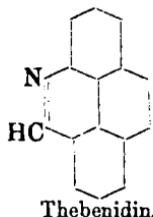
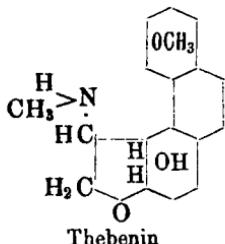


kommenste Analogie. Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass dem Thebenidin eine den genannten Körpern entsprechende Constitution zukommen muss. Es dürfte daher für das Thebenidin, in Anbetracht, dass das Thebenin als wesentlichstes Product der Zinkstaubdestillation Pyren liefert, und im Hinblick auf die von M. Freund¹⁾ unter Annahme gewisser Voraussetzungen gegebene Formel des Thebenins, folgende Formel in Vorschlag kommen:



Von Thebenidin verschieden ist das Morphinidin. Es ist bis jetzt nicht gelungen, Letzteres in krystallisirter Form zu erhalten. Trotzdem zeigt es mit dem Thebenidin völlig gleiches Verhalten gegen Oxydationsmittel, Reductionsmittel und Jodmethyl. Ziemlich beständig gegen Chromsäure in Eisessig, giebt es mit Jodmethyl ein bis jetzt nur als Oel erhaltenes Jodmethylat. Mit Natronlauge giebt dieses ein öliges, in Aether leicht lösliches Hydroxyd, dessen Platindoppelsalz 21.43 pCt. Pt ergab. Beachtet man weiter die auffallende Analogie der Fluorescenzerscheinungen bei Thebenidin und Morphinidin, so liegt die Annahme nahe, dass in Letzterem ein zum Thebenidin in nächster Beziehung stehender Körper mit etwas höherem Molekulargewicht vorliegt. Die Untersuchung des Morphinidins wird fortgesetzt.

Strassburg i. E., Privatlaboratorium.

120. R. Stoermer und G. Calov:

Umwandlungen und Anfspaltung der Cumarilsäure und ihrer Derivate.

(VIII. Mittheilung aus dem Cumarongebiet.)

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. März.)

Durch die Untersuchungen von Kraemer und Spilker²⁾ ist es nicht festgestellt worden, welche Stellung dem Bromatom in dem durch Abspalten von Bromwasserstoff aus dem Cumarondibromid erhältlichen festen Monobromcumaron zukommt, obwohl Simonis und

¹⁾ Diese Berichte 30, 1368 [1897].

²⁾ Diese Berichte 32, 78 [1899].

Wenzel¹⁾ ohne Weiteres die Stellung 1 bei ihren in analoger Weise ausgeführten Umsetzungen dafür annehmen. Vorliegende Arbeit hatte den Zweck, ausgehend von der Cumarsäure, das 1-Bromcumaron darzustellen und dies mit dem schon bekannten zu vergleichen. Dies konnte entweder dadurch geschehen, dass man in derselben Weise wie Pfeiffer²⁾ bei der Collidindicarbonsäure das Carboxyl durch Brom verdrängte, oder dadurch, dass man die Cumarsäure oder das 1-Acetylcumaron nach Curtius oder durch die Beckmann'sche Umlagerung in 1-Amidocumaron überführte, in der Hoffnung, für die Amidogruppe dann Brom substituiren zu können. Nach der ersten Methode gelang es nicht, nur ein Bromatom einzuführen, vielmehr wurde, neben anderen Bromiden, stets das Tribromcumaron von Stoermer und Richter³⁾ vom Schmp. 85° erhalten, wahrscheinlich 1,2,4-Tribromcumaron, und die zweite Methode führte zu einer unerwarteten Aufspaltung des wohl intermediär gebildeten 1-Amidocumarons.

Während man nach der eleganten Methode von Curtius⁴⁾ aus der Cumarsäure über das Azid leicht zu einem Derivat des 1-Amidocumarons gelangt, nämlich zum Cumarylurethan,



gelingt es weder aus dem 1-Acetylcumaren⁵⁾ noch aus dem Dicumaryl-

keton, $\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4$ ⁶⁾, über das Oxim nach

Beckmann zu entsprechenden Verbindungen wie $\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ zu gelangen, obwohl ein solcher Uebergang nach einer Mittheilung von Enrico Rimini⁷⁾ für das Acetylthiophen sehr wahrscheinlich gemacht ist. Das obige Cumarylurethan lieferte weder mit Salzsäure noch mit alkoholischer Natronlauge einen stickstoffhaltigen Körper, vielmehr resultierte stets die α -Oxyphenylessigsäure⁸⁾, deren Bildung offenbar auf einen momentanen Austausch von Amid gegen

¹⁾ Diese Berichte 33, 1965 [1900]. ²⁾ Diese Berichte 20, 1345 [1887].

³⁾ Ann. d. Chem. 312, 315 [1900]. ⁴⁾ Diese Berichte 27, 778 [1894].

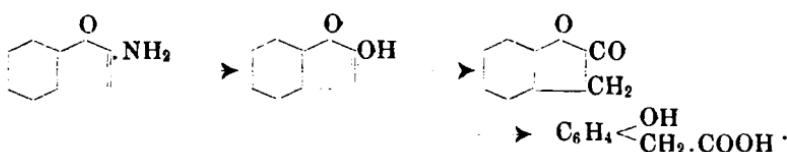
⁵⁾ R. Stoermer, diese Berichte 30, 1711 [1897].

⁶⁾ Ann. d. Chem. 312, 333 [1900].

⁷⁾ Chem.-Ztg. 23, 266 [1899].

⁸⁾ Ann. d. Chem. 313, 79 [1900].

Hydroxyl und darauf folgende Aufspaltung des Furanringes zurückzuführen ist.

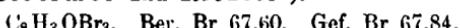


Dass man nach der Methode von A. W. Hofmann über das Cumarilsäureamid, was auch versucht wurde, nicht zum 1-Amidocumaron gelangen konnte, ist nach dem eben Gesagten ohne Weiteres verständlich.

Für die angedeuteten Umsetzungen mussten aus der Cumarilsäure etc. eine Reihe von Derivaten dargestellt werden, die bisher noch nicht bekannt waren und im Nachfolgenden kurz beschrieben sein mögen¹⁾.

Einwirkung von Brom auf cumarilsaures Kalium.

Löst man 10 g trocknes cumarilsaures Kalium in Wasser und giebt allmählich 8 g Brom tropfenweise hinzu, so beginnt sofort eine Einwickelung von Kohlensäure, aber das Brom wird selbst beim Erwärmen nicht vollständig verbraucht. Treibt man schliesslich die alkaliunlöslichen Bestandtheile mit Wasserdämpfen ab, so erhält man ein Destillat, dem sich, neben einem hellen Oele, kleine Krystalle durch Aether entziehen lassen, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 84—85° schmelzen und identisch sind mit dem Tribromcumaron von Stoermer und Richter²⁾.



Die Umsetzung wird also nicht nur durch die Formel

$$\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3\text{K} + \text{Br}_2 = \text{C}_8\text{H}_3\text{OBr} + \text{CO}_2 + \text{KBr}$$

ausgedrückt, sondern im Wesentlichen durch



was wir dadurch verhindern zu können glaubten, dass wir einen Ueberschuss von cumarilsaurem Kalium anwandten und die Reaction sich in trocknem Aether abspielen liessen. Aber selbst bei sorgfältigem Durchschütteln und Vermeidung jeglicher Erwärmung wurden niemals Fractionen erhalten, die frei von höher bromirten Producten waren. Die bei der Destillation erhaltene niedrigste Fraction von 216—220°, die stets ölig blieb, hatte immer einen höheren Bromgehalt als sich für Monobromcumaron berechnet.



¹⁾ Ueber die Darstellung des 1-Bromcumarons, das von dem festen Product von Kraemer und Spilker verschieden ist, wird demnächst berichtet werden.

²⁾ loc. cit.

Eine bis 228° gehende Fraction zeigte schon einen Bromgehalt von 58 pCt. Da das Monobromid auf diese Weise nicht einheitlich zu erhalten war, wurden weitere Versuche aufgegeben.

Derivate der Cumarilsäure.

Das für die Gewinnung des Amidocumarons nach A. W. Hoffmann nothwendige Amid der Säure wurde in bekannter Weise aus dem krystallisierten Aethylester durch Lösen in Alkohol und Schütteln mit concentrirtem Ammoniak gewonnen. Es bildet weisse Blättchen vom Schmp. 159°.

$C_9H_7O_2N$. Ber. N 8.7. Gef. N 8.8.

Die Versuche, aus dem Amid durch unterchlorige Säure zu dem Amin zu gelangen, verliefen sämmtlich negativ.

Leicht lässt sich aus dem Amid durch Erhitzen mit Phosphorpentoxyd auf 110—120° das Nitril darstellen, das stark nach Zimmt riecht und aus verdünntem Alkohol in langen, haarfeinen, seiden-glänzenden Nadeln vom Schmp. 36° auskristallisiert.

C_9H_5ON . Ber. N 9.8. Gef. N 10.1.

Das Säurechlorid, $C_8H_5O.CO.Cl$, wird gewonnen, indem man 10 g Säure mit 13—14 g Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade erwärmt und das Reactionsproduct direct destillirt, wobei das Chlorid bei 264—265° als hellgelbe, schnell erstarrende Flüssigkeit übergeht. Bei nochmaliger Destillation wird es rein weiss erhalten; es riecht nicht unangenehm an Bittermandelöl erinnernd, schmilzt bei 52° und zersetzt sich erst beim Erwärmen mit Wasser.

$C_9H_5O_2Cl$. Ber. Cl 19.7. Gef. N 19.5.

Erwärmst man es nach Schotten-Baumann mit Phenol und Natronlauge, so erhält man den aus Alkohol schön krystallisirenden Phenylester, $C_8H_5O.CO.OC_6H_5$, vom Schmp. 101°. Lange weisse Nadeln.

$C_{15}H_{10}O_3$. Ber. C 75.6, H 4.2.

Gef. » 75.2, » 4.6.

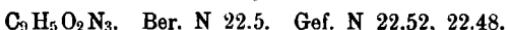
Anilin bildet mit dem Chlorid leicht das Anilid vom Schmp. 159°. Kleine, gelblich-weiße Nadeln.

Das Cumarilhydrazid, $C_8H_5O.CO.NH.NH_2$, erhält man leicht, wenn man 5 g Aethylester in wenig absolutem Alkohol löst, diese Lösung zu 4 g einer 50-prozentigen Hydrazinhydratlösung hinzugiebt und die Mischung eine Stunde auf siedendem Wasserbade am Rückflusskübler erhitzt. Beim Erkalten erstarrt das Gemisch zu einer Krystallmasse, die aus verdünntem Alkohol in weissen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 172° ausfällt. Es ist unlöslich in Aether und Benzol, sehr schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem; leicht in Alko-

hol. Fehling'sche Lösung wie ammoniakalische Silber-Lösung werden leicht reducirt.



Löst man 1 g des Hydrazides in 500 g heissem Wasser, kühlt auf 2—4° ab und versetzt mit der berechneten Menge Natriumnitrit (0.5 g NaNO_2 von 87 pCt.), so fällt auf Zusatz von Essigsäure sofort das Azid, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CON}_3$, in voluminösen, weissen Flocken aus, die, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, kleine, weisse Blättchen vom Schmp. 109° bilden. Es ist löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Auf einem Platinblech erhitzt, verpufft es schwach.



Kocht man 4 g des Azides mit 50 g absolutem Alkohol 2 Stunden auf dem Wasserbade rückfliessend, so lässt sich danach mit Wasser das Cumarylurethan oder Urethylcumaron, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ ausfällen, das aus Alkohol in grossen, glänzenden, weissen Schuppen vom Schmp. 141° auskrystallisiert. Es ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich, nicht in Wasser und Petroläther.



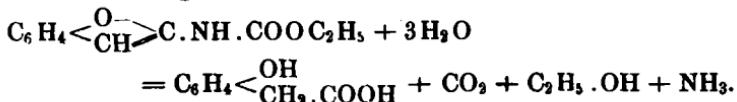
Aufspaltung der 1-Amidocumaronderivate zur Oxyphenyl-essigsäure.

Versucht man, das Cumarylurethan, das erste bekannte Derivat des 1-Amidocumarons, nach der bekannten Methode durch Kochen mit concentrirter Salzsäure zu spalten, so hinterlässt der Aetherauszug der alkalisch gemachten Lösung keine Spur eines basischen Rückstandes. Säuert man dann wieder an, so erhält man nach dem Ausäthern einen weissen, warzig-krystallinischen Rückstand, der nach dem Umkrystallisiren bei 144° schmilzt, und eine Säure darstellt. Wir fanden, dass diese Substanz durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt wird, beim Destilliren bei 238—241° übergeht und dann nach dem Erstarren schon bei 29° schmilzt. Damit war bewiesen, dass das Lacton der *o*-Oxyphenylessigsäure vorlag, dessen labile Modification nach den Untersuchungen von Stoermer und Grälert¹⁾ diesen Schmelzpunkt aufweist. Durch Berührung mit einem Krystalle der stabilen Modification ging die vorhandene Substanz sofort in die trübe, undurchsichtige, trikline Form vom Schmp. 49° über.

Wir versuchten auch, das Cumarylurethan durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge zu spalten, doch auch hier verlief die Zersetzung in der gleichen Weise, nur nicht so glatt. Es wurde neben unverändertem Urethan wieder reine *o*-Oxyphenylessigsäure gewonnen.

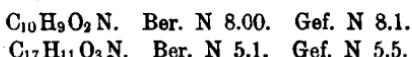
¹⁾ Ann. d. Chem. 313, 84.

Die Umsetzung verläuft also folgendermassen:



Die für die Beckmann'sche Umlagerung nothwendigen Oxime des 1-Acetylumaron¹⁾ und des Dicumarylketons wurden in der Weise erhalten, dass 1 Mol.-Gew. des betreffenden Ketons mit 3 Mol.-Gew. Hydroxylamin und 9 Mol.-Gew. Aetzkali in verdünnt alkoholischer Lösung 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Aus der mit Wasser versetzten und filtrirten Lösung wurden die Oxime dann durch verdünnte Essigsäure abgeschieden. Das Acetylumaronoxim bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, haarfeine, seidenglänzende, weisse Nadeln vom Schmp. 150°, das Oxim des Dicumarylketons gelblich weisse, verfilzte Nadelchen, die bei 222—223° unter Zersetzung schmelzen.

Ersteres ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwer löslich in Ligroin; Letzteres ist löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Wasser, Petroläther, Chloroform.



Beide Oxime gaben, mit Phosphorpentachlorid unter den verschiedensten Bedingungen behandelt, unter denen sich das Oxim des Acetophenons oder Benzophenons glatt umlagert, entweder das unveränderte Oxim zurück oder gingen in missfarbige, braune Harze über. Einmal wurde bei dem ersten Oxim in Spuren *o*-Oxyphenylessigsäure isolirt, sodass also das Umlagerungsproduct derselben Zersetzung anheimgefallen war wie das Cumarylurethan.

Rostock, März 1901.

121. Julius Sprinz: Ueber Isoalantolacton, ein bei der Darstellung des Alantolactons erhaltenes Nebenproduct.

[Aus dem landwirthschaftl. technolog. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 11. März 1901.)

Mit der Chemie der in Inula Helenium vorkommenden Körper beschäftigten sich Dumas³⁾, Gerhard³⁾, Kallen⁴⁾, Bredt⁵⁾ und Posth⁶⁾. Der von Dumas zuerst abgeschiedene und von ihm zuerst »Helenin« benannte Körper ist bis jetzt, seiner chemischen

¹⁾ Ann. d. Chem. 312, 332. ²⁾ Archive de Pharmacie 15, 1835 (158).

³⁾ Annales de Chemie et Physique (2), 72, 163.

⁴⁾ Diese Berichte 6, 1506 [1873]. ⁵⁾ Diese Berichte 9, 54 [1876].

⁶⁾ Ann. d. Chem. 285, 349.