

Diese Reaction des Benzalanilins gab auch Gelegenheit, die je nach der Qualität der benachbarten Gruppen und der Agentien sehr verschiedene Additionsfähigkeit der Azomethingruppe zu beobachten. Das Phenylsenföl, das mit Anilin bei gewöhnlicher Temperatur in energischer Weise unter Lösung der Doppelbindung und Bildung von Sulfocarbanilid reagirt, wird von Thioessigsäure selbst bei längerem Erhitzen auf 100° im Rohr nicht verändert. Bei zweistündigem Erhitzen beider auf 200° jedoch erhält man als Hauptproducte der eingetretenen Reaction Acetanilid und Schwefelkohlenstoff, welch' letzterer mittels des daraus erhaltenen xanthogensauren Kaliums und des entsprechenden gelben Kupfersalzes nachgewiesen wurde.

Es hat also intermediär Anlagerung von Thioessigsäure stattgefunden.

Ich gedenke, das Studium der Einwirkung von Thioessigsäure auf Anil- und auch Dipbenamin-Verbindungen der Aldehyde fortzusetzen.

Hrn. stud. M. Goldschmidt, der mich bei einem Theile dieser Arbeit auf das Trefflichste unterstützte, sage ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

**104. H. v. Pechmann und Julius Obermiller: Ueber
Abkömmlinge des β -Methylumbelliferons¹).**

[Studien über Cumarine, IX. Mittheilung.]

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen,)

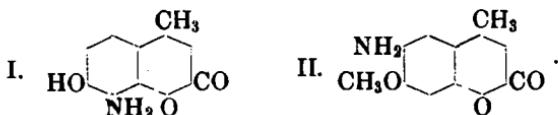
(Eingegangen am 27. Februar 1901.)

Nach der von v. Pechmann und Duisberg entdeckten Cumarsinsynthese lassen sich mit guten Ausbeuten nur solche Phenole mit Acetessigester condensiren, welche zwei Hydroxyle in der *m*-Stellung enthalten. Ursprünglicher Zweck vorliegender Untersuchung war es, an dem leicht zugänglichen β -Methylumbelliferon festzustellen, ob sich Oxycumarine successive nitiren, amidiren und hydroxyliren und so in neue, durch directe Synthese nicht darstellbare Oxycumarine verwandeln lassen. v. Pechmann und J. B. Cohen²) haben schon einen diesbezüglichen vorläufigen Versuch angestellt, — aber ohne Erfolg. Wir haben diese Untersuchung weitergeführt, ohne dass es bisher gelungen ist, die Amidogruppe des 3-Amido- β -methylum-

¹) Vergl. Dissert. von J. Obermiller, Tübingen, 28. Februar 1900.

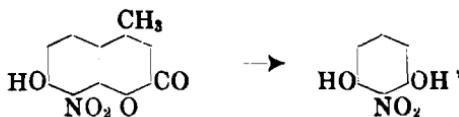
²) Diese Berichte 17, 2136 [1884].

belliferons (I), dessen Methyl- oder Acetyl-Derivats, und des 5-Amido- β -methylumbelliferonmethylethers (II), unmittelbar über die Diazoverbindung durch Hydroxyl zu ersetzen.

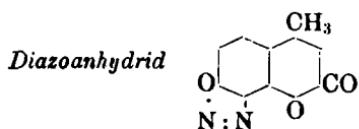


Im Laufe der Untersuchung sind wir auf Wahrnehmungen gestossen, welche ausserhalb des Gebietes der engeren Cumaringchemie liegen und nicht ohne allgemeines Interesse sind. Sie haben auch eine gewisse praktische Bedeutung, weil die betreffenden Verbindungen wegen ihrer guten Eigenschaften sich in besonderem Maasse zur Untersuchung eignen. Es handelt sich um Beobachtungen aus den Capiteln der *Diazochemie* und der sogenannten *abnormalen Reactionen*, resp. der *intramolekularen Umlagerungen*.

Durch Nitrieren von β -Methylumbelliferon kann man als einziges Product das dimorphe 3-Nitro- β -methylumbelliferon erhalten, in welchem die Stellung der Nitrogruppe durch Abspaltung von 2-Nitroresorcin,



bewiesen ist. Durch Reduction entsteht 3-Amido- β -methylumbelliferon. Letzteres geht beim Diazotiren in das rothe, schön krystallisirende



über. Dieses zeigt fast alle typischen Diazoreactionen, mit Ausnahme der Ersetzbarkeit der Amido- durch die Hydroxyl-Gruppe; jedoch scheint es, wie später mitgetheilt werden wird, möglich zu sein, auch diese Reaction auf einem Umwege — und zwar über das Hydrazin — zu realisiren. v. Pechmann und Cohen¹⁾ hatten die genannte Diazoverbindung in Händen, hielten sie aber auf Grund ihres Verhaltens beim Kochen mit verdünnten Säuren und der Analyse eines nicht homogenen Präparates (s. u.) für einen Nitrosokörper, welcher nun aus der Literatur zu streichen ist.)

¹⁾ Diese Berichte 17, 2138 [1884].

Das Diazoanhydrid ist eine äusserst charakteristische Substanz, welche folgende Reactionen zeigt:

1. In Säuren ist es mit gelber Farbe löslich und wird daraus durch Soda oder Natriumacetat unverändert als rothes Krystallpulver gefällt. Die sauren Lösungen enthalten jedenfalls die Salze des nicht isolirbaren Diazohydroxyds, das gelbe salzsaure Salz,



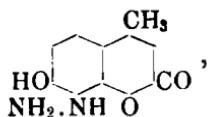
ist exsiccatorbeständig und kann isolirt und analysirt werden.

Während das Anhydrid in trocknem Zustand ziemlich unverändert bleibt, färbt sich das salzsaure Salz im Lichte roth. Besonders charakteristisch ist, dass die Salzlösungen zwar im Dunkeln haltbar sind, am Lichte jedoch sich rasch unter Abscheidung rother Flocken (s. unter 6) zersetzen, ohne dass Stickstoffentwicklung sichtbar wird.

2. Kocht man die Lösungen der Diazoverbindung in Säuren, so findet nur eine schwache Gasentwickelung statt. Die Flüssigkeit trübt sich unter Ausscheidung rother Flocken (s. u. 6) und das heisse Filtrat enthält β -Methylumbelliferon, sodass die Diazogruppe nicht durch Hydroxyl, sondern durch ein Wasserstoffatom substituirt wird. Fast augenblicklich, und zwar dann unter lebhafter Gasentwicklung, findet diese Umwandlung in Gegenwart von Kupferpulver statt.

3. Alkalien lösen mit blutrother Farbe; Säuren fällen daraus rothe Flocken, ohne dass die Diazoverbindung wieder regenerirt werden kann.

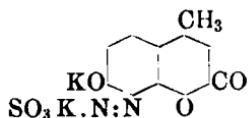
4. Reductionsmittel wirken äusserst leicht ein. Stannochlorid und Salzsäure erzeugen ein weisses, unlösliches Zinnsalz, aus welchem das Hydrazin



isolirt werden kann. Es zeigt alle typischen und einige neue Eigenschaften der Hydrazine. Wahrscheinlich kann darin die Hydrazin gruppe durch Hydroxyl ersetzt werden. Die Verbindung wird zur Zeit eingebender studirt, worüber später berichtet werden wird.

5. Schweflige Säure, Mono- und Dialkalisulfite werden addirt, wobei gelbe oder rothe Producte entstehen. Vorläufig ist nur

die rothe Verbindung mit Kaliumsulfit, welche wahrscheinlich die Zusammensetzung



besitzt, analysirt worden. Die Addition erfolgt demnach nicht an der doppelten Stickstoffbindung, wie dies H. v. Pechmann z. B. für Diazosulfosäure nachgewiesen hat, sondern unter gleichzeitiger Aufsprengung des Azoringes.

6. In alkalischer Lösung kuppelt die Substanz mit Phenolen. Die rothe Combination mit β -Methylumbelliferon ist möglicher Weise identisch mit dem Zersetzungsp product der sauren Lösungen des Diazo-körpers im Tageslicht. — Fügt man zur salzauren Lösung der Diazoverbindung etwas Dimethylanilin, so tritt keine Farbenveränderung ein.

Ausser dem β -Methylumbelliferondiazoanhydrid, sind schon einige andere Verbindungen studirt worden, welche in die Gruppe der *o*-Diazoanhydride gehören, ich nenne das *o*-Diazophenol von Hantzsch und Davidson¹⁾, die Naphtoldiazoanhydride von E. Bamberger und Marie Baum²⁾ und das Anhydrid der Diazotetronsäure von L. Wolff³⁾, resp. L. Wolff und Lüttringhaus⁴⁾. Ein Vergleich ergiebt, dass das β -Methylumbelliferondiazoanhydrid theils den genannten Körpern ähnlich ist, theils von denselben abweicht; am nächsten steht es dem 1.2-Naphtalendiazoxyd von E. Bamberger und Baum, namentlich bezüglich Färbung und Lichtempfindlichkeit, während es sich davon durch die Unmöglichkeit des directen Ersatzes der Amidogruppe durch Hydroxyl unterscheidet.

Verhalten von 3-Amido- und 5-Amido- β -Methylumbelliferonmethylläther gegen salpetrige Säure.

Zur Verhinderung der Anhydrisirung der Diazoverbindung des β -Methylumbelliferons sollte Letzteres vorher im Phenolhydroxyl alkylirt werden.

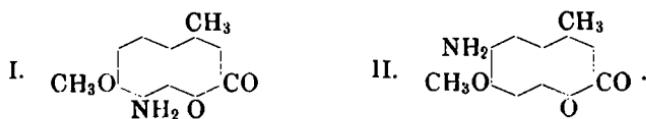
Fürt man in die Hydroxylgruppe des 3-Nitro- β -methylumbelliferons Methyl ein und reducirt, so erhält man 3-Amido- β -methylumbelliferon (I). Nitrit man umgekehrt den Methyläther des β -Methylumbelliferons, so entstehen zwei Nitroproducte, welche bei

¹⁾ Diese Berichte 29, 1526 [1896].

²⁾ Vierteljahrsschr. d. naturforsch. Ges. in Zürich 1898, 327.

³⁾ Ann. d. Chem. 312, 121 [1900]. ⁴⁾ Ann. d. Chem. 312, 143 [1900].

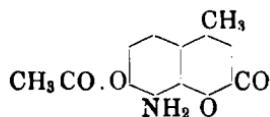
der Reduction obiges 3-Amido- (I) und ein neues 5-Amido- β -Methyl-umbelliferon (II) liefern:



Durch Diazotirung beider Basen resultiren farblose Lösungen, welche mit alkalischem Resorcin kuppfeln, sodass der Prozess normal verlaufen zu sein scheint. Trotzdem entwickeln die Diazolösungen beim Erhitzen nur äußerst wenig Stickstoff und besitzen so grosse Beständigkeit, dass die Einführung der Hydroxylgruppe ebenfalls nicht bewerkstelligt wurde.

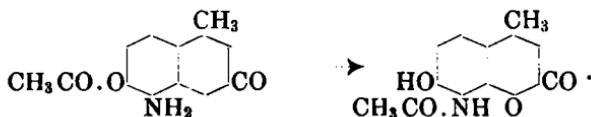
Ueber die vier Acetyl derivate der 3-Amido- β -methylumbelliferons¹⁾.

In der gleichen Absicht wie die Methyläther von 3- und 5-Amido-methylumbelliferon sollte auch der *O*-Essigester des 3-Amido-methylumbelliferons

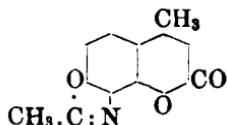


diazotirt werden. Das Unternehmen scheiterte an der Unmöglichkeit, jenen Ester zu isoliren. Die nähere Untersuchung dieser Erscheinung hat zu interessanten Beobachtungen über die Acetyl derivate jenes *o*-Amidophenols geführt.

Durch Reduction von 3-Nitro- β -methylumbelliferonacetat erhält man statt der erwarteten Base, offenbar durch Wanderung des Acetys vom Hydroxylsauerstoff zum Aminostickstoff, 3-Acetamido- β -methylumbelliferon:

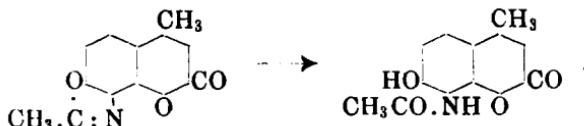


Es wurde dann festgestellt, dass unter besonderen Cautelen die Reduction zu dem gemeinsamen Anhydrid dieser Acetylverbindungen, dem Aethenyl-3-amido- β -methylumbelliferon

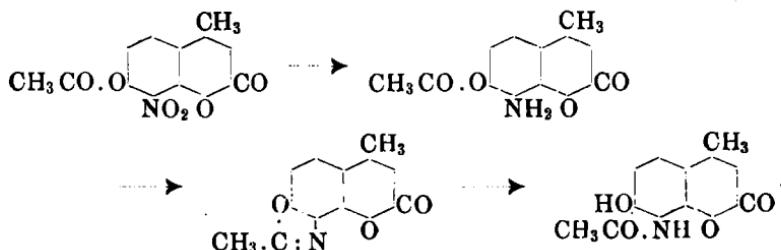


¹⁾ Von J. Obermiller vorgetragen in der Sitzung der Tübinger chemischen Gesellschaft vom 15. December 1899, vergl. Chem.-Ztg. 1899, 1077.

führen kann. Dieses Anhydrid ist eine schwache Base, welche langsam in Salzsäure geht, sich in dieser Lösung aber nach 1—2 Minuten, fast augenblicklich beim Erwärmen, in Acetamidoumbelliferon aufspaltet, welches ausfällt:

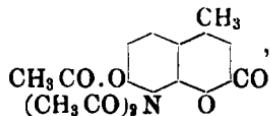


Daraus muss der Schluss gezogen werden, dass bei der Reduction des Nitroacetates eine Wanderung der Acetylgruppe stattfindet und die Bildung des Acetamidoumbelliferons in drei Phasen erfolgt:



Die Reaction bildet einen weiteren Fall einer längst bekannten Umlagerung. Aus neuester Zeit liegen darüber Beobachtungen von J. H. Ransom¹⁾ am *o*-Oxyphenylurethan und von A. Einhorn²⁾ an aromatischen *o*-Oxyamidosäureestern vor. Beide Forscher kommen bezüglich des Mechanismus der Reaction auf Grund ausführlicher Discussionen zu dem Resultat, dass die Anhydrobase intermediär nicht entsteht. Für die Richtigkeit unserer Anschauung, dass wenigstens in dem hier geschilderten Fall vorübergehend die Anhydrobase auftritt, sprechen ausser dem Mitgetheilten auch neuere Beobachtungen von Claisen und Haase³⁾ und von W. Wislicenus und Körber⁴⁾, dass Acyle vom Sauerstoff sogar an den Kohlenstoff wandern können.

3-Amido- β -methylumbelliferon zeigt gegen Essigsäureanhydrid ein bemerkenswertes Verhalten insofern, als es damit ohne Weiteres das Triacetyl derivat,



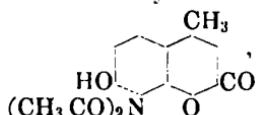
liefert. Der Vorgang steht im Einklang mit den Erfahrungen von

¹⁾ Diese Berichte 33, 199 [1900]. ²⁾ Ann. d. Chem. 311, 34 [1900].

³⁾ Diese Berichte 33, 3778 [1900]. ⁴⁾ Diese Berichte 34, 218 [1901].

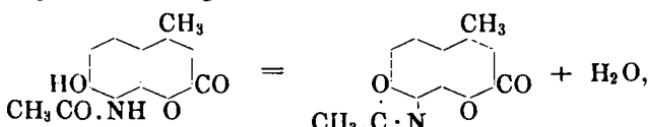
Ulfers und v. Janson¹⁾), dass die Diacetylierung der Amidogruppen durch die Anwesenheit negativer Gruppen in Orthostellung begünstigt wird, was insofern bemerkenswerth ist, als nach Beobachtungen in den verschiedensten Körpergruppen die Reactionsfähigkeit einer Gruppe durch Orthosubstituenten in der Regel abgeschwächt wird.

Die Triacetylverbindung geht durch alkoholisches Kali glatt in Lösung, woraus Säuren das Diacetyl derivat,

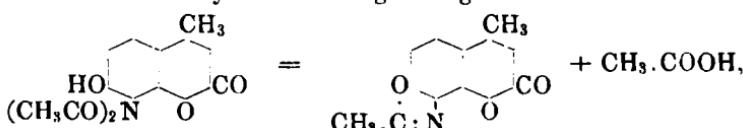


fällen. Dieses spaltet beim Stehen in concentrirter Salzsäure ein weiteres Acetyl ab unter Bildung des schon erwähnten Acetamido-umbelliferons, welches durch kochende Salzsäure endlich zu Amidoumbelliferon verseift wird.

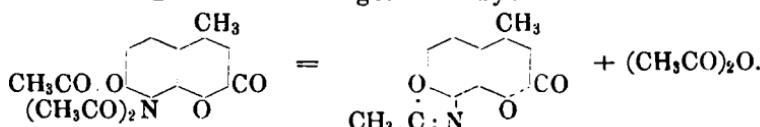
Zu bemerken ist noch das analoge Verhalten der drei Acetyl-derivate bei der trocknen Destillation, wobei das oben erwähnte Aethenyl- β -methylumbelliferon entsteht. Während die Monacetylverbindung dabei ausserdem Wasser liefert:



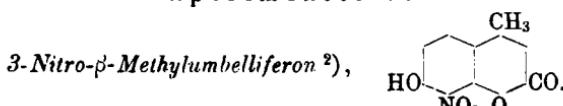
tritt bei der Diacetylverbindung Essigsäure auf:



und bei dem Triderivat Essigsäureanhydrid:



Experimentelles.



50 g β -Methylumbelliferon (roh) werden in der zehnfachen Menge kalter concentrirter Schwefelsäure gelöst und unter Eintropfen einer

¹⁾ Diese Berichte 27, 97 [1894].

²⁾ H. v. Pechmann und J. B. Cohen, diese Berichte 17, 2136 [1884].

Mischung von 18 g reiner Salpetersäure und 50 — 60 g concentrirter Schwefelsäure unterhalb 0° turbinirt. Durch Eingießen in Wasser erhält man den Nitrokörper in gelben Flocken, welche einmal in verdünnter Natronlauge gelöst und durch Säure wieder ausgefällt werden. Dieses Präparat ist für die Weiterverarbeitung von genügender Reinheit.

Zur Ergänzung der früheren Angaben diene Folgendes. Die Verbindung ist dimorph. Aus heissem Nitrobenzol krystallisiert sie in hellgelben Nadelchen, Schmp. 228 — 229°; aus einer Mischung von Nitrobenzol und Alkohol in Verhältniss von 2:1 erhält man citronengelbe Prismen, Schmp. 255°. Die hochschmelzende Form wurde von J. B. Cohen analysirt, die niedrig schmelzende hat die nämliche Zusammensetzung:

$C_{10}H_7O_5N$. Ber. C 54.3, H 3.2.
Gef. » 54.1, 54.1, » 3.2, 3.2.

Die Verbindung ist nicht nur in Alkalien, sondern auch in Alkalicarbonaten leicht löslich. Diese gelben Lösungen fluoresciren nicht¹⁾.

2. *Nitroresorcin*.

β -Methylumbelliferon wird durch längeres Kochen mit verdünnter Natronlauge gespalten unter Bildung von Resorcin. Zur Ortsbestimmung der Nitrogruppe in vorstehender Verbindung wurde Letztere ebenso behandelt, wobei jedoch der Geruch nach Ammoniak auftrat und eine tiefergrifende Zersetzung stattfand. Dagegen gelang die Spaltung durch 5 — 6-stündiges Erhitzen mit der zehnfachen Menge starken Ammoniaks auf höchstens 80 — 85° im Rohr. Aus dem ange-säuerten Reactionsproduct entführte Wasserdampf einen gefärbten Körper, welcher dem Destillat durch Aether entzogen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde. Orangerote Nadeln, Schmp. 85°. Süßlicher Geruch. Identisch mit dem zum Vergleich dargestellten 2-Nitroresorcin von Weselsky und Benedikt²⁾.

$C_6H_5O_4N$. Ber. C 46.5, H 3.2.
Gef. » 46.3, » 3.5

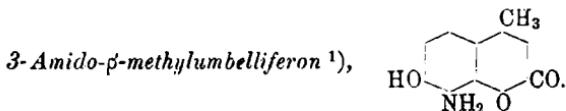
2 *Nitro-dibenzoylresorcin*

wurde zur besseren Charakterisirung des durch kein näheres Derivat bisher gekennzeichneten 2-Nitroresorcins durch Schütteln mit Soda und Benzoylchlorid dargestellt. Krystallisiert aus verdünntem Alkohol in glänzenden, gelblichen Nadelchen, Schmp. 138 — 139°.

$C_{20}H_{13}O_6N$. Ber. C 66.1, H 3.6.
Gef. » 66.2, » 3.8.

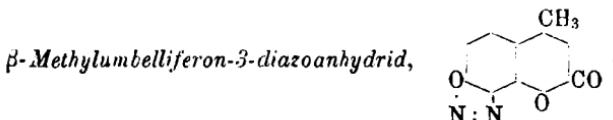
¹⁾ Ich werde über die Fluorescenzerscheinungen der Oxycumarine dem-nächst im Zusammenhang publiciren. H. v. P.

²⁾ Wiener Monatshefte 1, 894 [1880].



22 g Nitromethylumbelliferon werden in die in einem Becherglase befindliche, bis zum Klarwerden erhitzte Lösung von 70 g reinem Stannochlorid, 60 ccm concentrirter Salzsäure und 50 ccm Alkohol, welche während der Reaction auf dem Drahtnetz durch ein Flämmchen erhitzt wird, allmählich eingetragen. Nach 23 Minuten ist Alles gelöst, worauf man 120 ccm concentrirter Salzsäure hinzufügt und 1 Stunde in der Kälte stehen lässt. Die Flüssigkeit ist dann zu einem Brei von Stannisalz erstarzt, welches über Colirtuch abgenutscht und mit concentrirter Salzsäure abgespült wird. Dann wird in Wasser aufgenommen, mit Schwefelwasserstoff entzinnt und das kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmte Filtrat mit Natriumacetat-Lösung ausgefällt. Ausbeute 16 g Base, welche ohne Weiteres zur Weiterverarbeitung geeignet ist.

Leicht löslich in heissem Eisessig, Nitrobenzol und Anilin. Zur besonderen Reinigung braucht man nicht das schwer lösliche Sulfat darzustellen, sondern man krystallisiert aus 1 Vol. Anilin und 2—3 Vol. Alkohol um. Strohgelbe Nadelchen. Im Schmelzröhren färben sie sich bei 240—250° unter partieller Zersetzung und fliessen bei 269—270° vollends zusammen. Löslich auch in Alkalicarbonat mit gelber Farbe und blauer Fluorescenz; beim Stehen färbt sich die Lösung dunkler.



10 g rohes Amidomethylumbelliferon werden in 300 ccm Wasser und 20 g concentrirter Salzsäure gelöst, bei 0—5° auf einmal mit einer Auflösung von 3.6 g Natriumnitrit in wenig Wasser versetzt und so gleich in das Dunkle gestellt. Nach einstündigem Stehen hat sich der grösste Theil der neuen Verbindung in gelbrothen Nadeln oder Prismen abgeschieden, welche nach dem Auswaschen mit Wasser ohne Weiteres rein sind. Im Dunkeln können sie aus heissem Wasser umkrystallisiert werden. Die so dargestellte Substanz verpufft in einem weiten Schmelzröhren bei raschem Erhitzen in der Regel bei 173—175° und verändert sich im braunen Exsiccator nicht.

$C_{10}H_6O_3N_2$. Ber. C 59.4, H 3.0, N 13.8.
Gef. » 59.1, 59.3, » 3.1, 2.6, » 14.1, 14.2, 14.1.

¹⁾ Vergl. diese Berichte 17, 2137 [1884].

Das aus heissem Wasser umkristallisierte Diazoanhydrid wurde ebenfalls analysirt:



Manchmal wurde unter noch nicht ganz genau präzisen Bedingungen ein Product erhalten, welches in der Regel schon bei $135-136^\circ$ verpuffte und ebenfalls aus Wasser umkristallisiert werden konnte.



Eine weitere Verschiedenheit zwischen den beiden Verbindungen konnte nur an den Pikraten beobachtet werden. Das Pikrat der bei 175° verpuffenden Substanz bestand aus kurzen, rothen Prismen, die bei $176-180^\circ$ verpufften, das des bei 135° verpuffenden Präparates aus rothen Nadelchen vom Verpuffungspunkt $160-165^\circ$. Diese Beobachtungen sollen gelegentlich weiter verfolgt werden.

Bezüglich der Verpuffungstemperatur des Diazoanhydrids ist zu bemerken, dass dieselbe nicht nur steigt mit der Geschwindigkeit des Erhitzen, sondern noch viel mehr von der Weite der Schmelzröhren abhängig ist. Bringt man dasselbe Präparat gleichzeitig in einem engen und einem weiten Röhrchen in das Bad, so kann es vorkommen, dass in Ersterem die Substanz ohne in das Auge fallende Erscheinung sich allmählich zersetzt, während die zweite lebhaft verpufft. Diazotirt man in concentrirter Lösung, so erhält man häufig ein Product, welches sich zwischen $135-140^\circ$ unter Bräunung zersetzt, ohne zu verpuffen. Derartige Präparate sind chlorhaltig, d. h. ein Gemenge von Diazoanhydrid und Hydrochlorat, und wahrscheinlich wurde ein solches von J. B. Cohen analysirt.

Das Diazoanhydrid ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, erheilt demselben aber eine rothgelbe Färbung; leicht löslich in heissem Wasser, auch in Alkohol und in Eisessig. In Säuren, namentlich concentrirten, ist es leicht löslich mit gelber Farbe. Während diese Lösungen an einem lichtgeschützten Ort haltbar sind und aus einer Lösung in 50-prozentiger Schwefelsäure nach dreistündigem Erhitzen auf Zusatz von Natriumacetat die ursprüngliche Substanz wieder ausfällt, sind sie im Lichte ausserordentlich zersetzblich unter Ausscheidung rother Flocken. Erwärmst man dagegen mit Kupferpulver, so erfolgt lebhaftes Aufschäumen unter Bildung von ρ -Methylumbelliferon — wobei also die Diazogruppe nicht durch Hydroxyl, sondern durch ein Wasserstoffatom ersetzt wird — und den schon mehrfach erwähnten Flocken.

Salzaures 3-Diazoumbelliferon. Löst man das Anhydrid, event. auch in der Wärme, in concentrirter Salzsäure und stellt in das Vacuum, so erhält man gelbe bis gelbbraune Prismen obiger Verbindung, die

nur wenig Salzsäure verloren haben. Soda oder Acetat fällen daraus das Diazoanhydrid. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Titration nach Gay Lussac. Ber. HCl 15.3. Gef. HCl 14.3.

Von Alkalien wird das Diazoanhydrid mit blutrother Farbe gelöst, Säuren fällen daraus nicht mehr die unveränderte Substanz, sondern rothe Flocken. — Die alkalischen Lösungen kuppeln mit Phenolen. Resorcin und β -Methylumbelliferon liefern ein rothes, R-Salz ein blaues Combinationsproduct; diese zeigen wenig Neigung zur Krystallisation.

Saure Stannochloridlösung erzeugt ein unlösliches Stannidoppelsalz, aus welchem 3-Hydrazino- β -Methylumbelliferon gewonnen werden kann. Dieses reducirt Fehling'sche Lösung bei Zimmer-temperatur und liefert mit Benzaldehyd ein Hydrazon. — Schweflige Säure und deren Alkalosalze werden addirt. Bisulfite liefern gelbe, normale Sulfite rothe Salze. Diese sind wahrscheinlich Salze der β -Methylumbelliferon-3-Diazosulfosäure.

β -Methylumbelliferon-3-diazosulfosaures Kalium krystallisiert aus concentrirter Lösung in mikroskopischen, rothen Nadelchen, welche wahrscheinlich 2 Mol. Wasser enthalten. Das bei 100° getrocknete Salz wurde analysirt.

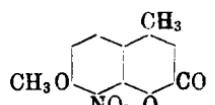
$C_{10}H_7O_6N_2SK$. Ber. S 8.9. Gef. S 9.3.

Ueber die beiden letztgenannten Reactionen wird eingehend später berichtet werden.

Die Liebermann'sche Reaction giebt das Diazoanhydrid nicht, und die gegentheilige frühere Angabe muss auf einer Verwechslung beruhen.

Methyläther.

3-Nitro- β -methylumbelliferonmethyläther,



Nitroumbelliferon wurde mit Holzgeist, der molekularen Menge Natriummethylat und Jodmethyl im Rohr 2 Stunden lang auf 100° erhitzt. Der nach Entfernung des Alkohols hinterbleibende, in Natronlauge unlösliche Theil wurde aus Eisessig umkristallisiert. Kleine, gelbstichige Krystallchen, Schmp. 230°. Ihre Lösungen zeigen keine Fluorescenz. — Dieselbe Verbindung entsteht auch durch Nitration von β -Methylumbelliferonmethyläther (s. u.).

$C_{11}H_9O_5N$. Ber. C 56.2, H 3.8.

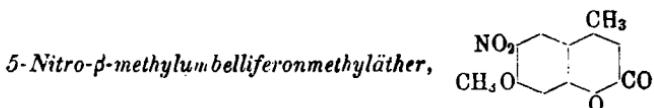
Gef. * 55.9, 56.2, * 3.8, 3.9.



Durch Reduction der vorstehenden Verbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure gewonnen. Das schwer lösliche Zinndoppelsalz wird durch überschüssige Natronlauge zerlegt. Aus 30-prozentigem Alkohol erhält man gelbliche Nadelchen vom Schmp. 161°. Die Lösungen zeigen keine Fluorescenz.

Versetzt man die Lösung in verdünnter Salzsäure mit Nitrit, so entsteht eine kuppelnde Diazolösung, welche selbst nach achtständigem Kochen (auch in Gegenwart von viel Schwefelsäure) diese Eigenschaft noch nicht verloren hat.

$C_{11}H_{11}O_3N$. Ber. C 64.4, H 5.4.
Gef. » 63.7, 63.8, 63.9, » 5.4, 5.4, 5.3.



Durch Nitrieren des β -Methylumbelliferonmethylethers¹⁾ unter Einhaltung der oben für die Nitration des β -Methylumbelliferons gegebenen Vorschrift erhält man 2 Mononitrokörper, das vorstehend beschriebene 3-Nitroderivat und eine Nitroverbindung, in welcher die Nitrogruppe wahrscheinlich die 5-Stellung einnimmt, wofür jedoch bis jetzt kein direchter Nachweis vorliegt. Die Trennung der Isomeren kann durch Nitrobenzol-Alkohol bewerkstelligt werden, worin die 3-Nitroverbindung viel leichter als der 5-Nitrokörper löslich ist. Die Verbindung krystallisiert in langen mattgelben Nadeln, Schmp. 281—282°. Die Lösungen fluoresciren nicht. Gegen salpetrige Säure verhält sie sich wie ihr Isomeres.

$C_{11}H_9O_5N$. Ber. C 56.2, H 3.8.
Gef. » 55.8, 55.9, » 4.2, 3.9.



Durch Reduction des vorstehenden Nitrokörpers erhalten. Atlasglänzende Plättchen aus Eisessig-Alkohol. Schmp. 221—222°. Die alkoholische Lösung fluorescirt grün, die schwefelsaure rothviolet. Das

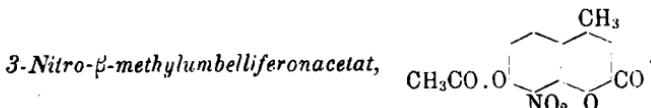
¹⁾ H. v. Pechmann und C. Duisberg, diese Berichte 16, 2125 [1883].

salzsaurer Salz ist schwer, das schwefelsaure noch schwerer löslich. Gegen salpetrige Säure zeigt die Verbindung das Verhalten der isomeren Base.

$C_{11}H_{10}O_3N$. Ber. C 64.4, H 5.4.

Gef. » 63.7, » 5.3.

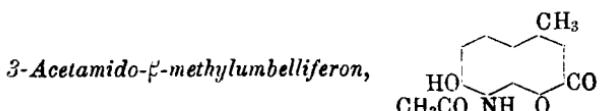
Acetylverbindungen.



Aus 3-Nitro- β -methylumbelliferon durch 15 Minuten langes Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhältlich. Krystallisiert aus verdünnter Essigsäure in farblosen Blättchen. Schmp. 165—166°. Schwerlöslich in Alkohol.

$C_{12}H_{9}O_6N$. Ber. C 54.7, H 3.4.

Gef. » 54.6, 54.7, » 3.5, 3.6.



Dieses Amid entsteht anstatt des erwarteten *O*-Esters aus vorstehender Verbindung durch Reduction nach den üblichen Methoden.

10.6 g gepulvertes Nitroacetat werden mit 30 g Eisessig übergossen und dann mit einer Auflösung von 29 g Stannochlorid in 50 g concentrirter Salzsäure auf einmal versetzt. Man erwärmt gelinde, bis alles gelöst ist, lässt eine Stunde stehen und giesst in 200—250 ccm Wasser. Nach 2 Stunden wird abgesaugt und aus heissem Eisessig umkrystallisiert. Steruförmig gruppierte Nadelchen, Schmp. 290°. Schwer löslich in Alkohol; unlöslich in Benzol oder Chloroform, wie auch die unten beschriebene hydroxylhaltige Diacetylverbindung. Löslich in Alkalien und Soda; diese Lösungen zeigen, wie auch die in Alkohol oder concentrirter Schwefelsäure, blaue, rothstichige Fluorescenz. Die zu erwartende Tafel'sche Reaction tritt nicht auf, vielleicht weil die Lösung in concentrirter Schwefelsäure die Anhydروبase enthält. Eisenchlorid giebt eine braungrüne Reaction.

Durch kochende Salzsäure wird die Base regeneriert.

$C_{12}H_{11}O_4N$. Ber. C 61.8, H 4.7.

Gef. » 61.7, 61.8, » 4.8, 5.0.



Aus dem vorstehend beschriebenen Nitroumbelliferon erhält man diese Verbindung nur unter folgenden Bedingungen:

10.6 g Nitrokörper werden in 30 g heissem Eisessig gelöst und durch rasches Abkühlen in möglichst feiner Vertheilung wieder abgeschieden. Dazu giesst man auf einmal die wieder erkaltete Auflösung von 29 g Stannochlorid in 29 g concentrirter Salzsäure und turbinirt bei einer Temperatur von 40—45°, auf welcher man durch Abkühlung oder Erwärmung hält, bis eine klare Lösung entstanden ist. Diese wird dann unter Umschütteln allmäthlich in einen Scheide-trichter gegossen, welcher mit Chloroform und 33 g einer 30-procen-tigen Natronlauge beschickt ist. Nachdem Alles gelöst ist, lässt man das Chloroform ab, schüttelt noch einmal damit aus, trocknet die vereinigten Auszüge und destillirt. Es hinterbleibt 1 g der Anhydربase als weisse Krystallmasse, welche aus Benzol umkristallisiert wird. Der Schmelzpunkt liegt zuerst bei 196—197° und steigt schliesslich auf 202—203°.

$C_{12}H_9O_3N$. Ber. C 67.0, H 4.2, N 6.5.
Gef. » 67.0, » 4.2, » 6.6.

Vorstehend beschriebene Reaction ist nur von theoretischer Bedeutung. Zur Darstellung der Anhydربase geht man entweder von der eben geschilderten Monacetylverbindung oder von dem unten beschriebenen Diacetyl-derivat aus. Man erhitzt dieselben in einem Fractionirkölbchen mit angeschmolzener Vorlage über den Schmelzpunkt, worauf Wasser resp. Essigsäure abdestilliren und setzt hierauf die Destillation im Vacuum fort, sodass die Anhydربase bei sehr hoher Temperatur übergeht. Sie erstarrt schnell zu einer weissen oder gelblichen Masse, welche, aus Benzol umkristallisiert, bei 202—203° schmilzt.

$C_{12}H_9O_3N$. Ber. C 67.0, H 4.2.
Gef. » 67.0, 67.0, » 4.2, 4.3.

Die Anhydربase, auf beiden Wegen dargestellt, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leichter in Benzol, sehr leicht in Chloroform. Die Löslichkeit in Benzol und Chloroform theilt sie mit der unten beschriebenen Triacetylverbindung und unterscheidet sie von dem hydroxylhaltigen Monoacetyl- und Diacetyl-Derivat. Aus Benzol kristallisiert sie in glänzenden Nadeln, welche beim Stehen in der Mutterlauge in schwer lösliche, sechseitige Prismen übergehen, welche sich durch den Schmelzpunkt nicht unterscheiden.

Die Lösungen zeigen keine Fluorescenz.

In Salzsäure löst sich die Base langsam auf; in der Lösung entsteht allmäthlich, fast augenblicklich in der Wärme, ein Niederschlag von Acetamido- β -methylumbelliferon.



Erhitzt man 3-Amido- β -methylumbelliferon mit Essigsäureanhydrid allein, so wird es nur langsam angegriffen, während es in Gegenwart von Natriumacetat fast augenblicklich gelöst wird.

Die Amidobase wird mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid und etwas Acetat 10—15 Minuten gekocht und dann mit Wasser zerlegt. Weisse Nadeln aus verdünntem Eisessig, Schmp. 183—184°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, sehr leicht in Chloroform. Krystallisiert aus Benzol in sternförmig gruppirten Prismen. — Leicht löslich in alkoholischem Kali, wobei Verseifung zu dem unten beschriebenen Diacetylkörper stattfindet. Giebt die Tafel'sche Reaction. Zerfällt über dem Schmelzpunkt in Essigsäureanhydrid und Aethenylbase.

$C_{16}H_{15}O_6N$. Ber. C 60.6, H 4.7.
Gef. » 60.6, 60.2, » 4.7, 4.8.



Zur Darstellung löst man die Triacetylverbindung in alkoholischem Kali, verdünnt mit Wasser und fällt mit Salzsäure. Nach mehrstündigem Stehen saugt man ab und krystallisiert aus wasserhaltigem Eisessig um. Sternförmig gruppirte Nadelchen. Schmp. 261—262°. Schwer löslich in Eisessig, leichter in Gegenwart von etwas Wasser; sehr schwer löslich in Alkohol. Die alkalischen Lösungen fluoresciren rein blau. Giebt die Tafel'sche Reaction. Wird durch kalte, concentrirte Salzsäure zur Monoacetylverbindung verseift. Ueber dem Schmelzpunkt findet Zerfall in Essigsäure und Aethenylbase statt.

$C_{14}H_{13}O_5N$. Ber. C 61.1, H 4.7.
Gef. » 61.0, 61.2, » 5.0, 5.0.

Hrn. E. v. Krafft haben wir für hilfreiche Unterstützung beim Studium des Diazoanhydrids vielmals zu danken.