

Experimenteller Teil.

Das bei der vorliegenden Arbeit verwendete Cumaron wurde von der Theerproducten-Fabrik Erkner bei Berlin bezogen. Monobrom- und Monochlorcumaron stellte ich mir selbst nach den von Fittig und Ebert¹ und Krämer und Spilker² angegebenen Verfahren dar.

Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Cumaron und Halogenderivate desselben.

Wie schon in der Einleitung angegeben ist, wird das Cumaron von Mineralsäuren, Brom- und Jodwasserstoffsäure theils in amorphe, theils in harzige Producte verwandelt. Oxydirende Mittel, wie Chromsäure und Permanganat greifen es garnicht an, oder verbrennen es vollständig. Es schien daher nicht sehr aussichtsvoll, die Einwirkung von Salpetersäure zu untersuchen. Ueberraschender Weise liessen sich jedoch aus dem Reactionsproduct zwischen Cumaron und concentrirter Salpetersäure nicht nur zwei isomere, sondern auch ein wohl definirtes Oxydationsproduct gewinnen.

In analoger Weise wurde aus Monobrom- und Mono-

Ann. 216, 168.

Ber. 23, 78.

chlorcumarone Nitrohalogencumarone, und diese sogar in guter Ausbeute, gewonnen.

Nitrirungsversuche des Cumarons.

Beim tropfenweisen Eintragen von Cumaron in abgekühlte rauchende Salpetersäure erfolgt sehr heftige Reaktion und starke Erwärmung des Gemisches. Man erhält eine dunkelgefärbte Masse aus der mit Wasserdämpfen nichts abgetrieben werden konnte und sich ein bestimmt charakterisirter Körper nicht erhalten liess. Ebenso erfolglos verläuft der Versuch, wenn man Cumarondämpfe durch concentrirter Salpetersäure leitet, ein Verfahren, das nach dem Vorgange V. Meyers¹ bei der Nitrirung des Thiophens, versucht wurde. Man erhält hierbei Schmierer, aus denen mit Wasserdämpfen noch geringe Mengen unangegriffenes Cumaron übergetrieben werden konnten.

Bessere Resultate erzielt man nach folgendem Verfahren:

5 gr. Cumaron werden in 50 gr. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,41. eingetragen. Nach kurzer Zeit färbt sich das oben auf schwimmende Öl dunkel und es tritt unter Entwicklung von braunroten Dämpfen heftige Erwärmung ein, wobei, um die Reaktion abzuschwächen, das Gefäss von Zeit zu Zeit in kaltes Wasser getaucht wurde. Nach Beendigung der Reaction wäscht man die entstandene braune, weiche und zähe Masse mit Wasser ab und unterwirft sie der Destillation mit Wasserdämpfen. Dabei geht eine schwach gelbgefärbte, krystallinische Substanz über, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alcohol

¹) Ber. 17,2648. 18,533.

gelbe, glänzende Nadeln liefert, die federartig angeordnet sind und bei 134° schmelzen. Ausbeute beträgt hierbei circa 5%.

Erheblich günstiger verläuft der Versuch, die Nitrirung in einem Verdünnungsmittel vorzunehmen und zwar in Eisessiglösung, ebenso ist es sehr vorteilhaft, möglichst kleine Mengen von Cumaron zu nitriren, da hierbei die Ausbeute eine bessere ist. So wurden zur Zeit immer nur 5 gr. Cumaron angewendet mit 30 gr. Eisessig verdünnt und 15 gr. concentrirte Salpetersäure hinzugefügt. Hierbei muss man vorsichtig erwärmen bis Reaktion eintritt, die Einwirkung ist noch sehr heftig und verursacht zuweilen ein Herausschleudern der Flüssigkeit aus dem Gefässe. Nach vollendeter Reaction verdünnt man mit Wasser, äthert aus und unterwirft dann den vom Abdunsten des Äthers zurückbleibenden Rückstand der Destillation mit Wasserdämpfen. Es geht hierbei ebenfalls eine gelbgefärbte Substanz über, die sich schon teilweise im Kühlrohr des Kühlers absetzt. Die grösste erreichte Ausbeute betrug ungefähr 12 Procent. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alcohol wurde auch der Schmelzpunkt 134° erreicht.

Die Elementaranalyse lieferte nachstehende auf die Formel des Nitrocumarons $C_8 H_5 ONO_2$ stimmende Ergebnisse:

- I. 0,1296 gr. Subst. ergaben 0,2784 CO_2 und 0,0372 $H_2 O$.
- II. 0,0929 gr. Subst. lieferten bei einer Temperatur von 17° und 749 mm. Barometerstand 7,2 ccm. feuchten N.

Berechnet:

C = 58,89

H = 3,06

N = 8,58

Gefunden:

C = 58,59

H = 3,19

N = 8,86

Beim Umkrystallisiren bleibt in der alcoholischen Mutterlauge immer eine niedrigschmelzende Substanz, die besonders nach dem letzten Verfahren reichlicher erhalten wird, und nach häufigerem Umkrystallisiren kleine, gelbe Nadeln bildet, welche sich am Licht leicht oberflächlich dunkel färben und bei 85° schmelzen. Man kann wohl annehmen, dass hier das dem o-Nitrophenol entsprechende Nitrocumaron vorliegt, denn die Resultate der Analysen bestätigten die Formel für Nitrocumaron $C_8H_5ONO_2$.

I. 0,1650 gr. Subst. ergaben 0,3537 gr. CO_2 und 0,0490 gr. H_2O .

II. 0,1632 gr. Subst. lieferten bei 24° und 763 mm Barometerstand 12,9 ccm feuchten N.

Berechnet:

C = 58,89

H = 3,06

N = 8,58

Gefunden:

C = 58,46

H = 3,29

N = 8,88

Im Destillationskolben hinterbleibt eine grosse Menge braungefärbtes, sprödes Harz, da die Verschmierung trotz des angewendeten Verdünnungsmittels immer noch eine erhebliche ist. Das Harz wird von Alkalien nicht gelöst und auch in kaltem Alcohol ist es schwer löslich, es wurde nicht weiter der Untersuchung unterworfen. Hebt man die darüberstehende, braune, klare Flüssigkeit ab und engt sie ein, so scheidet sich ein dunkles Öl ab, aus dem ebenso wie an der Oberfläche der wässrigen Lösung, nach längerem Stehen gelbe Nadeln auskrystallisiren. Durch wiederholtes Aufstreichen auf frische Thonplatten erhält man ein von der anhaftenden, dunklen Schmiere befreites, hellbraun gefärbtes Product, das sich unter Kohlensäureentwicklung in Sodalösung auflöst und auf Zusatz einer Säure krystallinisch wieder ausgefällt wird. Es lag hier demzufolge eine organische Säure vor. — Durch häufiges Umkrystallisiren aus verdünntem Alcohol und

durch Kochen der alcoholischen Lösung der durch Auflösen in Soda und mittelst Säure wieder ausgefällten gereinigten Substanz mit reiner Tierkohle erhält man weisse lange dünne Nadeln vom Schmelzpunkt 228° , den für p-Nitrophenol-o-carbonsäure von Hübner¹ angegebenen Schmelzpunkt die folgende Stickstoffbestimmung beweist, dass die p-Nitrosalicylsäure sich hier gebildet hat.

0,0978 gr. Substanz ergaben bei einer Temperatur von 21° und einem Barometerstande von 761 mm 6,5 ccm feuchten N.

Formel: $C_6H_3.OH.COOH.NO_2$

Berechnet: Gefunden:

N = 7,64 N = 7,57.

Diese erhaltene p-Nitrosalicylsäure entspricht mit grösster Wahrscheinlichkeit dem höher schmelzenden Nitrocumaron vom Schmelzpunkt 134° . Es war nun von Wichtigkeit, auch noch die für das niedrig schmelzende Product Schmelzpunkt 85° zugehörige o-Nitrosalicylsäure zu erhalten, um sogleich einen Nachweis der Constitution der beiden erhaltenen isomeren Nitrocumarone, die sich durch ihre Löslichkeit in Alcohol und durch ihren Schmelzpunkt unterscheiden, zu führen.

Ein Versuch, das vermutliche o-Nitrocumaron durch längeres Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure in die zugehörige o-Nitrosalicylsäure überzuführen, verlief resultatlos.

Da die o-Nitrosalicylsäure in Wasser etwas leichter löslich ist als die p-Säure, war es möglich, dass erstere übersehen worden war und musste deswegen das aus der Destillationsflüssigkeit beim Einengen sich auscheidende Öl noch näher untersucht werden. Wie schon erwähnt wurde, reinigt man dieses Product durch Auflösen in Sodalösung und wieder Ausfällen mit verdünnten Säuren. Verdünnt man diese braungefärbte,

¹) Ber. 7, 1320. Schiff und Masino Ann. 198, 259.

saure Flüssigkeit mit Wasser, schüttelt gut umfiltrirt, dann von dem am Boden sich absetzenden, krystallinischen Niederschlage ab und äthert das Filtrataus, so bleibt nach Verdunsten des Äthers ein dickflüssiges Öl zurück, das mit Sodalösung aufbraust. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure scheidet sich aus der Lösung eine gelbe Substanz ab, die nach dem Trocknen bei 106° schmolz. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alcohol stieg der Schmelzpunkt auf 111° und es wurden dünne Nadeln erhalten. Da mir nur sehr wenig Substanz zur Verfügung stand, entschloss ich mich, obwohl der Schmelzpunkt von dem für o-Nitrosalicylsäure angegebenen noch um 14° getrennt war, nicht noch einmal umzukrystallisiren, sondern eine Stickstoffbestimmung zu machen, die aber leider nicht das gewünschte Resultat lieferte.

Das Resultat auf die Formel



berechnet war folgendes:

0,1097 gr. Substanz ergaben 8,5 ccm. feuchten N bei 760 mm. Barometerstand und einer Temperatur von 12° .

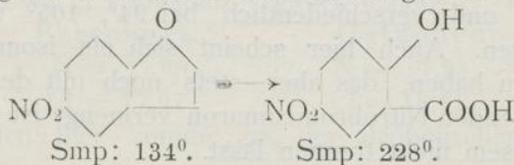
Berechnet:

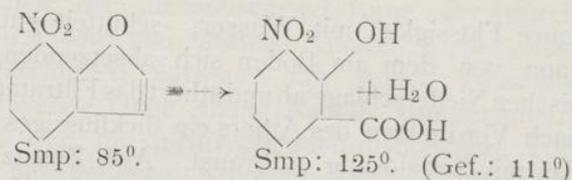
N = 6,97%

Gefunden:

N = 9,19%.

Obwohl die Analyse auf die Formel der o-Nitrosalicylsäure so wenig stimmte, glaube ich doch annehmen zu können, dass die beiden erhaltenen Nitro-cumarone die p- und o-Verbindungen darstellen, denen dann jedesmal die zugehörigen Nitrosalicylsäuren entsprechen. Die Constitution der erhaltenen Verbindungen ist mit grösster Wahrscheinlichkeit folgende:





Nitrobromcumaron $\text{C}_8\text{H}_7\text{OBrNO}_2$.

Diese Verbindung erhält man durch Eintragen von Monobromcumaron in Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,41 und Erwärmen bis zum Eintritt der Reaktion. Es ist viel werth, einen grossen Überschuss von Salpetersäure anzuwenden, da man dadurch eine bessere Ausbeute erzielt. Nach dem Erkalten erstarrt das am Boden schwimmende Öl zu einer krystallinischen Masse und auch aus der Salpetersäure scheiden sich feine nadelförmige Krystalle ab. Abfiltrirt und nach dem Abwaschen mit Wasser aus verdünnten Alcohol umkrystallisirt, resultiren lange dünne glänzende Nadeln von rötlich gelber Farbe. Schmelzpunkt 132° .

Analyse:

- I. 0,1929 gr. Substanz lieferten bei einem Barometerstande von 767 mm und 13° 9,3 ccm feuchten N.
 II. 0,1751 gr. Substanz ergaben 0,1374 gr. Ag. Br.

Berechnet:

N = 5,78

Br = 33,05

Gefunden:

N = 5,75

Br = 33,35.

Verdünnt man die alcoholische Mutterlauge mit Wasser und engt etwas ein, so scheidet sich ein braunes Öl ab, aus dem nach und nach kleine Nadelchen auskrystallisiren, die aber bei den verschiedenen Versuchen nach dem Reinigen keinen konstanten Schmelzpunkt zeigten und verschiedentlich bei 94° , 105° und 114° schmolzen. Auch hier scheint sich ein isomeres gebildet zu haben, das aber stets noch mit dem höher schmelzenden Nitrobromcumaron vermengt ist und sich von diesem nicht trennen lässt.

Eine gleichzeitige Oxydation zu einer Carbonsäure wie bei der Nitrirung des Cumarons findet hier nicht statt, es konnten wenigstens keine Säuren aufgefunden werden. Wohl aber konnte die Bildung von Trinitrophenol nachgewiesen werden. Dampft man die salpetersäurehaltige Flüssigkeit bis fast zur Trockne ein, so resultiren kleine gelbe Blättchen, deren Schmelzpunkt nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alcohol auf 119° stieg. Der Schmelzpunkt von Trinitrophenol beträgt $122,5^{\circ}$.

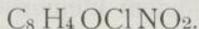
Bei der Analyse lieferten:

0,1271 gr. Subst. bei einem Barometerstande von 759 mm und einer Temperatur von 13° 20,8 ccm feuchten N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 18,34%	18,97%

Ausserdem schied sich auf Zusatz von Kalilauge zu einer wässrigen Lösung dieser Substanz das schwerlösliche Kaliumpicrat aus.

Nitrochlorcumarone.



Das Nitrochlorcumarone erhält man ganz analog der Bromverbindung. Nach dem Umkrystallisiren bildet es feine, gelbe Nadeln, die bei 157° schmelzen.

Die Analysen lieferten folgendes Resultat:

I. 0,1210 gr. Substanz gaben 7,7 ccm feuchten N bei einem Barometerstande von 769 mm und bei einer Temperatur von 23° .

II. 0,1435 gr. Substanz ergaben 0,2599 gr. Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
N = 7,08	N = 7,25
Cl = 17,97	Cl = 18,11.

Auch hier konnte aus der alcoholischen Mutter-

lange noch eine niedriger schmelzende, sehr voluminöse Substanz in kleinen feinen Nadeln erhalten werden vom Schmelzpunkt 109° . Jedoch liessen die bei der Analysirung der Substanz erhaltenen Resultate nicht mit Bestimmtheit auf ein Chlornitrocumaron schliessen. Die Analysen lieferten $0,99\%$ N. zuviel und ebenso $1,04\%$ Cl. zuviel. Die Ausbeute an dieser Substanz war leider sehr gering.

Versuche

der Darstellung des Amidocumarons.

So leicht die verschiedenen Nitroverbindungen des Cumarons und der Halogenderivate erhalten wurden, so schwer scheint es zu sein, zu den entsprechenden Amidocumaronen zu gelangen. Es wurde bei den verschiedenen Versuchen nicht nur aus dem Nitrocumaron die Nitrogruppe eliminirt, sondern sogar aus dem Nitrobromcumaron in verschiedenen Fällen das Bromatom.

Behandelt man Nitrocumaron, das mit Wasser angeschüttelt ist, mit einem kleinen Ueberschuss der berechneten Menge Zink- und Salzsäure längere Zeit unter Erwärmer auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, so tritt nach und nach Lösung des Nitrokörpers ein, ein Zeichen, dass die Reaction beendet ist. Aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit geht beim Übertreiben mit Wasserdämpfen unter Auftreten von Ammoniakgeruch eine schwach gelbgefärbte Flüssigkeit über, deren Ätherauszug wenig dunkle Schmiere zurücklässt, die sich nicht in Säuren auflöst. Ein einziges Mal ist es indessen gelungen, ein krystallisirtes basisches Product mit Wasserdampf überzutreiben, doch hatten alle neuen desbezüglichen Versuche negativen Erfolg. Da ich annahm, dass vielleicht durch die Destillation

Zersetzung des gebildeten Amidokörpers eingetreten sei, wurde bei einem anderen Versuche, die alcoholische Flüssigkeit sofort ausgeäthert. Aber auch hier erhält man nur dickflüssige, braune Rückstände, von denen sich Spuren in Salzsäure auflösen. Bei anderen Versuchen mit Zinkstaub und Essigsäure, Zinnchlorür und Salzsäure, Schwefelammonium wurden auch keine definitiven Resultate erzielt, indem stets nur schmierige Rückstände zurückblieben, die sich garnicht oder nur wenig in Säuren auflösen. Bei einem Versuche, Nitro-^{hrom}cumaron mittelst Schwefelammonium zu reduzieren, konnte das Brom nach der Reduction anorganisch nachgewiesen werden.

Versuche zur Bestimmung der Stellung des Bromatoms im Monobromcumaron.

Der Beweis für die Stellung des Broms im Bromcumaron sollte durch Einführung einer Methylgruppe an Stelle des Broms erbracht werden. Bisher ist nur ein Methylcumaron mit der Methylgruppe im Furankern bekannt und zwar das in der Einleitung schon erwähnte β -Methylcumaron. Durch Vergleich der Siedepunkte oder der Schmelzpunkte der leicht zugänglichen Picrate sollte die Stellung erwiesen werden.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst nach der Synthese von Fittig verfahren, um mittelst Natrium und Jodmethyl an Stelle von Brom die Methylgruppe einzuführen. — Während bei Anwendung dieser Synthese in anderen Fällen häufig Reaction von selbst eintritt, und diese so heftig verläuft, dass der Kolben abgekühlt werden muss, wird bei diesem Versuche das Natrium nicht im geringsten angegriffen. Selbst bei längeren Erwärmen tritt nicht die mindeste Reaction ein.

Es wurden nun Versuche mit dem energischer wirkenden Zinkmethyl angestellt, die aber auch nur bestätigen, dass das Bromatom im Monobromcumaron äusserst fest sitzt und nicht so leicht gegen eine andere Gruppe ersetzt werden kann. Überlässt man eine ätherische Lösung von Monobromcumaron mit der berechneten Menge Zinkmethyl in einem Kolben am Rückflusskühler unter beständiger Einleitung von Kohlensäure sich selbst, so findet keine Einwirkung statt und selbst beim Erwärmen kann keine Abscheidung von Zinkbromid wahrgenommen werden.

Als letzter Versuch wurde nun Bromcumaron in trockner Benzollösung mit Zinkmethyl im eingeschlossenen Rohr erhitzt. Bei einer Temperatur von 100° und 24stündigem Erhitzen geht keine Reaction vor sich. Die Temperatur wurde nun nach und nach auf 180° gesteigert und das Erhitzen noch drei Tage lang fortgesetzt. Höher durfte mit der Steigerung der Temperatur nicht gegangen werden, da bei 200° vollkommene Verkohlung eintrat. Nach dem Erkalten war beim Öffnen des Rohrs etwas Druck vorhanden und in der Flüssigkeit konnte eine geringe krystallinische Abscheidung bemerkt werden, die bei der späteren Untersuchung sich als Zinkbromid erwies.

Beim Abdunsten des Benzols blieb zum grössten Teil das Monobromcumaron unverwandelt zurück, ausserdem aber eine geringe Menge einer öligen Flüssigkeit, die von den Krystallen abgegossen wurde. In Eismischung wurde sie nicht fest, zeigte aber noch eine starke Bromreaction. Nach dem Trocknen in ätherischer Lösung mittelst Chlorcalcium siedet das erhaltene Öl bei 226° — 228° , während das β -Methylcumaron bei 188° — 189° siedete.

Wenn auch der oben angegebene Siedepunkt etwas zu hoch ist, da mir nur sehr geringe Mengen der Substanz zur Verfügung standen, und derselbe deshalb

nicht mit Genauigkeit angegeben werden konnte, so halte ich doch diese Versuche zur Ermittlung der Stellung des Bromatoms für aussichtslos, da das letztere ebenso fest sitzt wie z. B. im Vinylbromid und niemals eine vollständige Umwandlung von Bromcumaron in Methylcumaron vor sich gehen würde. Von weiteren Versuchen wurde deshalb Abstand genommen.

Über die

Einwirkung von Brom auf Monobromcumaron.

Wird in eine Lösung von 5 gr. Monobromcumaron in Schwefelkohlenstoff nach und nach die berechnete Menge von zwei Atomen Brom eingetragen, so findet sofort Entwicklung von Bromwasserstoff statt, und es tritt Erwärmung des Gemisches ein. Beim Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibt ein fast farbloses Öl, das nach dem Trocknen in Äther noch unter Abspaltung von HBr bei 269° — 270° siedet. In Eis-mischung erstarrt es krystallinisch und schmilzt bei 27° .

Die Analyse lieferte folgendes auf die Formel des Dibromcumarons $C_8H_4OBr_2$ stimmende Resultat:

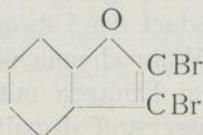
0,1478 gr. Substanz gaben 0,2021 gr. Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
------------	-----------

Br = 57,97.	Br = 58,18.
-------------	-------------

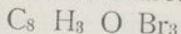
Es folgt hieraus, dass das zu erwartende Additions-product des Tribromcumarons nicht beständig ist und von selbst durch Abspaltung von Bromwasserstoff in das Dibromcumaron übergeht.

Die Constitutionsformel ist dann folgende:



Von concentrirter Schwefelsäure wird das Dibromcumaron verschmiert, indem sich die Schwefelsäure dabei dunkelbraun färbt.

Tribromcumaron.



Setzt man zu einer Lösung von Monobromcumaron in Schwefelkohlenstoff einen grossen Überschuss von Brom hinzu, so hinterbleiben nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffes kleine, weisse Nadeln, die in kaltem Alcohol ziemlich schwer löslich sind; krystallisirt man sie daraus um so erhält man lange seidenglänzende Nadeln, die bei 85° schmelzen. Der Siedepunkt liegt sehr hoch und musste deshalb mit dem Stickstoffthermometer bestimmt werden. Die Substanz siedet bei 315° — 320° ohne Zersetzung. Es sei noch erwähnt, dass bei der Darstellung dieses Productes häufiger nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffes das oben beschriebene ölige Dibromcumaron erhalten wurde, dies wurde mit Schwefelkohlenstoff wieder aufgenommen und nochmals Brom hinzugefügt und so schliesslich wieder kleine Nadeln als Rückstand erhalten.

Die Brombestimmung ergab folgendes Resultat:

0,3926 gr. Substanz lieferten 0,6242 gr. Ag Br.

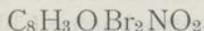
Dies würde auf das Additionsproduct des Tribromcumarons ausgerechnet um 0,27. differiren. Diese Bildung ist jedoch nicht anzunehmen, da sonst das oben beschriebene Dibromcumaron nicht intermediär entstanden sein könnte. Es ist vielmehr wahrscheinlicher, dass hier eine Substitution im Kern stattgefunden hat, und hier ein Monosubstitutionsproduct des Dibromcumarons vorliegt, was dadurch noch an Wahrscheinlichkeit gewinnt, dass das Tribromcumaron beim Erhitzen mit alcoholischer Kalilauge keinen Bromwasserstoff abspaltet, und ferner auch

aus dem reinen Dibromcumaron erhalten werden kann, indem man auf letzteres einen grossen Überschuss von Brom in ätherischer Lösung und unter guter Abkühlung einige Zeit einwirken lässt; nach und nach erstarrt der Rückstand zu einer krystallinischen Masse, dem Tribromcumaron. Den erhaltenen Wert auf die Formel $C_8H_3OBr_3$ berechnet ergibt:

Berechnet:	Gefunden:
Br = 67,60.	67,49.

Ausserdem wurde noch versucht, Jod an Monobrom- oder an Dibromcumaron zu addiren, um ein Jodbromproduct zu erhalten, doch waren die Resultate negativ, ebenso die weiteren Versuche für Brom eine Hydroxylgruppe einzuführen. Dibrom- und Tribromcumaron wurden zunächst am Rückflusskühler längere Zeit mit frischgefällten Ag_2O gekocht; da hier keine Einwirkung stattfand, wurde der Versuch im eingeschlossenen Rohr vorgenommen und von 100 bis 150° erhitzt; aber auch hier wurden die Ausgangsproducte stets unverändert zurückerhalten.

Nitrodibromcumaron.



Um zu sehen, ob auch das Dibromcumaron noch ein Nitroproduct liefert, wurde ersteres analog dem Monobromcumaron mit concentrirter Salpetersäure behandelt. Nach dem Erkalten schieden sich auch hierbei aus der Salpetersäure kleine Krystalle ab, die sich in Alcohol schwer lösen und daraus als feine Nadeln von weisser Farbe erhalten werden. Schmelzpunkt beträgt 188°.

Die Analyse lieferte folgendes auf die Formel:

$C_8H_3OBr_2NO_2$ stimmendes Resultat:

0,1045 gr. Substanz gaben 3,8 ccm feuchten N. bei einem Barometerstande von 755 mm und bei einer Temperatur von 13^0 .

Berechnet:

N = 4,36

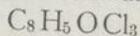
Gefunden:

N = 4,27

In der alcoholischen Mutterlauge bleibt auch hier eine niedriger schmelzende Substanz zurück, die sich ebenfalls beim Verdünnen mit Wasser und Einengen der Flüssigkeit als ein dickflüssiges Öl abscheidet, aus dem nach und nach Nadeln auskrystallisiren, die aber bei verschiedenen Versuchen einen schwankenden Schmelzpunkt zeigten und vor dem anhaftenden höher schmelzenden Product nicht befreit werden konnten.

Durch Eindampfen der salpetersäurehaltigen Flüssigkeit konnte im Rückstande die Bildung von Pikrinsäure ebenfalls constatirt werden.

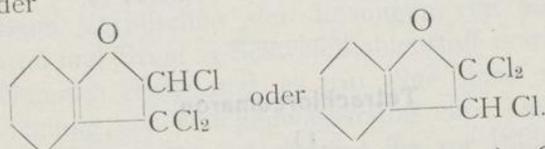
**Über die
Einwirkung von Chlor auf Monochlorcumaron.
Trichlorcumaron.**



Leitet man in eine ätherische Lösung von Monochlorcumaron einen getrockneten Chlorstrom ein, so ist die Entwicklung von Halogenwasserstoff längst nicht eine so erhebliche wie bei der Einwirkung von Brom auf Monobromcumaron, die anfangs farblose Flüssigkeit färbt sich braun. Nach vollständiger Sättigung der Lösung hinterbleibt nach dem Abdunsten des Äthers ein leicht bewegliches Öl, das nach dem Trocknen in ätherischer Lösung mittelst Chlorcalciums ohne Zersetzung siedet und zwar bei 258^0 — 260^0 . Es erstarrt

sofort in der Vorlage zu einer krystallinischen Masse, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alcohol schöne, weisse, lange Nadeln bildet, vom Schmelzpunkt 78° .

Aus der folgenden Analyse geht hervor, dass sich ein Trichlorcumaron gebildet hat, und zwar liegt hier ein Additionsproduct vor, was durch die weitere Behandlung mit alcoholischem Alkali bestätigt wird. Also entweder



0,1550 gr. Subst. lieferten 0,3010 gr. Ag Cl.

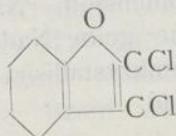
Berechnet:

Cl = 47,65.

Gefunden:

Cl = 47,87.

Dichlorcumaron.



Durch längeres Erhitzen des erhaltenen Trichlorcumarons mit einer concentrirten alcoholischen Alkalilösung vom Rückflusskühler wird ein Molekül Chlorwasserstoff abgespalten und man gelangt zu dem Dichlorcumaron.

Die Flüssigkeit nimmt nach und nach eine dunklere Färbung an und nach beendeter Reaction scheidet sich nach dem Verdünnen mit Wasser am Boden des Gefässes ein dickes Öl ab, dass bei der Destillation mit Wasserdämpfen fast farblos übergeht und in Eismischung krystallinisch erstarrt. Die Ausbeute lässt zu wünschen übrig, da eine ziemliche Verschmierung eintritt. Die erhaltene Substanz ist in Alcohol ziemlich leicht löslich

und liefert daraus unkrystallisirt farblose Blättchen, die zu mehreren angeordnet sind und bei 42° — 43° schmelzen. Bei längerem Aufbewahren färben sie sich rötlich und zerfließen. Sie sind nicht unzersetzt destillirbar.

Die Chlorbestimmung ergab aus 0,1363 gr. Subst.

0,2063 gr. Ag Cl.

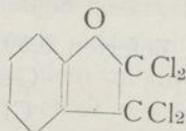
Berechnet:

Cl = 37,63 %.

Gefunden:

37,44 %.

Tetrachlorcumaron.



Das Tetrachlorcumaron erhält man leicht durch längeres Einleiten eines getrockneten Chlorstroms bis zur vollkommenen Sättigung in eine Dichlorcumaronlösung in Schwefelkohlenstoff. Nach Verdunsten des letzteren bleiben kleine gelbe Nadeln zurück, die aus verdünntem Alcohol umkrystallisirt bei 131° schmelzen und ganz beständig sind.

Analyse:

0,1502 gr. Subst. ergaben 0,3325 gr. Ag Cl.

Berechnet:

Cl = 55,03.

Gefunden:

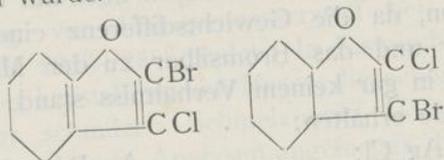
Cl = 54,72.

Über die

Einwirkung von Brom auf Monochlorcumaron und umgekehrt von Chlor auf Monobromcumaron.

Es sollte versucht werden, ob es nicht möglich sei, die beiderseitigen Additionsproducte zu erhalten und von diesen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff

zu den beiden Isomeren dem Chlorbromcumaron und Bromchlorcumaron zu gelangen, deren Constitution folgende sein würde.



Beim Vermischen der Lösungen von Monochlorcumaron und Brom in Schwefelkohlenstoff erwärmt sich das Gemisch etwas und es tritt eine ganz schwache Entwicklung von Halogenwasserstoff ein. Die Lösung wird heller gefärbt, jedoch wird die zur Bildung eines Dibromadditionsproductes nötige Menge Brom nicht völlig gebraucht, da die Entfärbung der Lösung keine vollständige ist. Nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterbleiben lange Nadeln, diese werden zweckmässig aus Alcohol, worin sie schwer löslich sind, mehrmals umkrystallisirt, wobei lange, bei 91° schmelzende schneeweisse Krystalle erhalten werden, dieselben sieden unzersetzt bei $277-280^{\circ}$.

Aus vier Gramm Monochlorcumaron und der berechneten Menge Brom wurde ungefähr 6,5 gr. Rohproduct erhalten. Aus den zahlreich angefertigten Analysen konnte kein positives Resultat erzielt werden, es findet hier höchstwahrscheinlich nur eine teilweise Addition von Brom statt.

Es mögen die Resultate einiger Analysen, die von verschieden dargestellten Substanzen angefertigt wurden, angeführt werden:

- | | | | | |
|----|-------------------|-----------|--------|----------------|
| 1. | 0,2093 gr. Subst. | lieferten | 0,3831 | Halogensilber. |
| 2. | 0,2149 gr. | " | 0,3840 | " " |
| 3. | 0,2053 gr. | " | 0,3635 | " " |

Bei der Überführung des Halogensilbers in Chlorsilber durch Überleiten eines getrockneten Chlorstroms über das erhitzte Halogensilber, um aus der Gewichts-

differenz durch Multiplikation derselben mit 4 das Bromsilber zu erhalten, stimmten die erhaltenen Resultate weder auf das Dibromchlorcumaron noch auf das Bromchlorcumaron, da die Gewichts-differenz eine viel zu geringe war und das Bromsilber zu der Menge des Chlorsilbers in gar keinem Verhältniss stand.

Es wurde erhalten:

Ag Cl:	Ag Br:
1. 0,2567.	1. 0,1264.
2. 0,2628.	2. 0,1212.
3. 0,2223.	3. 0,1412.

Um vielleicht durch Abspalten von Halogenwasserstoff ein einheitliches Product zu erhalten, wurde die Substanz am Rückflusskühler längere Zeit mit alcoholischen Alkali gekocht und es konnte hier die Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages constatirt werden. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich am Boden des Gefässes ein dunkles Öl ab, das mit Wasserdämpfen übergetrieben fast farblos überdestillirte. — Dasselbe wurde durch Aufnahme in Äther von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und als Rückstand hinterblieb eine ölige Substanz, aus der sich kleine nadel-förmige Krystalle bildeten. Dieselben wurden durch Trocknen auf Thonplatten von dem ihnen anhafteten Öl befreit. Bei den verschiedenen Versuchen wurden immer schwankende Schmelzpunkte erhalten, so z. B. 51° , 64° , woraus hervorgeht, dass auch hier kein einheitliches Product erzielt werden konnte.

Ebenfalls so resultatlos verliefen die weiter angestellten Versuche durch Einwirkung von Chlor auf Monobromcumaron zu dem Dichlorbrom- resp. Chlorbromcumaron zu gelangen. —

Leitet man zu diesen Zwecke in eine ätherische Lösung von Monobromcumaron einen getrockneten Chlorstrom unter Eiskühlung ein, so entsteht sofort eine erhebliche Halogenwasserstoffentwicklung und die Lösung

färbt sich dunkler. Als Rückstand hinterbleibt ein schwach gelb gefärbtes Öl, das nach dem Trocknen in ätherischer Lösung mittelst Chlorcalciums unter geringer Abspaltung von Halogenwasserstoff bei einer Temperatur von 225° – 230° siedet. In Eismischung erstarrt es zu einer krystallinischen Masse, die schon bei Handtemperatur schmilzt. Schmelzpunkt 31° . Auch hier wurden eine Anzahl Analysen angefertigt, die zu keinem positiven Resultat führten; von denen einige erwähnt seien.

Analyse:

1. 0,2950 gr. Subst. gaben 0,4581 Halogensilber.
2. 0,6340 gr. " " 0,5603 "

Bei der Behandlung des erhaltenen Halogensilbers mit Chlor zur Überführung in Chlorsilber war die Gewichts-differenz so gering, dass hier nur noch eine geringe Menge Brom zugegen gewesen sein kann, so verlor Analyse

No. 1 nur 0,0073 an Gewicht, was einem Gehalt an 0,0292 Ag Br entsprechen würde. Analyse

No. 2 lieferte 0,0252 Ag Br.

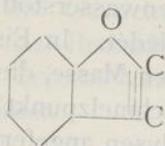
Es lässt sich dies nicht anders erklären, als das hier eine Verdrängung des Bromatoms durch Chlor stattgefunden hat, und ausserdem noch Chlor addirt worden ist, was aus der Menge des gefundenen Halogensilbers hervorgeht.

Da bei den zahlreichen Versuchen keine definitiven Resultate erzielt werden konnten, wurde von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen.

Über die Einwirkung von Natriumäthylat auf Monobromcumaron.

Es sollte durch diesen Versuch festgestellt werden, ob sich aus dem Monobromcumaron nicht noch einmal

Bromwasserstoff abspalten lässt und man so zu einer ganz ungesättigten Verbindung mit dreifacher Bindung gelangt, von folgender Constitution:



Erhitzt man zu diesem Zwecke Monobromcumaron mit einem grossen Überschuss von Natriumäthylat im eingeschlossenen Rohr zunächst auf 100° einen Tag lang, so scheidet sich eine beträchtliche Menge Bromnatrium ab. Beim Öffnen des Rohres ist nicht der geringste Druck vorhanden und beim Verdünnen der Flüssigkeit färbt sich dieselbe ganz milchig und am Boden scheidet sich ein braunes Öl ab, dessen eigentümlicher starker Geruch gleich beim Öffnen des Rohres wahrgenommen werden konnte.

Durch Ausschütteln mit Äther wurde das Öl von der erhaltenen wässrigen Flüssigkeit getrennt, und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium ging bei der Destillation ein farbloses Öl über, welches unzersetzt bei $234-236^{\circ}$ siedete, aber noch eine starke Bromreaction zeigte. Aus diesem Grunde wurde es nochmals auf dieselbe Weise in eingeschlossenen Rohr diesmal bei einer Temperatur von 120° längere Zeit erhitzt. Es fand wieder eine krystallinische Abscheidung statt, jedoch zeigte auch das hierbei erhaltene Öl noch eine Bromreaction, und eine Brombestimmung ergab noch einen Gehalt von ungefähr 5% Brom.

Erst nach abermaligem Behandeln mit Natriumäthylat bei $130-140^{\circ}$ und tagelangen Erhitzen wurde ein Product erhalten, das nur noch Spuren von Brom enthielt und dessen Siedepunkt bis auf $215-247^{\circ}$ gestiegen war. Es stellt so ein leichtbewegliches, starklichtbrechendes Öl dar von eigentümlichen Geruch und

besitzt ein spezifisches Gewicht von 1,0551 (14⁰) und einen Brechungsindex von 1,5080 (17⁰).

Die Resultate mehrerer übereinstimmender Analysen erfüllten die Erwartungen von der Bildung der oben angedeuteten Substanz mit dreifacher Bindung nicht, vielmehr liess sich aus den erhaltenen Werten vorläufig nur die empirische Formel $C_7H_9O_2$ ableiten. Daraus eine Constitutionsformel aufzustellen, war unmöglich.

Analysen:

Gefunden:	C	H
1.	67,36.	7,24.
2.	66,95	7,31.

Während für C = 82,76% und für H = 3,44% gefunden werden musste.

Da die Ausbeuten den angewandten Mengen nie entsprachen, aus 12 gr. Monobromcumaron wurden immer nur 4—5 gr. von diesem Öl erhalten, unterwarf ich noch die ausgeätherten alcalischen Rückstände einer näheren Untersuchung und erzielte hier bessere Resultate. Nach dem Ansäuern der alcalischen Flüssigkeit und Ausschütteln mit Äther, hinterbleibt nach Verdunsten der letzteren ein dunkles Öl, das nach und nach krystallinisch erstarrt, und sich in Sodalösung vollkommen unter Aufbrausen auflöst; es folgt hieraus, dass eine organische Säure vorliegt. Durch Trocknen auf Thonplatten erhält man eine schmutzig gelbe Substanz, die sich aus kleinen feinen Nadeln zusammensetzt und in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Aus verdünntem Alcohol scheiden sich weisse Krystalle ab, die bei 137⁰ schmelzen, und somit mit dem von Baeyer und Fritsch¹⁾ für Orthooxyphenylelessigsäure angeführten Schmelzpunkt übereinstimmen. Eine wässrige Lösung der Säure giebt, wie erforderlichlich mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

1. Ber. 17, 974.

Zur weiteren Identificirung wurde die Substanz durch Destillation in das zugehörige Anhydrid, das Lacton übergeführt. Unter Wasserabspaltung geht sie hierbei bei dem von Baeyer und Fritsch angegebenen Siedepunkt 236—238° als hellgelbes Öl über, das alsbald erstarrt. Aus der ätherischen Lösung erhält man die für das Anhydrid charakteristischen rautenförmigen Tafeln, deren Schmelzpunkt auch hier wieder Übereinstimmung zeigte, 49°.

Eine von der gereinigten Säure angefertigten Kohlenwasserstoffbestimmung bestätigte definitiv die Bildung von o-Oxyphenylessigsäure.

0,1065 gr. Substanz lieferten 0,2458 gr. CO₂ und 0,0520 gr. H₂O.

Berechnet: Gefunden:

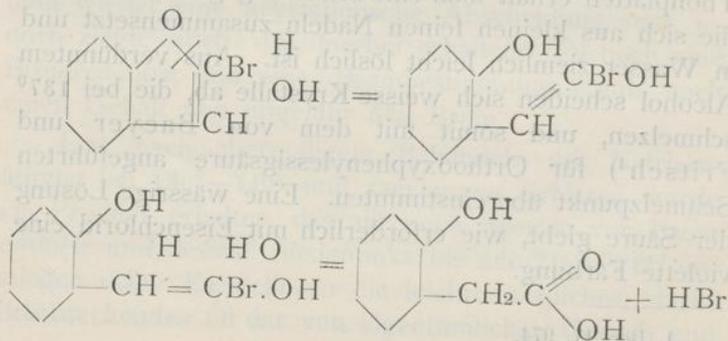
C = 63,16

C = 62,93

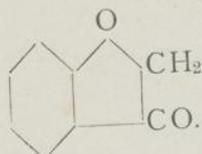
H = 5,26

H = 5,42.

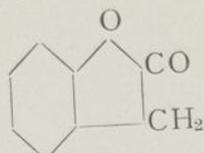
Es hat hier demnach eine vollkommene Spaltung des Furankerns im Cumaron stattgefunden, die man sich durch Anlagerung von 2. Mol. Wasser entstanden denken kann unter gleichzeitiger Abspaltung von Bromwasserstoff. Ferner kann man hieraus mit einiger Wahrscheinlichkeit auf die Stellung des Bromatoms schliessen, indem die Spaltung sich, wenn es sich in α -Stellung befindet, ungezwungener erklären lässt:



Wie die folgende Zusammensetzung zeigt, ist das erhaltene Lacton isomer dem von R. Stoermer und anderen dargestellten Cumaranon und kann deshalb als Isocumaranon bezeichnet werden



Cumaranon.



Isocumaranon.

Ausserdem sei noch angeführt, dass bei einem Versuche, concentrirtes alcoholisches Alkali für Natriumäthylat zu verwenden, dieselben Ergebnisse erzielt wurden. Das oben beschriebene Öl wurde von demselben Siedepunkt erhalten, ferner die *o*-Oxyphenyl-essigsäure und diese noch in besserer Ausbeute als nach der ersten Methode.



Wie die folgende Zusammenstellung zeigt, ist das
erhaltenen Producte keine von R. Stoermer und
andere dargestellten Camphor und kann deshalb als
isomeren betrachtet werden.



Vorliegende Arbeit wurde im chemischen La-
boratorium zu Rostock, auf Veranlassung des Herrn
Privatdocenten Dr. R. Stoermer ausgeführt.

Zum Schluss sei es mir noch gestattet, meinen hoch-
verehrten Herren Lehrern Professor Dr. A. Michaelis
und Privatdocenten Dr. R. Stoermer für die freund-
liche Unterstützung meinen verbindlichsten Dank aus-
zusprechen.

