des erwarteten Cumarons entstand, dass dieses nicht analysirt werden konnte. An der obigen Auffassung der Cumarilsäure ist aber trotzdem nicht zu zweifeln, denn sie kann wie eine Carbonsäure in ihren Ester verwandelt und aus diesem wieder regenerirt werden.

547. H. v. Pechmann und Max Schaal:  
Studien über Cumarine. — II. Ueber das *p*-Dimethylamido- $\beta$ -methyleumarin und einige Homologe.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 23. December.)



Diese Verbindung entsteht aus *m*-Dimethylamidophenol und Acetessigester unter der Einwirkung aller gebräuchlichen Condensationsmittel, aber meist nur in Spuren, welche indessen an der Eigenschaft des Cumarins, Lösungsmitteln, wie z. B. Aether, blaue Fluorescenz zu ertheilen, leicht erkannt werden können. Befriedigende Ausbeuten erhält man bei Anwendung von alkoholischer Chlorzinklösung als Condensationsmittel.

Zur Darstellung werden 100 g *m*-Dimethylamidophenol und 110 g Acetessigester (d. i. ca. 20 pCt. mehr als die auf 1 Molekül berechnete Menge) mit einer Auflösung von 50 g wasserfreiem Zinkchlorid in 200 g Alkohol 7 Stunden am Rückflusskühler gekocht und

dann die braune Reactionsflüssigkeit in 1.5 L mit 20 ccm concentrirter Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen. Das ausfallende Cumarin wird am nächsten Tag abgesaugt, in wenig concentrirter Salzsäure gelöst, durch viel Wasser wieder gefällt und endlich aus kochendem 90-procentigem Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute 70—75 pCt. der Theorie.

Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Verbindung in gelblichen Nadeln mit grünem Reflex, welche 3 Moleküle Wasser enthalten; an der Luft verwittern sie, wobei sie weiss werden und einen röthlichen Schimmer annehmen. Schmp. 143°.

$C_{12}H_{13}O_2N + 3H_2O$ . Ber.  $H_2O$  21.0. Gef.  $H_2O$  21.1, 20.4.

$C_{12}H_{13}O_2N$ . Ber. C 70.9, H 6.4, N 6.9.

Gef. » 71.0, » 6.4, » 7.0.

Weitere Analysen siehe diese Berichte 30, 277.

Die Verbindung wird von den meisten Lösungsmitteln beim Kochen aufgenommen, nicht von Wasser, Ligroin. Die Lösungen fluoresciren blau wie die des Umbelliferons. Sie ist eine schwache Base, welche in concentrirten starken Säuren löslich ist und durch die genügende Quantität Wasser wieder gefällt wird. Die Lösung in concentrirter Salzsäure zeigt schwache kupferrothe Fluorescenz. Das Sulfat ist schwer löslich und krystallisirt in gezahnten Blättchen.

Durch verdünnte Alkalien wird das Cumarin nicht angegriffen; kocht man mit 50-procentiger Kalilauge, so wird es ziemlich schnell gelöst; verdünnt man dann mit Wasser und versetzt mit Essigsäure, so entsteht ein Niederschlag, welcher, frisch gefällt, in verdünnter Natronlauge theilweise löslich ist, diese Eigenschaft aber sehr bald wieder verliert.

Während Cumarin und die Oxycumarine durch Erhitzen mit Natriumalkoholat und Jodalkyl in alkylirte Cumarsäuren, resp. Cumarsäureester verwandelt werden, wurde das Dimethylamidocumarin bei dieser Behandlung immer wieder unverändert zurückgewonnen.

In der Alkalischmelze liefern die Oxycumarine neben dem entsprechenden Phenol relativ glatt Oxyacetophenon. Letztere Reaction tritt bei dem basischen Cumarin fast ganz zurück, sodass wir nur Spuren (und zwar nicht einmal in jedem Fall) Oxydimethylamidoacetophenon erhalten konnten, welche zwar zur Analyse, aber nicht zur weiteren Untersuchung bezüglich der relativen Stellung der Dimethylamidogruppe ausreichten. Als Hauptproduct trat ein Körper auf, welcher wahrscheinlich als der Abkömmling eines Dicumarons aufzufassen ist.

2-Oxy-4-dimethylamidoacetophenon,  $(CH_3)_2N.C_6H_3(OH).CO.CH_3$ .

1 Th. Amidocumarin wird mit 5 Theilen Kali oder Natron und wenig Wasser geschmolzen, bis nach einiger Zeit der Geruch nach Dimethylamin auftritt. Aus der Lösung der Schmelze in Wasser

werden durch Kohlensäure das Keton und das Cumaronderivat gefällt und dem Niederschlag Ersteres durch verdünnte Natronlauge entzogen. Die alkalische Lösung wird durch Thierkohle entfärbt und hierauf mit Essigsäure ausgefällt. Ausheute höchstens 2 pCt. vom angewandten Cumarin. Die Verbindung krystallisirt aus Lignoïn in weissen Blättchen vom Schmp. 120°. Löslich in Alkalien und Mineralsäuren. Die alkoholische Lösung wird durch Ferrichlorid schwarz-violet gefärbt.

$C_{10}H_{13}O_2N$ . Ber. C 67.0, H 7.3, N 7.8.  
Gef. » 67.2, » 7.7, » 7.9.

Essigsäureanhydrid liefert eine Acetylverbindung, welche durch Oxydation mit Permanganat in eine säurelösliche Säure übergeht, welche beim Erhitzen verkohlt, ohne zu schmelzen.

*Dis-dimethylamidodihydrocumaron.*

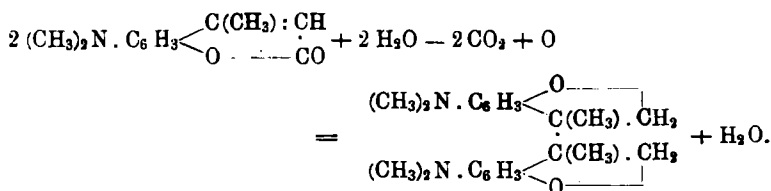
Mit diesem Namen kann die Verbindung bezeichnet werden, welche aus dem Cumarin in der Kalischmelze als Hauptproduct entsteht, obwohl ihre experimentelle Aufklärung noch aussteht. Zur Darstellung schmilzt man das Cumarin mit der fünffachen Menge Aetzkali und sehr wenig Wasser, bis eine Probe nach dem Ansäuern mit Essigsäure und Aufgiessen von Aether nicht mehr fluorescirt. Dann wird noch vor dem Erkalten vorsichtig ganz wenig Wasser zugesetzt, das Oel mechanisch abgetrennt und in wenig mässig verdünnter Salzsäure unter Erwärmen gelöst. Beim Erkalten krystallisirt aus dieser Lösung eine reichliche Menge des salzsauren Salzes in weissen Nadelchen, die abgesaugt und mit starker Salzsäure gewaschen werden. Aus dem Filtrat erhält man durch Einengen eine weitere Menge des Salzes. Dieses wird wieder in Wasser gelöst, mit Natronlauge gefällt und die Base aus Alkohol umkrystallisirt, wobei man sie in guter Ausbeute vollständig rein in Form fleischrother Kryställchen vom Schmp. 142° erhält.

$(C_{11}H_{14}ON)_2$ . Ber. C 75.0, H 7.9, N 7.9.  
Im Mittel Gef. » 74.4, » 8.5, » 8.0.

Mol.-Gew. Ber. 352. Gef. im siedenden Chloroform: 393.  
» » erstarrenden Benzol: 313, 331.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes entscheidet dahin, dass die Verbindung nicht das anfänglich vermuthete Dimethylamidomethyl-dihydrocumaron, sondern höchst wahrscheinlich das in der Ueberschrift genannte Dicumaronderivat ist. Zu dem doppelten Molekül passt auch der relativ hohe Schmp. 142° im Vergleich zum Schmelzpunkt des Dimethylamidomethylcumarons 58° (s. u.). Vielleicht ent-

steht der Körper nach folgender Gleichung, durch welche jedoch über die Verbindungsstelle der zwei Moleküle nichts ausgesagt sein soll:



Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, löslich in den organischen Lösungsmitteln. Löslich in Mineralsäuren, nicht in Essigsäure. Die alkoholische Lösung wird durch Ferrichlorid nicht gefärbt. Unlöslich in Alkalien; gegen schmelzende Alkalien ziemlich beständig; liefert damit Dimethylamidophenol; wird er von alkalischem Permanganat angegriffen.

#### Nitroderivate.

Durch salpetrige Säure oder Salpetersäure (auch verdünnte) wird das Cumarin in gelbe Nitroderivate übergeführt, welche je nach den Bedingungen eine oder zwei Nitrogruppen enthalten. Die Stellung der Nitrogruppen ist unbekannt.

Nitro-*p*-dimethyl- $\beta$ -methylcumarin. Zur Darstellung löst man das Cumarin in 50 Theilen Eisessig und fügt bei Zimmertemperatur die berechnete Menge Salpetersäure hinzu, wobei sich die Lösung gelb färbt. Nach längerem Stehen filtrirt man von Spuren des gleichzeitig entstehenden Dinitroderivates ab, fällt die Mononitroverbindung durch Wasser aus und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um. Gelbe Nadeln, Schmp. 159°. Löslich in den meisten Solventien mit gelber Farbe. Unlöslich in Säuren.

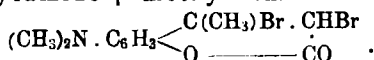
$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ . Ber. N 11.3. Gef. N 11.3.

Dinitro-*p*-dimethylamido- $\beta$ -methylcumarin entsteht, wenn man die Lösung des Cumarins in 10 Theilen Eisessig mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Salpetersäure versetzt. Nach einiger Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem gelben Krystallbrei. Aus heissem Eisessig erhält man gelbe, seidenglänzende Nadeln, die sich bei 230° bräunen und bei 255—260° unter Zersetzung schmelzen. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht oder schwer löslich.

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_3$ . Ber. N 14.4. Gef. N 14.4.

#### Bromderivate.

*p*-Dimethylamido- $\beta$ -methylcumarindibromid,



Das Cumarin liefert in kalter Chloroformlösung mit zwei Atom-Gew. Brom ein  $\frac{1}{2}$  Dibromid, welches als graues Pulver ausfällt und aus

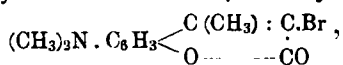
kochendem Eisessig umkrystallisirt werden kann. Weisse Nadelchen, Schmp. 210° unter Zersetzung.

$C_{12}H_{13}O_2NBr_2$ . Ber. Br 44.1. Gef. Br 43.3.

Charakteristisch ist die Leichtigkeit, mit welcher das Dibromid beim Liegen, sowie in Berührung mit Wasser oder wasserhaltigen Flüssigkeiten in 1 Mol.-Gew. Bromwasserstoff und ein Bromcumarin zerfällt. Eine bekannte Menge Dibromid wurde in Alkohol gelöst, die Lösung mit Wasser versetzt und mit  $\frac{1}{10}$ -Normalkali titirt:

Freier BrH. Ber. 22.3. Gef. 22.0.

*p*-Dimethylamido- $\alpha$ -brom- $\beta$ -methylcumarin,



wird dargestellt, indem man das Dibromid einfach aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Farblose Nadeln, Schmp. 169°.

$C_{12}H_{13}O_2NBr$ . Ber. C 51.1, H 4.3, N 5.0, Br 28.4.

Gef. » 50.6, » 4.5, » 5.1, » 28.8.

Die Lösungen der Verbindung in Alkohol, Eisessig, Chloroform u. s. w. besitzen grünliche Fluorescenz. In nicht zu verdünnten Mineralsäuren löslich. Die  $\alpha$ -Stellung des Bromatoms folgt aus dem Verhalten beim Kochen mit Alkalien, wodurch eine Cumarilsäure entsteht.

Brom-*p*-dimethylamido- $\alpha$ -brom- $\beta$ -methylcumarine.

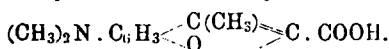
Trägt man in die Chloroformlösung der vorstehenden Verbindung Brom ein, so erhält man kein Additionsproduct, sondern zwei im Benzol substituirte Monobromderivate, welche sich durch die relative Stellung der Bromatome unterscheiden müssen. Das eine fällt unmittelbar als Oel aus und bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 126° schmelzende Nadeln.

$C_{12}H_{11}O_2NBr_2$ . Ber. Br 44.3. Gef. Br 44.7.

Das andere ist, wenn man nicht in sehr concentrirter Lösung bromirt hat, in der Mutterlauge enthalten und kann daraus durch Aether abgeschieden werden. Nadeln aus Chloroform-Aether, Schmelzpunkt 184°.

$C_{12}H_{11}O_2NBr_2$ . Ber. Br 44.3. Gef. Br 43.9.

*p*-Dimethylamido- $\beta$ -methylcumarilsäure,



Man trägt das Dibromid oder das daraus entstehende Monobromcumarin in überschüssiges, kochendes, 10-procentiges, äthylalkoholisches Kali ein, destillirt den Alkohol theilweise ab, verdünnt mit Wasser und säuert mit Essigsäure an. Die als grünliche Masse ausfallende

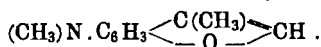
Säure wird in wenig verdünnter Natronlauge aufgenommen und aus der eventl. filtrirten Lösung durch concentrirte Lauge als Natriumsalz abgeschieden. Der abgepresste Niederschlag liefert eine Säure, welche aus kochendem Benzol in grauen, benzolhaltigen Nadeln auskrystallisirt. Bei 110° werden sie benzolfrei. Schmp. 165° unter Zersetzung.

$C_{12}H_{13}O_3N$ . Ber. C 65.8, H 5.7, N 6.4.

Gef. » 65.5, » 6.2, » 6.4.

Die Cumarilsäure ist in den meisten Solventien löslich, nicht in Ligroin. Löslich in Mineralsäuren. Die alkalische Lösung fluorescirt blau. Die alkoholische Lösung wird durch Ferrichlorid blaugrün. Beim Erhitzen wird Kohlendioxyd abgespalten.

*p*-Dimethylamido- $\beta$ -methylcumaron,

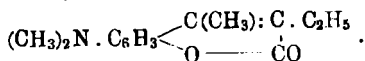


Zur Darstellung erhitzt man die Säure im Fractionirkolben bis zur Beendigung der Gasentwicklung, destillirt den Rückstand ab und krystallisirt das erstarrte Destillat aus verdünntem Holzgeist um. Weisse, leicht lösliche, cumarinartig riechende Krystalle, Schmp. 58°. Löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Essigsäure.

$C_{11}H_{13}ON$ . Ber. C 75.4, H 7.5, N 8.0.

Gef. » 75.6, » 7.9, » 7.9.

*p*-Dimethylamido- $\alpha$ -äthyl- $\beta$ -methylcumarin,



10 g *m*-Dimethylamidophenol, 12 g Aethylacetessigester, 20 g Alkohol und 5 g Chlorzink werden 7 Stunden gekocht. Hierauf giesst man in Wasser, versetzt bis zur Wiederauflösung des ausfallenden Zinkhydroxyds mit verdünnter Natronlauge und filtrirt das hinterbleibende Cumarin ab. Farblose Krystalle, welche, aus Alkohol erhalten, bei 89°, aus Benzol-Ligroin erhalten bei 135° schmelzen; diese Erscheinung wurde noch nicht näher untersucht.

$C_{14}H_{17}O_2N$ . Ber. N 6.1. Gef. N 6.2.

Löslich in den meisten Solventien, auch in viel kochendem Wasser mit violetter Fluorescenz. Verhält sich wie Dimethylamido- $\beta$ -methylcumarin.

*p*-Diäthylamido- $\beta$ -methylcumarin.

Diese mittels *m*-Diäthylamidophenol dargestellte Verbindung bildet ein nicht krystallisirendes Oel, welches das chemische Verhalten der Dimethylverbindung zeigt. Zur Charakterisirung wurde ein

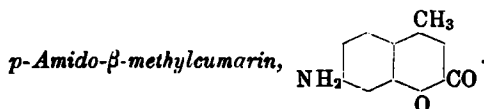
Tribromderivat dargestellt. Dieses entsteht, wenn die Lösung des Cumarins in {verdünnter Salzsäure mit überschüssigem Bromwasser ausgefällt wird. Krystallisiert aus verdünntem Alkohol, schmilzt unscharf bei 109°. Von den drei Bromatomen muss sich eins im Cumarin-, die beiden andern im Benzol-Ring befinden.

$C_{14}H_{14}O_2NBr_3$ . Ber. Br 51.3. Gef. Br 52.8.

**548. H. v. Pechmann und Otto Schwarz: Studien über Cumarine. — III. Ueber das *p*-Amido- $\beta$ -methylcumarin.**

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 23. December.)



100 g *m*-Amidophenol, welches zur Reinigung aus kochendem Toluol umkrystallisiert worden war, 140 g Acetessigester, 300 g Alkohol und 100 g wasserfreies Zinkchlorid werden 10–12 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die erkaltete dunkelbraune Flüssigkeit wird allmählich vorsichtig mit ungefähr der zehnfachen Menge Wasser versetzt. Nach 24-stündigem Stehen hat sich das Reactionsproduct als brauner Niederschlag abgeschieden, welcher scharf abgesaugt wird. Das Amidocumarin wird daraus durch Digestion mit ca. 5-procentiger Salzsäure extrahiert und aus der filtrirten Lösung durch überschüssige Natronlauge abgeschieden. Ausbeute 20–25 pCt. vom angewandten Amidophenol. Die gleichzeitig entstehenden Nebenproducte sind theils in dem säureunlöslichen Theil des Reactionsproductes, theils in dem alkalischen Filtrat vom Cumarin enthalten; siehe die nächste Mittheilung.

Zur Reinigung wird das Cumarin nochmals in verdünnter Salzsäure aufgenommen, filtrirt, durch verdünntes Alkali wieder abgeschieden und schliesslich zuerst aus 96-procentigem, dann aus verdünnterem Alkohol umkrystallisiert. Braungelbliche, stark glänzende, rispenartig gruppirte Stäbchen, die im auffallenden Sonnenlicht in allen Farben schillern. Beginnen bei 215° zu sintern und sind bis 223° geschmolzen.

$C_{10}H_9O_2N$ . Ber. C 68.6, H 5.1, N 8.0.

Gef. » 68.4, 68.6, » 5.6, 5.7, » 8.0.

Schwer löslich in Alkohol, Chloroform, Aether, leichter in Eisessig, unlöslich in Wasser. Spuren verleihen diesen Lösungen leuch-