

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- β -methylcumarin.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 23. December.)



100 g *m*-Amidophenol, welches zur Reinigung aus kochendem Toluol umkristallisiert 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-prozentiger Salzsäure extrahirt und aus der filtrirten Lösung durch überschüssige Natronlauge abgeschieden. Ausbeute 20—25 pCt. vom angewandten Amidophenol. Die gleichzeitig entstehenden Nebenprodukte sind theils in dem säureunlöslichen Theil des Reactionsproduktes, 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-prozentigem, dann aus verdünnterem Alkohol umkristallisiert. Braungelbliche, stark glänzende, rispenartig gruppierte 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 leucht-

tende, blaue Fluorescenz. Unlöslich in verdünnter Essigsäure. Löslich in Mineralsäuren; Wasser fällt daraus das Amidocumarin nicht, wodurch es sich von den beiden Methyllderivaten unterscheidet.

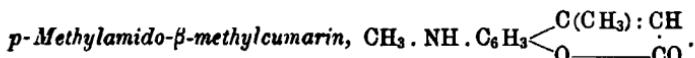
In kalten Alkalien unlöslich, wird die Verbindung durch kochende Alkalien gelöst. Daraus fallen Essigsäure oder Kohlensäure das Amidocumarin unverändert wieder aus; auch nach mehrstündigem Kochen mit 50-prozentigem Kali tritt keine wesentliche Veränderung ein.

Monoacetyl derivat. Aus der Amidoverbindung durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad dargestellt. Weisse, feine Nadelchen aus verdünnter Essigsäure oder verdünntem Aceton. Schmelzpunkt 270°.

$C_{12}H_{14}O_3N$. Ber. C 66.4, H 5.1.
Gef. » 66.4, » 5.0.

Monobenzoylderivat. Die Lösung des Amidocumarins in Chloroform wurde nach Claisen mit geglühter Soda und der berechneten Menge Benzoylchlorid $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wurde das Lösungsmittel verdunstet, mit Wasser gewaschen und aus starker Essigsäure oder Aceton umkristallisiert. Rothstichige, stark glänzende, flache Nadeln. Schmp. 249—250°.

$C_{17}H_{13}O_3N$. Ber. C 73.1, H 4.7.
Gef. » 73.1, » 4.7.



Da diese Verbindung bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Amidocumarin nicht erhalten wurde, stellten wir sie durch 10-stündigtes Kochen von 5 g Monomethyl-*m*-amidophenol, 6 g Acetessigester, 15 g Alkohol und 5 g Chlorzink dar. Giesst man das Reactionsproduct in viel Wasser und krystallisiert den nach eintägigem Stehen abfiltrirten Niederschlag aus verdünntem Alkohol um, so erhält man 5 g der gesuchten Verbindung. Schwefelgelbe, verfilzte Nadelchen mit 1 Mol. Krystallwasser. Schmp. 123°.

$C_{11}H_{11}O_2N \cdot H_2O$. Ber. H_2O 8.7. Gef. H_2O 8.6.
 $C_{11}H_{11}O_2N$. Ber. C 69.8, H 5.8.
Gef. » 69.8, » 6.0.

Die Lösungen in organischen Solventien besitzen grünlich-blaue Fluorescenz. Löslich in starken Mineralsäuren; daraus durch Wasser gefällt. Verhält sich gegen Alkalien wie die Amidoverbindung.

Nitrosamin. Durch dieses wurde vorstehende Verbindung als secundäre Base charakterisiert. Es entsteht als dunkelgelber Niederschlag, wenn die schwefelsaure Lösung des Cumarsins mit der nötigen Menge Nitritlösung versetzt wird. Dunkelgelbe, zu Warzen ver-

einige Nadelchen aus Alkohol vom Schmp. 189°. Giebt die Liebermann'sche Reaction.

$C_{11}H_{10}O_3N_2$. Ber. N 12.8. Gef. N 12.8.

p-Dimethylamido- β -methylcumarin, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_3 \begin{array}{c} C(CH_3):CH \\ \diagdown \\ O \\ \diagup \\ CO \end{array}$.

Diese Verbindung, identisch mit dem Condensationsproduct aus *m*-Dimethylamidophenol und Acetessigester, entsteht beim Erhitzen des Amidocumarins mit Jodmethyl auf 100° nur in geringen Mengen, weil das Hauptproduct dabei auch bei Anwendung von nur 1 oder 2 Mol. Jodmethyl das unten beschriebene Ammoniumjodid ist. Erhitzt man dieses über den Schmelzpunkt, so entweicht unter Schäumen Jodmethyl und es hinterbleibt die tertiäre Base. Man nimmt sie in verdünnter Salzsäure auf, filtrirt, fällt mit Alkali und krystallisiert aus verdünntem Alkohol um. Das Präparat besitzt alle Eigenschaften der in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen Base, enthält 3 Mol. Wasser und schmilzt bei 143°.

$C_{12}H_{15}O_2N \cdot 3H_2O$. Ber. H_2O 21.0. Gef. H_2O 20.8.

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

Gef. » 71.1, » 6.5.

p-Methylcumarin-*p*-trimethylammoniumjodid.

$J(CH_3)_3N \cdot C_6H_3 \begin{array}{c} C(CH_3):CH \\ \diagdown \\ O \\ \diagup \\ CO \end{array}$.

Kocht man Amido- β -methylcumarin mit Jodmethyl und Holzgeist, so findet keine Reaction statt. Erhitzt man aber im Einschmelzrohr einige Stunden auf 100° (5 g Base und 12–13 g Jodmethyl), so entsteht das Ammoniumjodid in quantitativer Ausbeute, welches, eventuell unter Zusatz von Thierkohle, aus wenig kochendem Wasser umkrystallisiert wird. Zu Büscheln vereinigte Nadeln, die, rasch erhitzt, bei 188° unter Aufschäumen in Jodmethyl und die tertiäre Base zerfallen.

$C_{13}H_{16}O_2NJ$. Ber. C 45.2, H 4.6, J 36.8.

Gef. » 45.4, » 5.0, » 36.4.

Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, äusserst schwer in Alkohol. Die verdünnten Lösungen fluoresciren blau. Silberoxyd fällt aus der wässrigen Lösung Jodsilber; in dem alkalisch reagirenden Filtrat ist natürlich das Ammoniumhydroxyd enthalten. Platinchlorid fällt in ährenförmig gruppirten Prismen ein schwer lösliches Platinat.

β-Methylumbelliferon, $HO \cdot C_6H_3 \begin{array}{c} C(CH_3):CH \\ \diagdown \\ O \\ \diagup \\ CO \end{array}$.

Die relative Stellung der Amidogruppe im Amidocumarin ergiebt sich aus der Verwandlung in das *β*-Methylumbelliferon von bekannter Constitution.

5 g Amidocumarin wurden in stark schwefelsaurer Lösung mit 2 g Natriumnitrit diazotirt und hierauf allmähhlich zum Kochen erhitzt,

bis kein Stickstoff mehr entwich. Beim Abkühlen der heiss von einem rothen Niederschlag (Azokörper?) abfiltrirten Flüssigkeit krystallisiert das Umbelliferon in Nadeln aus, die nach dem Umkristallisiren bei 185° schmelzen, 1 Mol. Wasser enthalten und alle übrigen Eigenschaften dieser Verbindung besitzen.

$C_{10}H_8O_3$, H_2O . Ber. C 61.9, H 5.2.
Gef. » 62.1, » 5.3.

549. H. v. Pechmann und Otto Schwarz: Studien über Cumarine. -- IV. Einwirkung von *m*-Amidophenol auf Acetessigester.

[Aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Tübingen.]

(Eingegangen am 23. December.)

*Trennung der aus *m*-Amidophenol, Acetessigester und alkoholischem Chlorzink entstehenden Producte.*

Bei der Condensation von *m*-Amidophenol und Acetessigester durch Chlorzink entstehen, wie in der ersten der drei vorstehenden Mittheilungen ausgeführt ist, folgende vier Verbindungen: *p*-Amido- β -methylcumarin, 7(?)-Oxylepidon, ein Trimethyloxydihydrochinolin und ein Trimethyldihydrochinocumarin.

Es wurden 100 g *m*-Amidophenol, 140 g Acetessigester, 200 g Alkohol und 200 g 50-procentiges, alkoholisches Chlorzink 10—12 Stunden unter Rückfluss gekocht und nach dem Erkalten allmählich mit der 10-fachen Menge Wasser versetzt. Der Niederschlag, welcher nach 24 Stunden abgesaugt wird, enthält die vier genannten Verbindungen, die folgendermassen isolirt werden.

Das Gemenge wird zuerst mit ca. 5-procentiger Salzsäure erschöpft, wodurch das Amidocumarin und das Oxydihydrochinolin in Lösung gehen. Aus dieser fällt überschüssige, verdünnte Natronlauge das Amidocumarin (Ausbeute 20—25 g), während das Dihydrochinolinderivat in der alkalischen Flüssigkeit gelöst bleibt, woraus es nach dem Filtriren durch Essigsäure abgeschieden wird (Ausbeute 10—12 g). Der in verdünnter Salzsäure unlösliche Theil des Reactionsproductes wird mit 5-procentiger Natronlauge geschüttelt, wodurch das Oxylepidon gelöst und durch verdünnte Salzsäure wieder gefällt wird (Ausbeute 40 g). Die in Salzsäure und in Natronlauge unlösliche Portion des Reactionsproductes endlich besteht aus dem hydrirten Oxychinocumarin (Ausbeute 20—25 g).

Die Reinigung dieser Producte wird später bei den einzelnen Verbindungen beschrieben.