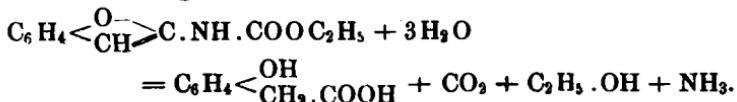
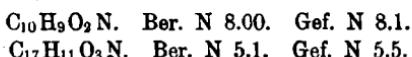


Die Umsetzung verläuft also folgendermassen:



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.

Natur nach, vollkommen unbekannt gewesen. Kallen hatte seine empirische Formel zu $(C_6H_8O)_x$ festgestellt und den Schmelzpunkt bei 115^0 liegend gefunden. Durch die Liebenswürdigkeit der Firma E. Merck - Darmstadt gelangten wir in den Besitz von ca. 50 g Helenin, mit dessen Untersuchung ich von Hrn. Prof. Dr. Felix B. Ahrens betraut wurde. Der Schmelzpunkt der weissen, beständigen Krystallprismen lag bei 115^0 und änderte sich weder beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, noch beim Ausfällen der alkoholischen Lösung mit Wasser. Sie waren leicht löslich in Benzol, Aether, Chloroform und absolutem Alkohol, schwerer in 90-proc. Alkohol und Ligroin, unlöslich hingegen in Wasser. Essigäure, Salzsäure, Ammoniak waren bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung. Concentrierte Schwefelsäure löste sie mit tiefdunkelrother, Salpetersäure mit brauner Farbe. Natriumcarbonat wirkte in der Kälte nicht ein. Beim kürzeren Erwärmen mit Natronlauge lösten die Krystalle sich auf, schieden sich jedoch beim Erwärmen wieder aus; wurde die Erwärmung längere Zeit (etwa 5—6 Stunden) fortgesetzt, so trat Lösung ein, und erst ein Zusatz von Salpetersäure schied weisse, nadelförmige Krystalle ab, die sich in Alkohol vollkommen lösten, beim Zusatz von Wasser jedoch wieder ausfielen und bei 114^0 schmolzen. Sie lösten sich leicht in kaltem Ammoniak und wurden von kochendem Wasser fast ganz aufgenommen.

Die Elementaranalyse der mir übergebenen, aus verdünntem Alkohol umkrystallisierten Substanz ergab Zahlen, welche auf die von Kallen aufgestellte Formel $(C_6H_8O)_x$ nicht passten, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

C_6H_8O . Ber. C 75.0, H 8.3.
Gef. » 77.3, 77.5, 77.4, » 8.7, 8.6, 8.6.

Aus meiner Analyse berechnete sich vielmehr die Formel, $C_{15}H_{20}O_2$, welche verlangt:

$C_{15}H_{20}N_2$. Ber. C 77.59, H 8.62.

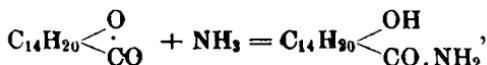
Hiernach trifft die von Kallen für das aus *Inula Helenium* gewonnene Nebenproduct aufgestellte Formel nicht zu; seine Substanz ist jedenfalls nicht chemisch rein gewesen, wofür auch der von ihm angegebene Schmelzpunkt $109 - 110^0$ spricht. Meine neue Molekularformel weist vielmehr auf eine Isomerie zwischen dem Alantolacton und der Kallen'schen Substanz hin. In der That besteht bei allen scharf ausgeprägten Unterschieden doch eine sehr grosse Uebereinstimmung in den Eigenschaften der beiden Heleninprodukte, die mich veranlasst haben, dem Kallen'schen »Helenin« den Namen Isoalantolacton zu geben.

Die Reaction des Körpers ist neutral. Von Essigsäureanhydrid wird er weder in der Kälte, noch in der Wärme angegriffen. Kalium- und Natron-Lauge verwandeln ihn in das Alkalisalz einer Oxysäure,

welche durch Essig- oder Salz-Säure in Freiheit gesetzt, wenn vollkommen trocken, bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig ist, jedoch beim Erhitzen im Schmelzröhren in das Anhydrid übergeht.

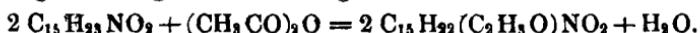
Kocht man die Oxysäure mit Wasser, so geht der grösste Theil in Lösung, fügt man zu der heißen, klaren Lösung einige Tropfen einer sehr verdünnten, heißen Salzsäure- oder Salpetersäure-Lösung, so fällt unlösliches Anhydrid aus.

Alkoholische Ammoniaklösung wirkt bereits in der Kälte auf das Anhydrid ein, und man erhält nach der Formel:



das Amid der Säure. Dieses geht beim Erhitzen mit Aetzalkalien Ammoniak wieder ab, und bildet das Anhydrid zurück.

Mit Essigsäureanhydrid entsteht aus dem Amid eine Acetylverbindung nach folgender Gleichung:



Ebenso wie das Alantolacton, zeigte sich auch das Isoalantolacton als ungesättigte Verbindung; dasselbe nahm Brom auf unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Das entstandene Product war jedoch harzig und zur Analyse nicht geeignet. Mit Hilfe von Natriumamalgam lässt sich ein Molekül Wasserstoff addiren. Ebenso Chlorwasserstoff, und zwar je nachdem in alkoholischer oder ätherischer Lösung gearbeitet wurde, wurden zwei resp. ein Molekül Salzsäure addirt. Löst man das aus der ätherischen Lösung erhaltene Isoalantolactonchlorhydrat in Alkohol auf und lässt nochmals Chlorwasserstoffsäure darauf einwirken, so erhält man das Isoalantolactondichlorhydrat. Durch fortgesetztes Kochen geht Letzteres wieder in Isoalantolacton über. — Was die Eigenschaften dieser Additionsprodukte anbetrifft, so sind sie denen des Isoalantolactons sehr ähnlich. Durch Erhitzen lösen sie sich in Natronlauge auf, und zwar bildete sowohl das Isoalantolactonmonochlorhydrat, als auch das Dichlorhydrat das Natriumsalz der Isoalantolactonsäure, das Hydroisoalantolactonmonochlorhydrat das Natriumsalz der Hydroisoalantolactonsäure.

Experimenteller Theil.

Isoalantolacton. Ueber dessen Darstellung wurden von Merck keine näheren Angaben gemacht. Mehrmals aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, schmolz es constant bei 115°.

0.2579 g Sbst.: 0.7310 g CO₂, 0.2022 g H₂O. — 0.1245 g Sbst.: 0.3536 g CO₂, 0.0966 g H₂O. — 0.1413 g Sbst.: 0.4010 g CO₂, 0.1044 g H₂O.

C₁₅H₂₀O₂. Ber. C 77.59, H 8.62.
Gef. » 77.30, 77.5, 77.4, • 8.70, 8.6, 8.6.

Mit dem Beckmann'schen Apparate ausgeführte Molekulargewichtsbestimmungen ergaben folgendes Resultat:

0.0670 g Sbst. gaben in 16.674 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.085° (im Mittel).

$C_{15}H_{22}O_2$. Ber. 232. Gef. 226.

Isoalantolsäure, $C_{14}H_{20}<\frac{COOH}{OH}$, wurde dargestellt durch achtstündiges Erwärmen von Isoalantolaeton mit Natronlauge. Das so erhaltenen Natriumsalz wurde unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure zersetzt.

0.1521 g Sbst.: 0.4044 g CO_2 , 0.1285 g H_2O .

$C_{15}H_{22}O_3$. Ber. C 72.00, H 8.80.

Gef. » 71.97, » 9.12.

Salze der Isoalantolsäure.

Isoalantolsaures Silber, $C_{14}H_{20}<\frac{OH}{COO}Ag$, wurde dargestellt durch Fällen einer mit Salpetersäure neutralisierten, ammoniakalischen Lösung mit Silbernitrat. Silberglänzende Schuppen, die unter Aufschäumen bei 158° schmolzen.

0.1692 g Sbst.: 0.0675 g $AgCl$. — 0.1012 g Sbst.: 0.1880 g CO_2 , 0.0540 g H_2O .

$C_{15}H_{21}O_3Ag$. Ber. C 50.40, H 5.88, Ag 30.3.

Gef. » 50.10, » 5.93, » 30.1.

Isoalantolsaures Baryum, $(C_{15}H_{21}O_3)_2Ba + 5 H_2O$, wurde aus der Lösung des Ammoniumsalzes mittels Chlorbaryum gefällt. Aus heißer, verdünnter Lösung krystallisiert es in strahlig geordneten Krystallen mit 5 Mol. Krystallwasser. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 226—228°.

0.1743 g Sbst.: 0.0640 g $BaSO_4$. — 0.1205 g Sbst.: 0.2492 g CO_2 , 0.0737 g H_2O . — 0.1638 g Sbst. verloren bei 110° 0.021 g H_2O .

$(C_{15}H_{21}O_3)_2Ba$. Ber. Ba 21.57, C 56.6, H 6.6, H_2O 12.4.

Gef. » 21.60, » 56.4, » 6.8, » 12.8.

Isoalantolsaures Calcium, $(C_{15}H_{21}O_3)_2Ca$, wurde erhalten durch Fällen der Ammoniumsalzlösung mit Chlorcalciumlösung.

0.1740 g Sbst.: 0.0334 g CaO . — 0.1211 g Sbst.: 0.2759 g CO_2 , 0.0809 g H_2O .

$(C_{15}H_{21}O_3)_2Ca$. Ber. Ca 13.8, C 62.2, H 7.3.

Gef. » 13.7, » 62.1, » 7.42.

Die Darstellung des Kupfersalzes und des Ammoniumsalzes bot einige Schwierigkeiten. Das Kupfersalz schmolz bei 161°, zersetzte sich jedoch beim Liegen und nahm basische Eigenschaften an. Das Ammoniumsalz gibt an der Luft Ammoniak ab.

Isoalantolsäure-Aethylester, $C_{14}H_{20}<\frac{OH}{COOC_2H_5}$, wurde aus dem in wasserfreiem Aether suspendirten isoalantolsauren Silber herge-

stellt, indem zu letzterem Jodäthyl zugefügt, und das Ganze 2 Stunden mit Rückfluss erhitzt wurde. Aus kochendem, absolutem Alkohol umkristallisiert, bildet der so erhaltene Aethylester farblose Rhomben.

0.1279 g Sbst.: 0.3406 g CO₂, 0.107 g H₂O.
 $C_{17}H_{26}O_3$. Ber. C 73.38, H 9.35.
 Gef. » 73.03, » 9.35.

Isoalantolsäureamid, $C_{14}H_{20}<\begin{matrix} CO \cdot NH_2 \\ OH \end{matrix}$. Isoalantolacton wurde in absolutem Alkohol gelöst und bis zur Sättigung Ammoniak hindurch geleitet. Nach einigen Stunden schieden sich Bündel von weissen Krystallnadeln aus, die aus kochendem, absolutem Alkohol umkristallisiert wurden und zwischen 237—239° schmolzen. Das Amid ist in kaltem Aether und Alkohol fast unlöslich und lässt sich aus ihnen gut umkristallisieren. Beim starken Erhitzen des Amids mit Natronlauge entweicht Ammoniak.

0.1461 g Sbst.: 0.3873 g CO₂, 0.1236 g H₂O. — 0.1558 g Sbst.: 8 ccm N (21°, 750 mm).

$C_{15}H_{22}O_2N$. Ber. C 72.3, H 9.3, N 5.62.
 Gef. » 72.4, » 9.4, » 5.84.

Acetylisoalantolsäureamid, $C_{17}H_{25}O_3N$. Isoalantolsäureamid wurde mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr 6 Stdn. lang auf 100° erhitzt; die Lösung wurde in Wasser gegossen. Es schieden sich warzenförmige Krystallmassen aus, die sich aus Essigsäure umkristallisieren liessen. Schmp. 212°.

0.1327 g Sbst.: 0.3399 g CO₂, 0.1026 g H₂O.
 $C_{17}H_{25}O_3N$. Ber. C 70.1, H 8.58.
 Gef. » 69.8, » 8.60.

Additionsproducte des Isoalantolactons.

Hydroisoalantolacton, $C_{14}H_{22}<\begin{matrix} O \\ CO \end{matrix}$. Mit Hülfe von Natriumamalgam wurde 1 Mol. Wasserstoff anaddirt. Schmp. 166°.

0.1318 g Sbst.: 0.3720 g CO₂, 0.1091 g H₂O. — 0.0882 g Sbst.: 0.2480 g CO₂, 0.0764 g H₂O.

$C_{15}H_{22}O_2$. Ber. C 76.92, H 9.4.
 Gef. » 76.90, 76.69, » 9.3, 9.6.

Hydroisoalantolsäure, $C_{14}H_{22}<\begin{matrix} COOH \\ OH \end{matrix}$. Hydroisoalantolacton wurde in Natronlauge gelöst und das so gebildete Natriumsalz unter Kühlung mit Salzsäure zersetzt. Schmelzpunkt zwischen 122—123°.

0.1410 g Sbst.: 0.3681 g CO₂, 0.1208 g H₂O.
 $C_{15}H_{24}O_3$. Ber. C 71.43, H 9.5.
 Gef. » 71.20, » 9.5.

Von Salzen wurden noch dargestellt: Hydroisoalantolsaures Silber und Baryum.

Hydroisoalantolsäureamid, $C_{14}H_{22} < \text{CO} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{OH}$. Die Einwirkung von Ammoniak vollzog sich unter denselben Verhältnissen wie beim Isoalantolacton. Prismatische Nadeln, die bei 176° schmelzen. 0.1220 g Sbst.: 0.320 g CO_2 , 0.1001 g H_2O . — 0.1377 g Sbst.: 6.75 ccm N (20° , 762 mm).

$C_{15}H_{25}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 71.71, H 9.9, N 5.58.

Gef. » 71.53, » 9.7, « 6.60.

Chlorwasserstoffadditionsprodukte.

Isoalantolacton-monochlorhydrat, $C_{15}H_{20}\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$: in Ätherischer Lösung wurde 1 Mol.-Gew. Salzsäure additionell aufgenommen. Aus heissem Alkohol umkristallisierte, farblose Krystallnadeln, die bei 153° schmolzen.

0.1632 g Sbst.: 0.088 g AgCl .

$C_{15}H_{21}\text{O}_2\text{Cl}$. Ber. Cl 13.22. Gef. Cl 13.30.

Isoalantolacton-dichlorhydrat, $C_{15}H_{20}\text{O}_2(\text{HCl})_2$. Isoalantolacton wurde in absolutem Alkohol gelöst und in die gekühlte Lösung bis zur Sättigung trocknes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Ein Theil des Alkohols wurde im Vacuum bei sehr niedriger Temperatur abdestillirt, der Rest sich selbst überlassen. Es schied sich eine ölige Flüssigkeit ab, die sich in viel Alkohol vollkommen löste, beim theilweisen Verdunsten des Alkohols sich jedoch wieder ausschied. Durch Auflösen in Aether wurde sie gereinigt und hinterblieb als hellgelbe, sirupartige Flüssigkeit.

0.4266 g Sbst.: 0.3945 g AgCl .

$C_{15}H_{20}\text{O}_2(\text{HCl})_2$. Ber. Cl 22.3. Gef. 23.1.

Beim Behandeln des Isoalantolactons mit Salpetersäure erhielt ich folgende Resultate: Ein Gemisch von 3 Theilen Salpetersäure und 1 Theil Schwefelsäure löst unter Kühlung den Körper in 2—3 Stdn. Beim Eingießen in Wasser scheiden sich gelbe Flocken aus, die bis zur neutralen Reaction ausgewaschen wurden. Der Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden, da der Körper sich beim Erhitzen zersetzte.

0.1534 g Sbst.: 0.3183 g CO_2 , 0.1150 g H_2O . — 0.0998 g Sbst.: 8.8 ccm N (27° , 762 mm). — 0.0962 g Sbst.: 7.4 ccm (25° , 767 mm).

Nach diesen Analysen würde der Körper folgende Zusammensetzung haben:

N 8.67 (8.64), C 56.5, H 6.02 pCt.

Gerhard hatte bei der Einwirkung von Salpetersäure auf sein Helenin fast dieselben Zahlen erhalten; er stellte die Formel $C_{15}H_{18}(\text{N}_2\text{O}_2)\text{O}_2$ auf. Ich glaube jedoch, dass es sich dabei um ein Gemisch von Mononitro- und Dinitro-Isoalantolacton handelte. Bestärkt wurde ich in dieser Annahme durch weitere Versuche. Ich reducire die erhaltene Substanz, diazotirte die so gewonnene Base und stellte

mittels β -Naphtol einen gelben Farbstoff her. Die Bildung des Farbstoffes zeigt jedenfalls die Anwesenheit der Amidogruppe am aromatischen Kern.

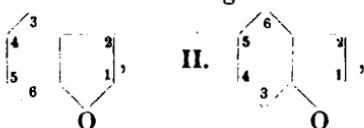
Destillation des Isoalantolactons mit Zinkstaub. In der Vorlage war der Geruch nach Naphtalin deutlich zu erkennen. Die Menge der erhaltenen Kohlenwasserstoffe war jedoch so gering, dass ich über deren Zusammensetzung noch keine bestimmten Mittheilungen machen kann. Es gelang nicht, das Isoalantolacton in das Alantolacton überzuführen.

Durch die vorliegende Untersuchung ist das Isoalantolacton unserer Erkenntniss in derselben Weise nahe gerückt, wie das Alantolacton durch die Arbeit von Bredt und Posth. Beide Körper sind offenbar nahe Verwandte, und zwar sind sie, da verschiedene Versuche zur Umwandlung des Isoalantolactons in das Alantolacton fehlgegangen sind, als echte Isomere zu bezeichnen.

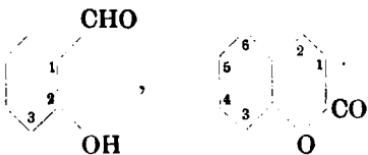
122. H. Simonis: Notiz über die Bromderivate des Cumarons.
(Eingegangen am 12. März 1901.)

Gleichzeitig mit unserer Schlussmittheilung über die Untersuchung der gebromten Cumarine, Cumarilsäuren und Cumarone in diesen »Berichten«¹⁾ haben Stoermer und seine Mitarbeiter in den »Annalen der Chemie«²⁾ ihre sehr eingehenden und umfangreichen Arbeiten über Cumarone veröffentlicht.

Stoermer weist hierbei ebenfalls auf die Nothwendigkeit hin, die Stellung der Substituenten im Cumaron durch Ziffern (an Stelle der alten Bezeichnungen $\alpha\beta\text{mp}$) festzulegen und zwar im Sinne des Schema I. Ich habe das Schema II angenommen:



wegen des unmittelbaren Zusammenhanges der Cumarone mit dem Cumarin, für welches, ausgehend vom Salicylaldehyd die Nummerierung



¹⁾ Simonis und Wenzel, diese Berichte 33, 2326 [1900].

²⁾ Ann. d. Chem. 312, 237 [1900].