

triert und der Rückstand noch einige Male mit alkalischem Wasser ausgekocht. Die vereinigten Filtrate wurden mit etwa 15 ccm Chlorkohlensäure-äthylester durchgerührt, bis die freien Aminogruppen verschwunden waren (Prüfung mit Dimethylamino-benzaldehyd). Da die Lösung ziemlich stark verdünnt war, mußte zur Gewinnung der Arsinsäure das Magnesiumsalz gefällt werden. Die alkalische Lösung wurde deshalb mit Salzsäure angesäuert und nach Zusatz von Ammoniak und Magnesiamischung zum Sieden erhitzt, wobei das Magnesiumsalz ausfiel, das abgesaugt und ausgewaschen wurde. Auf Zusatz von wenig verdünnter Salzsäure zum Magnesiumsalz trat zunächst Lösung bis auf einen geringen Rückstand ein, von dem abfiltriert wurde, und auf weiteren Zusatz von Salzsäure fiel die Arsinsäure aus. Sie schmolz unter Zersetzung bei 212°, nach dem Umkrystallisieren aus Aceton bei 213°, und erwies sich als identisch mit der aus *m*-Aminophenol erhaltenen Arsinsäure, für die also die Konstitutionsformel I erwiesen ist.

### 193. H. Simonis: Notiz über das 3-Methyl-cumarin.

(Eingegangen am 25. August 1915.)

Im Jahre 1884 fand H. v. Pechmann<sup>1)</sup>, daß Phenole mit Äpfelsäure unter dem Einfluß von konzentrierter Schwefelsäure, Chlorzink oder ähnlich wirkender Mittel bei erhöhter Temperatur zu Cumarinen kondensiert werden können, wobei bezüglich der Ausbeute die Natur des angewandten Phenols eine wesentliche Rolle spielt. Am glattesten verläuft die Reaktion, wenn das Phenol eine Hydroxylgruppe in der *meta*-Stellung enthält, also mit Resorcin, Orcin, den Trioxybenzolen usw., weniger leicht bei anderen, zumal nicht meta-substituierten Phenolen.

So reagiert auch das einfache Phenol,  $C_6H_5.OH$ , nach Pechmanns Angaben mit der Äpfelsäure nur schwer, derart, daß das Auftreten geringer Mengen von Cumarin nur an dem Geruch deutlich erkannt werden konnte<sup>2)</sup>.

Bei den im diesseitigen Laboratorium mehrfach angestellten Versuchen der präparativen Herstellung von Cumarin aus Äpfelsäure und Phenol gelingt es in der Tat nicht, wägbare Mengen an Cumarin bei Innthalten der Pechmannschen Vorschrift, die beim Resorcin glatt 50%, beim Orcin fast 100% der theoretischen Ausbeute ergibt, zu erzielen. Es findet neben nicht unerheblicher Verkohlung und

<sup>1)</sup> B. 17, 929 [1884].

<sup>2)</sup> Ebenda 932.

Verharzung weitgehende Sulfurierung des Phenols statt und dadurch die gleiche Verhinderung der Kondensation, wie sie auch für andere saure Gruppen, wie  $\text{NO}_2$  und  $\text{CO}_2\text{H}$ , von Pechmann selbst beobachtet wurde<sup>1)</sup>.

Nachdem nun später Simonis und Peters gezeigt haben<sup>2)</sup>, daß bei der Kondensation des Acetessigesters mit Phenol zum 4-Methyl-cumarin,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{C}(\text{CH}_3):\text{CH} \\ \text{O} \text{---} \text{CO} \end{matrix}$ , durch Verdünnung der Schwefelsäure auf 73%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gehalt die Ausbeute von 3 auf 21% und mehr<sup>3)</sup> gesteigert werden kann, lag es nahe, diesen Kunstgriff auch auf die Äpfelsäure-Kondensation zu übertragen. Nach Versuchen des Herrn cand. Goldenzweig<sup>4)</sup> (auf Veranlassung des Verf.) gelingt es in der Tat, aus 23 g Phenol, 37 g Äpfelsäure und etwa 100 g Schwefelsäure von 73%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gehalt in der Hitze 1 g Cumarin zu erhalten.

Statt durch Wasser kann die Schwefelsäure auch durch Zufügen von Alkohol zum Reaktionsgemisch abgeschwächt werden. Die Verdünnung mit Alkohol bedeutet sowohl einerseits einen Schutz gegen zu weit gehende Zersetzung der Ausgangsmaterialien als auch eine Abschwächung der sulfurierenden Wirkung der Schwefelsäure.

Es gelang auf diese Weise auch, die  $\alpha$ -Methyl-äpfelsäure,  $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$ , mit Phenol zu dem auf anderen Wegen<sup>5)</sup> schon hergestellten 3-Methyl-cumarin,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3) \\ \text{O} \text{---} \text{CO} \end{matrix}$ , zu kondensieren.

Das Entweichen von Kohlenoxyd läßt den vorausgehenden Zerfall der Methyläpfelsäure in Ameisensäure und den Halbaldehyd der Methylmalonsäure erkennen.

16 g Methyläpfelsäure<sup>6)</sup> werden mit 10 g Phenol in 10–15 g heißem absolutem Alkohol gelöst. Hierzu werden 20–25 g konzentrierte, stark abgekühlte Schwefelsäure tropfenweise und unter fleißigem Schütteln der stark abgekühlten Lösung gegeben. Nach 24 stündigem Stehen wird das Reaktionsprodukt in Eiswasser gegossen. Dann wird ausgeäthert und der Ätherauszug — ein angenehm riechendes

<sup>1)</sup> B. 32, 3682 [1899].

<sup>2)</sup> B. 41, 830 [1908].

<sup>3)</sup> Nach Simonis und Holländer; falls nämlich durch geeigneten Zusatz von stärkerer Schwefelsäure der Verdünnung derselben durch das Reaktionswasser auf unter 73% Gehalt vorgebeugt wird.

<sup>4)</sup> Diplomarbeit aus dem Organ. Laboratorium, eingereicht an der Techn. Hochschule Berlin [1915].

<sup>5)</sup> Perkin, J. 1875, 590; Soc. 39, 439 [1881]. Baidakowski, Ж. 37, 902 [1905], C. 1906, I, 350.

<sup>6)</sup> Herstellung nach W. Wislicenus, B. 25, 199 [1892].

Öl — unter vermindertem Druck destilliert. Dem öligen Vorlaufe folgt ein Destillat, das schon im Abflußrohr erstarrt. Dies ist das 3-Methyl-cumarin, das aus Alkohol umkrystallisiert lange, farblose Nadeln vom Schmp.  $91^{\circ}$  bildet.

0.1163 g Sbst.: 0.3179 g  $\text{CO}_2$ , 0.0555 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$ . Ber. C 74.97, H 5.04.

Gef. » 74.55, » 5.30.

Diese Synthese des 3-Methyl-cumarins bedeutet eine neue Darstellungsweise auf bekannter Basis; die Ausbeute — 1.5 g aus 80 g Methyläpfelsäure — ist noch unbefriedigend. Auch das nach dieser Methode hergestellte reine, cumarinfreie Produkt besitzt im auffallenden Gegensatz zum 4-Methyl-cumarin den typischen Geruch des Cumarins<sup>1)</sup>.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin.

**194. K. A. Hofmann und Otto Schneider: Aktivierung von Chloratlösungen durch Osmium. III. Mitteilung: Trennung von Wasserstoff und Methan, Katalyse von Knallgas-Gemischen.**

[Aus dem Anorg.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.]  
(Eingegangen am 17. September 1915.)

Nach unseren früher<sup>2)</sup> beschriebenen Versuchen wirken die mit Osmium aktivierten Chloratlösungen auf gasförmigen Wasserstoff außerordentlich wenig ein, während Kohlenoxyd zumal in gleichzeitiger Gegenwart von Palladium mit bemerkenswerter Schnelligkeit oxydiert wird.

Im Hinblick auf die Möglichkeit, neue gasanalytische Methoden aufzufinden, haben wir diese Arbeit fortgesetzt und die verschiedenen Edelmetalle auf ihre Wirksamkeit gegen Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan und Äthylen bei Anwesenheit von Chloratlösungen vergleichend geprüft.

Zu diesem Zweck wurden die Salze der Edelmetalle in Mengen, die einem Gramm  $\text{OsO}_4\text{K}$ , entsprachen, mit Ameisensäure zur Wasserbadtrockne gebracht und mit einer Lösung, die 15 g  $\text{NaClO}_4$  und 2 g  $\text{NaHCO}_3$  auf 100 ccm enthielt, in eine Hempel-Pipette eingefüllt.

<sup>1)</sup> Man vergl. Fries und Klostermann, A. 362, 2, Anm. 2 [1908].

<sup>2)</sup> B. 46, 1666 [1913].