

bis kein Stickstoff mehr entwich. Beim Abkühlen der heiss von einem rothen Niederschlag (Azokörper?) abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirt das Umbelliferon in Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisiren 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.

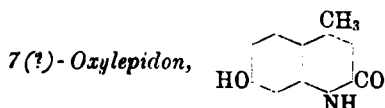
Es wurden 100 g *m*-Amidophenol, 140 g Acetessigester, 200 g Alkohol und 200 g 50-procentiges, alkoholisches Chlorzink 10–12 Stunden unter Rückfluss gekocht und nach dem Erkalten allmählich mit der 10-fachen Menge Wasser versetzt. Der Niederschlag, welcher nach 24 Stunden abgesaugt wird, enthält die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

p-Amido- β -methylcumarin.

Siehe die vorstehende Mittheilung.



Diese Verbindung ist von E. Besthorn und H. Byvanck ¹⁾ aus 7(?) - Amidolepidon dargestellt worden. Wir erhielten sie zuerst aus *m*-Amidophenol und Acetessigester durch Condensation mit alkoholischem Chlorzink. Die in verdünnten Alkalien lösliche und in verdünnten Säuren unlösliche Portion des Reactionsproductes (siehe oben) wird zur Reinigung nochmals in verdünntem Alkali aufgenommen, filtrirt und mit Essigsäure gefällt. Dann wird getrocknet, in möglichst wenig kochendem Alkohol gelöst und mit dem doppelten Volum rauchender Salzsäure versetzt, wodurch im Laufe eines Tages die Verbindung als salzsaures Salz in gelblichen Nadeln auskrystallisirt. Diese wurden dann in verdünnter Natronlauge gelöst, mit verdünnter Essigsäure wieder ausgefällt und endlich der Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Weisse, verfilzte Nadelchen mit 1 Mol. Wasser, das bei 105° entweicht. Besitzen keinen scharfen Schmelzpunkt; werden bei 280° braun und schmelzen zwischen 290 und 300°.

C₁₀H₉O₂N, H₂O. Ber. C 62.2, H 5.7, N 7.2, H₂O 9.3.

Gef. » 62.1, 62.2, » 6.0, 5.8, » 7.3, » 9.3, 9.2, 9.5.

C₁₀H₉O₂N. Ber. C 68.6, H 5.1, N 8.0.

Gef. » 68.7, 69.1, » 5.4, 5.6, » 8.2.

In grösserer Menge entsteht die Verbindung, wenn man in Gegenwart von etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Chlorwasserstoff condensirt, sonst wie beschrieben arbeitet und das Oxylepidon aus dem eingedampften Rohproduct unmittelbar durch rauchende Salzsäure abscheidet.

Zur Darstellung des Oxylepidons erhitzt man äquimolekulare Mengen *m*-Amidophenol und Acetessigester 5—6 Stunden lang im Rohr auf ca. 150°. Das feste, mit verdünntem, kaltem Alkohol abgespülte Reactionsproduct wird in verdünnter Natronlauge aufgenommen, durch Essigsäure ausgefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Weisse, verfilzte Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, die zwischen 290 und 300° schmelzen.

C₁₀H₉O₂N, H₂O. Ber. C 62.2, H 5.7, N 7.2, H₂O 9.3.

Gef. » 62.0, » 5.6, » 7.2, » 9.6.

C₁₀H₉O₂N. Ber. C 68.6, H 5.1.

Gef. » 68.7, 68.4, » 5.4, 6.0.

¹⁾ Diese Berichte 31, 802.

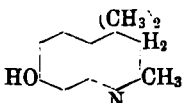
Die Eigenschaften der nach beiden Methoden dargestellten Verbindungen stimmen sowohl unter sich als mit den Angaben von Besthorn und Byvanck überein. Sehr schwer löslich in Wasser, Aether, Benzol, leichter in Alkohol. Die Lösung in sehr verdünnten Alkalien oder Alkalicarbonaten ist farblos und besitzt blaue Fluorescenz. Starke Natronlauge fällt daraus perlmutterglänzende Blättchen eines Natriumsalzes. Löslich in starker Salzsäure, woraus viel Wasser die ursprüngliche Substanz ausfällt. Aus der Lösung in heisser, verdünnter Salzsäure krystallisirt das salzsaure Salz in schönen glänzenden Nadeln aus, welche beim Uebergiessen mit Wasser die Säure abgeben und matt werden. Das Pikrat bildet lange, gelbe Nadeln. Ferrichlorid färbt die alkoholische Lösung gelbroth. Essigsäureanhydrid liefert eine

Monoacetylverbindung, wobei zweifellos die im Benzolkern befindliche Hydroxylgruppe acetylirt wird, unter Berücksichtigung der Unmöglichkeit, Lepidon oder Carbostyrl in ein Acetylderivat überzuführen. Lange, weisse Nadeln aus Alkohol. Sintern bei 240° und schmelzen bei $250-254^{\circ}$. Durch Alkalien leicht verseift.

$C_{12}H_{11}O_3N$. Ber. C 66.4, H 5.1.
Gef. » 66.0, 66.4, » 5.4, 5.3.

Monobenzoylverbindung. 2 g Oxylepidon, 1.5 g Benzoylchlorid und 1.8 g Pyridin wurden mit einander erwärmt und das Product aus Alkohol umkrystallisirt. Weisse Nadelchen, Schmp. 288° . Durch verdünnte Alkalien allmählich verseift.

$C_{17}H_{13}O_3N$. Ber. C 73.1, H 4.7.
Gef. » 73.0, » 5.2.

2.4.4-Trimethyl-7(?)-oxy-3.4-dihydrochinolin, 

Aus dieser Verbindung besteht die bei der Condensation von *m*-Amidophenol und Acetessigester durch alkoholisches Chlorzink entstehende, sowohl in verdünnten Säuren als Alkalien lösliche Portion; in grösserer Menge entsteht sie bei Anwendung der doppelten Quantität Acetessigester.

Zur Darstellung erhitzt man gleiche Mengen *m*-Amidophenol und Mesityloxyd 1 Stunde lang auf dem Wasserbad, bis die Menge des sich allmählich abscheidenden Wassers nicht mehr zunimmt. Das Product erstarrt beim Erkalten wie Colophonium. Es wurde zur Reinigung in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und durch Eingiessen in überschüssige verdünnte Sodalösung als helles, amorphes Pulver gefällt; hierauf wurde in Natronlauge gelöst und durch Essigsäure oder Kohlensäure wieder abgeschieden.

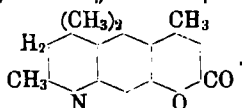
Die getrocknete Verbindung bildet ein graues Pulver, welches in fast allen Solventien leicht löslich ist und nicht in deutlich krystallisirtem Zustand erhalten wurde. Ebenso wenig krystallisirten das Acetyl-, Benzoyl- oder *p*-Brombenzoyl-Derivat. Zur Analyse wurde in Alkohol gelöst und durch Wasser gefällt. Amorphes Pulver ohne scharfen Schmelzpunkt.

$C_{19}H_{15}ON$. Ber. C 76.2, H 7.9, N 7.4.

Gef. » 75.6, » 7.6, » 7.6.

Löslich in Säuren und Alkalien; beim Kochen dieser Lösungen tritt keine Veränderung ein. Ferrichlorid färbt die alkoholische Lösung schön violett. Durch Condensation mit Acetessigester entsteht das folgende Cumarin.

2.4.4-Trimethyl-3.4-dihydrochino- β -methylcumarin,



Dieses bildet den sowohl in verdünnten Säuren als Alkalien unlöslichen Antheil des aus *m*-Amidophenol und Acetessigester entstehenden Verbindungsgemenges, der zur Reinigung aus siedendem Eisessig umkrystallisirt wird.

Zur Darstellung condensirt man das Oxytrimethyldihydrochinolin mit Acetessigester. 25 g des Chinolinderivates wurden in 50 g Alkohol gelöst, mit 25 g Acetessigester und 50 g 50-proc. alkoholischem Chlorzink versetzt und 10 Stunden lang gekocht, bis der gelbe krystallinische Niederschlag nicht mehr zunimmt. Die Condensation kann ebenso gut durch Stehenlassen mit concentrirter Schwefelsäure als mit Natriumalkoholatlösung ausgeführt werden. Schwefelgelbe Blättchen. Schmp. 268°.

$C_{16}H_{17}O_2N$. Ber. C 75.3,

H 6.7,

N 5.5.

Gef. » 75.0, 75.1, 75.1, » 6.9, 6.8, 6.6, » 5.6.

Löslich in heissem Alkohol, Chloroform, Eisessig. Diese Lösungen besitzen blaugrüne Fluorescenz. Löslich in heisser concentrirter Salzsäure, unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien.

Beim Kochen mit alkoholischem Kali geht die Verbindung in Lösung und wird durch Säuren wieder unverändert abgeschieden. Natriumalkoholat und Jodalkyl waren auch unter Druck ohne Einwirkung. Die Verbindung zeigt in dieser Beziehung das Verhalten des Amidocumarins.

2.4.4-Trimethyl-3.4-dihydro-5.8?-dibromchino- β -methylcumarindibromid.

Die Formeln dieser und der folgenden Verbindungen sind aus der ersten der vorstehenden drei Mittheilungen zu ersehen (vgl. S. 3689—3690).

Dieses Bromderivat entsteht bei der Einwirkung von Brom, auch von weniger als der berechneten Menge, auf das im Vorstehenden beschriebene Chinocumarin. 10 g Chinocumarin werden in 100 g Chloroform suspendirt und bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Mischung von 20 g Brom und dem nämlichen Volum Chloroform versetzt. Das Product lässt man in einer Schale verdunsten, wäscht den Rückstand mit Alkohol und krystallisirt aus kochendem Benzol oder Chloroform um. Grüngelbe Nadelchen, Schmp. 204° unter Zersetzung.

$C_{16}H_{15}O_2NBr_4$. Ber. C 33.5, H 2.6, Br 55.8.

Gef. » 33.5, » 2.5, » 55.5.

2.1.4-Tribrom-3.4-dihydro-5.8?-dibromchino- α -brom- β -methylcumarin.

Man löst die Tetrabromverbindung in heissem alkoholischem Kali, versetzt mit Wasser, wobei keine Fällung eintreten darf, fällt mit Essigsäure und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. Gelbe Nadelchen, Schmp. 191° unter Zersetzung.

$C_{16}H_{14}O_2NBr_3$. Ber. C 39.0, H 2.8, Br 48.8.

Gef. » 39.5, » 2.9, » 48.5.

2.1.4-Trimethyl-3.4-dihydro-5.8-(?)-dibromchino- β -methylcumarilsäure.

Das Tribrom- oder bequemer das Tetrabrom-Derivat wird mit überschüssigem, 10-procentigem, alkoholischem Kali 1 Stunde lang gekocht, d. h. so lange, bis eine Probe nach dem Verdünnen mit Wasser und Verjagen des Alkohols mit Essigsäure eine in kalter Sodalösung lösliche Fällung giebt. Dann kocht man den Alkohol zum Theil fort, verdünnt mit Wasser und fällt mit Essigsäure. Zur Reinigung löst man den Niederschlag in möglichst wenig verdünnter Natronlauge, fällt mit concentrirter Lauge das Natriumsalz aus, saugt stark ab, nimmt in Wasser auf und fällt mit Essigsäure. Weisse Nadelchen aus verdünntem Alkohol. Schmp. 206° unter Zersetzung. Concentrirte Säuren lösen mit blaugrüner Fluorescenz. Ferrichlorid färbt die alkoholische Lösung violett.

$C_{18}H_{15}O_4NBr_2$. Ber. C 44.9, H 3.5, Br 37.3.

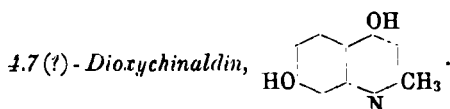
Gef. » 44.9, » 3.9, » 36.7.

Das entsprechende Cumaron entsteht in geringer Menge beim Erhitzen der Säure neben anderen Producten als weisses, sich an der Luft blaufärbendes Sublimat.

Methylester. Die Cumarilsäure wird durch Alkohol und Salzsäure oder Schwefelsäure nicht esterificirt. Das Silbersalz der Säure in ätherischer Suspension setzt sich aber mit Jodmethyl schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig um. Der Ester krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln. Schmp. 138° . Leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Alkalien leicht zur Säure verseifbar.

$C_{17}H_{17}O_3NBr_2$. Ber. C 46.0, H 3.8.

Gef. » 45.8, » 4.1.



Aequimolekulare Mengen *m*-Amidophenol und Acetessigester werden 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei unter Abscheidung von Wasser *m*-Oxyphenylamidocrotonester, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, entsteht. Das Reactionsproduct wurde in Aether aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und nach Entfernung des Lösungsmittels in einem Fractionirkölbchen im Metallbad rasch auf $250 - 260^\circ$ erhitzt. Es destillirt Alkohol ab und der Rückstand erstarrt nach dem Erkalten krystallinisch. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol entstehen weisse, 1 Mol. Wasser enthaltende Nadeln, die ohne Schmelzpunkt über 300° verkohlen. Löslich in verdünnten Alkalien. Löslich in concentrirten Säuren, woraus Wasser die unveränderte Verbindung ausfällt. Ferrichlorid färbt die alkoholische Lösung gelbroth.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}, \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 62.2, H 5.7, H_2O 9.3.

Gef. » 62.3, » 6.0, » 9.4.

Diacetylverbindung. Entsteht beim Erwärmen des Dioxychinaldins mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad. Weisse Nadelchen aus verdünntem Eisessig oder aus Alkohol, welche bei ca. 225° sintern und bis 232° geschmolzen sind. Durch verdünnte Alkalien werden sie leicht verseift.

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 64.9, H 5.0.

Gef. » 64.7, » 5.2.

Berichtigung.

Jahrgang 32, S. 3193, Z. 20 v. o. lies: »mit Silbernitrat und Barytwasser versetzten« statt »mit Silbernitrat versetzten«.