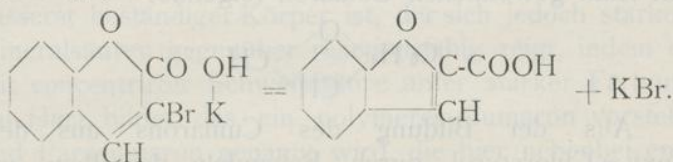
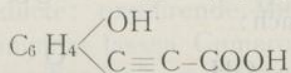


Einleitung.

Das Cumaron wurde zuerst von Fittig und Ebert¹ durch Spaltung der Cumarilsäure erhalten. Gleichzeitig lässt sich aus dieser Bildung die Constitution des Cumarons feststellen, indem man weiter auf die Cumarilsäure zurückgreift. Letztere wird nach Perkin² aus α -Bromcumarin durch Behandeln mit alcoholischer Kalilauge erhalten, nämlich:



Dass derselben diese Constitution zukommt, und dass sie nicht wie von Beilstein³ zuerst angenommen wurde eine Oxyphenylpropionsäure



ist, geht aus den verschiedenen Versuchen von Fittig und Ebert⁴ hervor. Beim Behandeln

¹) Ann. 216. 168.

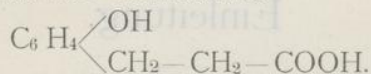
²) J. chem. soc. 1871. 178.

³) Handbuch. S. 1015.

⁴) Ann. 216. 168.

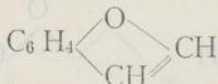
mit Wasserstoff in statu nascendi nimmt sie 2 Atome Wasserstoff auf und geht in Hydrocumarilsäure $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown CH_2 \end{matrix} CH-COOH$ über. Wenn sie eine Oxyphenylpropiolsäure wäre, so müsste die Bildung

der isomeren Cumarsäure $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown CH=CH \end{matrix} -COOH$ beziehungsweise der Melilotsäure



stattfinden. Der Ester der Hydrocumarilsäure müsste sich zudem in Natronlauge auflösen, was nicht der Fall ist.

Aus allen diesen Versuchen geht zur Genüge hervor, dass die Cumarilsäure kein Phenolhydroxyl enthält. D emzufolge kommt der Cumarilsäure die oben angeführt Constitutionsformel zu und dem daraus durch Destillation mit Kalk gewonnenen Cumaron folgende:



Aus der Bildung des Cumarons aus dem o-oxy- ω -Chlorstyrol durch Behandeln desselben mit concentrirter Kalilauge nach Komppa¹ geht hervor, dass man das Cumaron auch als ein Derivat des Styrols auffassen kann. Die Bildung geht nach folgender Gleichung vor sich:



Synthetisch wurde das Cumaron auch noch von Rössing² aus o-Aldehydphenoxyessigsäure dar-

¹) Ber. 26, 2971.

²) Ber. 17, 3000.

gestellt und vor einigen Jahren auch in den indifferenten Bestandteilen des Steinkohlentheers von Krämer und Spilker¹ aufgefunden und daraus leicht mit Hilfe seiner Bromverbindungen in grösseren Mengen isolirt.

Die Anzahl der aus den Cumaron bis jetzt erhaltenen Derivate ist noch ziemlich gering, was wohl hauptsächlich darin seinen Grund hat, dass sich das Cumaron bei den verschiedenen Versuchen als ein sehr indifferenten Körper erwiesen hat. So z. B. wird Cumaron von wässrigen und alcoholischen Alkali garnicht angegriffen; auf schmelzendes Alkali getropft, destillirt es bis auf ganz kleine Mengen, welche verkohlen, unverändert über. (Krämer und Spilker). Ebenso indifferent zeigt es sich gegen Kaliumcyanid und Salzsäure, wässriges Ammoniak und Clorzink bei niederen Temperaturen, sowie im Einschluss auf 300°.

Es geht daraus hervor, dass das Cumaron ein äusserst beständiger Körper ist, der sich jedoch starken Mineralsäuren gegenüber reactionsfähig zeigt, indem er mit concentrirter Schwefelsäure unter starker Färbung ein Harz bildet, das ein polymeres Cumaron vorstellt und Paracumaron genannt wird, die hier nebenbei entstehenden Sulfosäuren krystallisiren nicht, und ihre Salze trocknen zu seifenartigen Schmierem ein.

Brom- und Jodwasserstoff verwandeln das Cumaron in amorphe Producte: oxydirende Mittel wie Chromsäure und Permanganat lassen Cumaron entweder unverändert oder verbrennen es vollständig. Abbauproducte sind in Folge dessen nicht erhalten worden.

Von Dennstedt und Ahrens² ist ein α -Cumaronnitrosit dargestellt, das man durch Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Cumaron

¹) Ber. 23, 78.

²) Ber. 28. 1333.

als weisse in den meisten Lösungsmitteln unlösliche Krystalle erhält, welche unter Zersetzung bei 114° — 116° schmelzen.

Ein dem Cumaron ganz nahe verwandter Körper ist das Inden, das in seinem Verhalten grosse Ähnlichkeit mit dem Cumaron zeigt. Es wird ebenfalls in den höher siedenden Theerölen gefunden und daraus nach Krämer und Spilker¹ mit Hilfe seines Pikrats erhalten. Wie das Cumaron zur Vervollständigung der Furfurangruppe beiträgt, so vervollständigt das Inden die Fluorengruppe.

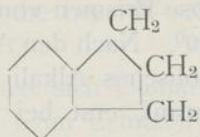
Mit concentrirter Schwefelsäure verharzt das Inden analog unter Bildung des sogenannten Paraindens bei Anwendung von viel Schwefelsäure und längerer Einwirkung bildet sich ein unschmelzbarer und fast in allen Lösungsmitteln unlöslicher Körper, der nicht analysenrein zu erhalten ist.

Wie im späteren Teil der Arbeit gezeigt wird, liefert das Cumaron beim Behandeln mit concentrirter Salpetersäure zwei Nitroproducte und ausserdem ein wohl definirtes Oxydationsproduct p-Nitrosalicylsäure; während beim Behandeln des Indens mit Salpetersäure bisher noch keine Nitroproducte erhalten wurden, konnte die Bildung eines charakterisirten Oxydationsproductes festgestellt werden. Sowohl das Inden als auch das später unten zu beschreibende Indendibromid liefern bei längerem Kochen mit 30% Salpetersäure die o-Phtalsäure, welche bei Verdunsten der Salpetersäure zurückbleibt. (Krämer und Spilker¹).

Mit Permanganat und Chromsäure werden keine brauchbaren Oxydationsprodukte erhalten. Durch Wasserstoffaufnahme, z. B. beim Behandeln mit Natrium in

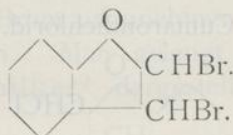
¹) Ber. 23, 3276.

alcoholischer Lösung geht das Inden leicht unter Aufhebung der doppelten Bindung in das Hydrinden¹ über.



Zum Vergleich sollen hier die analogen Cumaron- und Indenderivate kurz beschrieben werden.

Cumarondibromid



Dasselbe wird nach Fittig und Ebert² durch Vermischen der Lösungen von Cumaron und der berechneten Menge Brom in Schwefelkohlenstoff erhalten. Nach Verdunsten des letzteren hinterbleibt eine krystallinische Masse, die durch Umkrystallisiren aus Alcohol gereinigt wird. Schmelzpunkt 88—89°. Das Cumarondibromid ist ein unbeständiger Körper, der stetig etwas Bromwasserstoff verliert und beim Kochen mit Wasser Cumaron regenerirt

Monobromcumaron, C₈H₅OBr.

Aus dem Cumarondibromid erhält man nach Krämer und Spilker³ durch Abspalten von 1 Mol. Bromwasserstoff leicht das Monobromcumaron. Das gepulverte Cumarondibromid wird in heisse alcoholische Kalilauge eingetragen, und das nach dem Verdünnen mit Wasser am Boden des Gefässes sich ansammelnde braune Öl mit Wasser-

¹) Ber. 23, 3276.

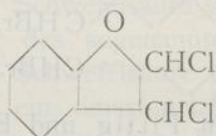
²) Ann. 216, 168.

³) Ber. 23, 78.

dämpfen übergetrieben; Es geht hellgefärbt über und erstarrt sehr bald krystallinisch. Durch Umkrystallisiren erhält man fast farblose Prismen vom Schmelzpunkt 39° , Siedepunkt 219° — 220° . Nach den Angaben von Fittig und Ebert ist alcoholisches Alkali bei Siedehitze noch ohne Einwirkung darauf, erst bei 200° findet Bildung von Bromkalium statt.

Die Stellung des Bromatoms ist noch nicht bekannt, und es sind auch keinerlei Versuche darüber veröffentlicht.

Cumarondichlorid.



Ausser den Bromverbindungen sind von Krämer und Spilker¹ auch die entsprechenden Chlorverbindungen dargestellt worden. Beim Einleiten von Chlor in eine Mischung von Cumaron und getrocknetem Äther, so lange davon aufgenommen wird, erhält man ein gelbliches Öl, das nach Verdunsten des letzteren zurückbleibt, bei 245° — 248° unter geringer Zersetzung siedet und auch mit Wasserdämpfen flüchtig ist; jedoch spalten sich schon dabei geringe Mengen Chlorwasserstoff ab.

Monochlorcumaron. C_8H_5OCl .

Durch Behandeln mit alcoholischem Alkali spaltet sich ähnlich wie bei den Bromverbindungen unter ganz geringer Verharzung 1 Mol Chlorwasserstoff ab. Beim Übertreiben mit Wasserdampf scheidet sich das

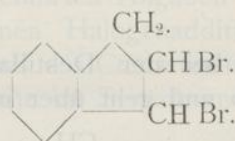
¹) Ber. 23, 78.

Monochlorcumaron zunächst als Öl ab, das bald zu festen Massen erstarrt. Aus Alcohol bildet es glasglänzende Prismen, die bei 74° – 75° schmelzen und bei 215 – 217° sieden.

Mit Jod verbindet sich Cumaron bei gewöhnlicher Temperatur nicht, beim Erhitzen tritt unter völliger Verharzung eine heftige Reaction ein.

Indendibromid.

Analog dem Cumaron ist auch das Inden befähigt, leicht zwei Atome Brom aufzunehmen und ein Additionsproduct zu liefern. Man gelangt so zu dem von Krämer und Spilker¹ dargestellten Indendibromid

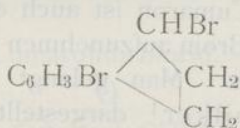


Man erhält es, indem man in eine Lösung des Indens in trockenem Äther die berechnete Menge Brom einträgt. Das hinterbleibende Öl erstarrt sehr bald und lässt sich am besten durch Abpressen und Waschen reinigen und stellt dann prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 43° – 45° vor. Wenn schon das Cumarondibromid unbeständig war, so ist es das Indendibromid noch viel mehr. An der Luft giebt es sehr leicht Bromwasserstoff ab, färbt sich hierbei braun und verharzt schliesslich. Schon beim Stehen mit Wasser, wenn auch langsam, schneller beim Erhitzen damit erfolgt eine Umsetzung; unter Bromwasserstoffabspaltung tritt eine Hydroxylgruppe ein und man erhält das Indenoxybromid von der Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_9\text{O Br}$.

¹) Ber. 23, 3276.

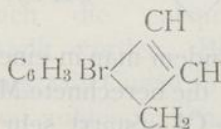
Es ist nicht möglich, aus dem Dibromid mit alcoholischem Alkali 1 Mol. Bromwasserstoff abzuspalten und ein Monobrominden zu erhalten, sondern man gelangt stets zu bromfreien harzigen Körpern, die nicht analysirbar sind.

Ein diesem angeführten Dibrominden isomeres wird nach Perkin und Revay¹ erhalten durch Einwirken von Brom auf die Lösung des Hydrindens in Chloroform. Es stellt ein im Kern und der Seitenkette substituirtes Dibromhydrinden, nämlich:

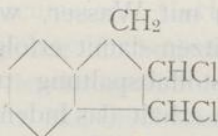


dar.

Dieses spaltet bei der Destillation leicht 1 Mol Bromwasserstoff ab und geht über in Monobrominden.



Ebenso leicht wie Brom nimmt Inden auch zwei Atome Chlor auf und man erhält das von Spilker dargestellte Indendichlorid. Es bleibt nach Verdunsten der mit Chlor gesättigten ätherischen Lösung als Öl zurück, das alsbald krystallinisch erstarrt und folgende Constitution besitzt:



¹⁾ B. 26, 2254.

²⁾ B. 26, 1541.

Es ist ebenfalls ein sehr unbeständiger Körper, der leicht Chlorwasserstoff abspaltet und analog sich in Hydrindenoxychlorid C_9H_9OBr überführen lässt.

Von Chlorderivaten wäre noch das von Hausmann¹ dargestellte und im Seitenkern zweimal substituirte Dichlorinden $C_9H_6Cl_2$ anzuführen.

Es ist analog zusammengesetzt, wie die im späteren Teile der Arbeit angeführten Dibrom- und Dichlorsubstitutionsproducte des Cumarons.

Es wird erhalten, indem man Hydrinden mit Phosphorpentachlorid erhitzt. Beim Übertreiben im Dampfströme geht ein Öl über, das bald fest wird und dann glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 29° vorstellt.

Aus den angeführten Angaben geht hervor, dass das Inden in seinen Halogenadditionsproducten viel unbeständiger ist als das Cumaron und dass ferner die Lagerung der Atome im Seitenkern keine sehr stabile zu sein scheint.

Vom Cumaron existiren noch eine Anzahl von Derivaten, die aber meist nur nebenher oder auf synthetischem Wege erhalten worden sind und für mich weniger Interesse hatten, mit Ausnahme des von Hantzsch² und später von R. Stoermer³ erhaltenen Methylcumarons, mit Hülfe dessen die Stellung des Bromatoms im Monobromcumaron bestimmt werden sollte. Es sollte nämlich mit Hülfe von Zinkmethyl oder nach der Fittigschen Synthese für das Bromatom Methyl eingeführt werden und durch Vergleich des Siedepunktes oder des Schmelzpunktes des leicht zugänglichen Pikrats sollte die Identität oder Verschiedenheit des erhaltenen Methylcumarons nachgewiesen werden.

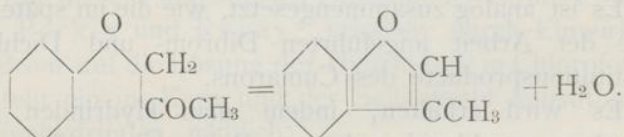
1) Ber: 22, 2025.

2) Ber. 19. 1294.

3) Ber: 28. 1254.

Hantzsch erhielt das β -Methylcumaron durch Destillation von β -Methylcumarilsäure, dieselbe zerfällt dabei spontan in Kohlensäure und β -Methylcumaron.

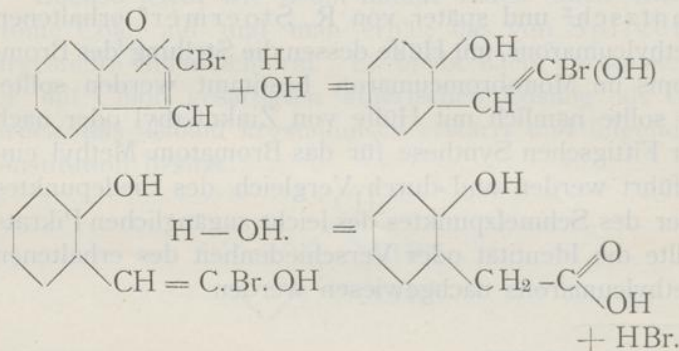
Nach R. Stoermer lässt sich das Phenacetol durch Anwendung stark gekühlter Schwefelsäure gut zu dem β -Methylcumaron condensiren.



Dass sich aus dem Cumaron Abbauproducte erhalten lassen, wird unten im experimentellen Teile gezeigt werden, aus deren Auftreten zugleich sich vielleicht ein Schluss auf die Stellung des Bromatoms ziehen lässt.

Durch Einwirkung von alcoholischen Alkali auf Monobromcumaron entsteht nämlich *o*-Oxyphenylessigsäure, eine Säure, die schon von A. von Bayer und P. Fritsch¹ aus der *o*-Oxymandelsäure durch Reduction mittelst Jodwasserstoffsäure erhalten worden ist.

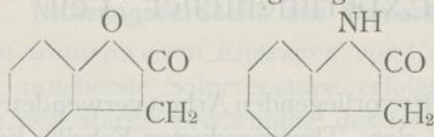
Die Umsetzung erfolgt wahrscheinlich folgendermassen:



¹⁾ B. 17, 974.

Durch Destillation geht die Säure unter Wasserabspaltung; in das Lacton vom Siedepunkt 236—238° über. Durch Umkrystallisation aus Äther erhält man rautenförmige Tafeln vom Schmelzpunkt 49°.

Das Lacton entspricht durchaus dem Oxindol, wie folgende Zusammensetzung zeigt:



Aufgabe der vorliegenden Arbeit, welche auf Veranlassung des Herrn Privatdocenten Dr. R. Stoermer ausgeführt wurde, war es, die Einwirkung von Salpetersäure auf Cumaron zu untersuchen, die Constitution des Bromatoms im Monobromcumaron zu bestimmen; Versuche mehrere neue Halogenderivate des Cumarons darzustellen und zuletzt die Einwirkung von Natriumäthylat auf Monobromcumaron festzustellen. Die erhaltenen Resultate sind in der nachfolgenden Abhandlung mitgeteilt.