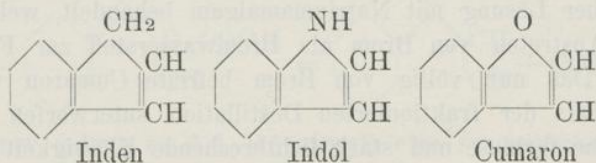


Allgemeiner Teil.

Ähnlich dem Naphtalin, welches als eine Vereinigung zweier Benzolmoleküle aufzufassen ist, gibt es auch Verbindungen, die man sich durch Verschmelzung eines Sechsring- und eines Fünfringkomplexes entstanden denken kann, so das Inden durch Combination eines Benzol- und eines Cyclopentadienringes, das Indol durch Verschmelzung eines Pyrrol- und Benzol- und das Cumaron durch Vereinigung eines Benzol- und eines Furanringes. Die Constitutionen werden durch folgende Schemata veranschaulicht:



Von diesen Körpern ist das Cumaron zuerst von Krämer und Spilker¹ unter den indifferenten Bestandteilen des Steinkohlenteers aufgefunden worden; während es schon vorher Fittig und Ebert gelungen war, das Cumaron auf synthetischem Wege darzustellen. Ein weiteres Vorkommen des Cumarons als in dem Steinkohlentheer ist bis jetzt noch nicht ermittelt worden. Es zeigt in chemischer Beziehung fast dasselbe Verhalten wie ein

¹) Berichte 23, 78.

Kohlenwasserstoff; es ist indifferenten Natur und besitzt einen nicht unangenehmen aromatischen Geruch. In Wasser ist es unlöslich; dagegen von den organischen Lösungsmitteln wird es leicht in Lösung übergeführt. Gegen Alkalien zeigt es eine sehr grosse Beständigkeit, mit konzentrierten Mineralsäuren liefert es aber harzige Produkte und mit Brom wie auch mit Pikrinsäure additionelle Verbindungen. Gegen Jod, Kaliumcyanid und Chlorwasserstoffsäure verhält es sich bei gewöhnlicher Temperatur neutral, dagegen beim Erhitzen mit Jod tritt unter völliger Verharzung eine heftige Reaktion ein. Krämer und Spilker isolierten das Cumaron aus den zwischen 168° — 174° siedenden Anteilen der leichten Theeröle, welche bereits von den anhaftenden Phenolen und Pyridinbasen durch Behandlung mit Alkalien und Mineralsäuren befreit waren, durch Überführen in die Dibromidverbindung, welche sich durch Eintragen von Brom in das stark gekühlte Theeröl bildet. Aus diesem Additionsprodukt wird dann das eine Bromatom durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge und späteres Destillieren im Dampfstrom abgespalten. Das so erhaltene Monobromcumaron wird in verdünnter alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, welches das Austreten von Brom als Bromwasserstoff zur Folge hat. Das nun völlig von Brom befreite Cumaron wird mehrmals der fraktionierten Destillation unterworfen und als eine farblose und stark lichtbrechende Flüssigkeit von öliger Beschaffenheit erhalten, deren Siedepunkt zwischen 170° — 171° bei 758 mm Barometerstand liegt. Dieses so gewonnene Produkt erwies sich als identisch mit dem von Ebert und Fittig¹ synthetisch dargestellten Cumaron, welches durch Destillation der Cumarilsäure mittelst Calciumoxyd erhalten wurde.

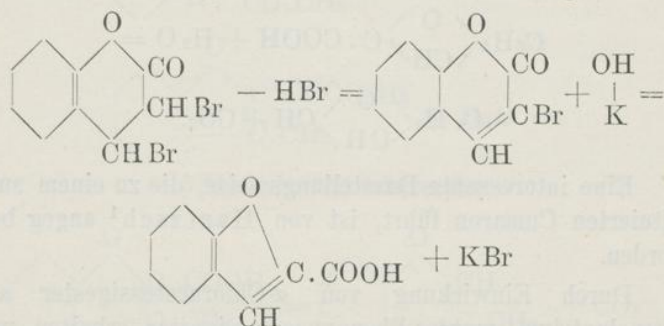
Die synthetische Darstellungsmethode der Cumarilsäure, die zuerst von Perkin² erhalten wurde, besteht in

¹) Ann. 216, 168.

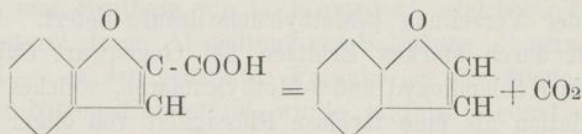
²) Zeitschrift f. Chemie 1871, 178.

der Einwirkung von Brom auf Cumarin, welches zwei Moleküle Brom aufnimmt und Dibromcumarin bildet; dieses wird durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge, wobei eine Abspaltung der Bromatome stattfindet, in die Cumarilsäure übergeführt; letztere lässt sich durch Eindunsten der alkoholischen Flüssigkeit und durch Einwirkung verdünnter Salzsäure auf den Rückstand leicht isolieren.

Die Umsetzung verläuft nach der Gleichung:



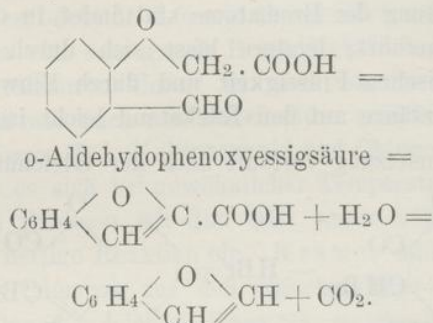
Die Säure wird durch Glühen mit Kalk in das freie Cumaron und Kohlendioxyd in folgender Weise gespalten:



Ferner gelang es A. d. Rössing¹⁾ eine synthetische Darstellung für Cumaron zu ermitteln, indem er als Ausgangsprodukt die *o*-Aldehydphenoxyessigsäure, die durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Natriumalicylaldehyd erhalten wurde, in Anwendung brachte. Auf die genannte Verbindung liess er Essigsäureanhydrid und wasserfreies Natriumacetat einwirken, wobei sich ein Molekül Wasser

¹⁾ Berichte 17, 3000.

abspaltet. Bei der Reaktion bildet sich als Übergangsprodukt die Cumarilsäure, die dann sogleich in Cumaron und Kohlendioxyd zerfällt.

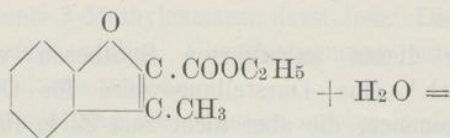
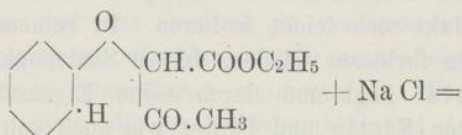
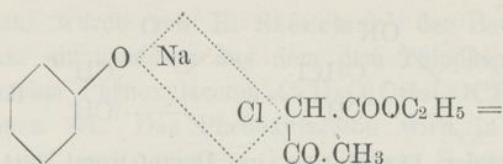


Eine interessante Darstellungsweise, die zu einem substituierten Cumaron führt, ist von Hantzsch¹ angegeben worden.

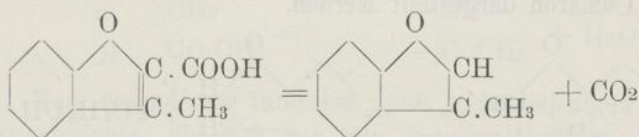
Durch Einwirkung von α -Chloracetessigester auf Phenolnatrium wurde Phenoxyacetessigester erhalten und dieser mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, die letzteren in den β -Methylcumarilsäureester überführt, welcher nach der Verseifung β -Methylcumarilsäure liefert. Diese zerfällt durch starkes Erhitzen bei Gegenwart Calciumoxyd in Kohlendioxyd und β -Methylcumaron, welches durch Destillation als eine farblose Flüssigkeit von ölicher Konsistenz, deren Siedepunkt zwischen 188^o und 189^o bei gewöhnlichem Druck liegt, erhalten wird.

Der soeben geschilderte Prozess, dessen Giltigkeit auch an einer Anzahl von Homologen und anderen Abkömmlingen geprüft wurde, lässt sich durch folgende Gleichungen zum Ausdruck bringen:

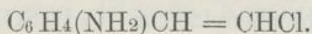
¹⁾ Ber. 19, 1291.



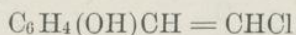
β -Methylcumarilsäureester



Bestätigt wurde diese Constitution des Cumaron durch eine Synthese von G. Komppa¹, welcher *o*-Oxy- ω -Chlorstyrol durch Abspaltung von Salzsäure — vermittelt KOH — in den genannten Furankörper überführte. Aus dem *o*-Nitro- ω -Chlorstyrol wurde mittelst Reduktion die Amidoverbindung

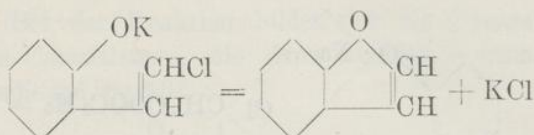


erhalten. Diese Substanz liess sich nach der bekannten Diazoreaktion in die entsprechende Oxyverbindung



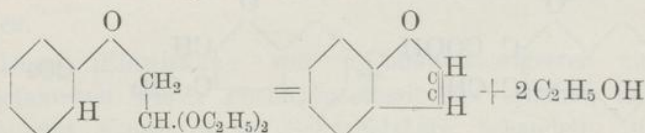
umwandeln und letztere durch anhaltendes Kochen mit Kalilauge in Chlorkalium und freies Cumaron spalten.

¹) Ber. 26. 2971.

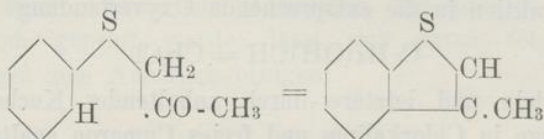


Mittelst Destillation im Dampfstrom lässt das Reaktionsprodukt sich leicht isolieren. In reinem Zustande stellt es ein farbloses Öl dar, dessen Siedepunkt zwischen 172° und 174° liegt und durch seine Eigenschaften die Angaben von Fittig und Ebert wie auch von Rössing bestätigt.

Ausser diesen angeführten Synthesen wurde von Autenrieth¹ eine Darstellungsweise für Cumaron in Angriff genommen, die aber nicht zum Ziele führte. Aus dem Phenoxyacetal sollte unter Abspaltung von Alkohol das Cumaron dargestellt werden.



Offenbar anschliessend an diese Versuche setzte Pomeranz² die Untersuchung fort, die ein ausgesprochen negatives Resultat zur Folge hatten, indem die in Anwendung gebrachten Condensationsmittel auf das entstandene Cumaron wahrscheinlich verharzend oder polymerisierend einwirkten. Ein analoger Versuch von Autenrieth³ das Thiophenylaceton $C_6H_5SCH_2CO.CH_3$ zum β -Methylthionaphthen zu condensieren gelang gleichfalls nicht:



Thiophenylaceton.

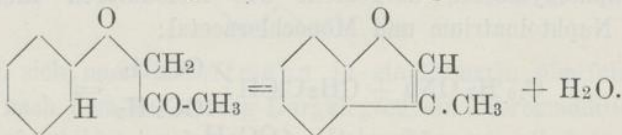
¹⁾ Berichte 24, 159.

²⁾ Monatshefte f. Chem. XV, 739.

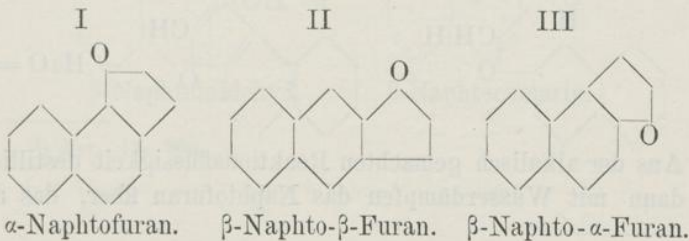
³⁾ Berichte 24, 162.

Hierauf wurde von R. Stoermer¹ der Beweis geliefert, dass ein Cumaron aus dem dem Thiophenylaceton entsprechenden Phenoxyaceton $C_6H_5O.CH_2COCH_3$ leicht zu gewinnen sei. Das Phenoxyaceton wird in kleinen Portionen in stark gekühlte konzentrierte Schwefelsäure eingetragen und das Gemisch in ein grösseres Quantum Wasser gegossen, mit Natronlauge neutralisiert und der Destillation im Dampfstrom unterworfen. Hierbei gehen Öltröpfchen über, die nach Siedepunkt und Analyse das schon bekannte β -Methylcumaron darstellen. Dieses Methylcumaron zeigt völlige Übereinstimmung mit dem von Hantzsch dargestellten.

Die Abspaltung des Wassers erfolgt in der Weise:



Von besonderem Interesse sind noch diejenigen Cumaronderivate, die sich von den höhermolekularen Phenolen den Naphtolen ableiten. Aus dem α -Naphtol kann der Ringschluss nur nach einer Seite erfolgen, demnach ist nur eine Furanbildung möglich, während aus dem β -Naphtol zwei Isomere hervorgehen können, da ja die Ringbildung immer mit demjenigen Kohlenstoff erfolgt, welches zu der Hydroxylgruppe in Orthostellung sich befindet, hiernach sind folgende Konstitutionsformeln zu unterscheiden:

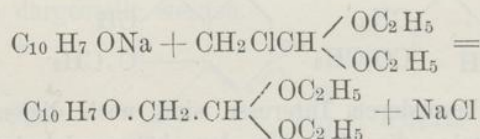


¹) Berichte 28, 1254.

Die Struktur von II wäre anthracenähnlich, die von III phenanthrenähnlich, jedoch sind Beweise für den Bau dieser Substanzen von Hantzsch¹, dem ersten Darsteller derselben nicht beigebracht worden.

Ferner ist es R. Stoermer² gelungen, sowohl bei den oben genannten Aldehyd- wie auch bei den Acetaläthern der Phenole den Ringschluss durch Abspaltung von Wasser bezw. Alkohol herbeizuführen. In Anschluss an diese Synthese ist von R. Stoermer und A. Gieseke eine genaue Bestimmung der Konstitution des vom β -Naphthol derivierenden Furankörpers ausgeführt worden.

Der Ausgangspunkt dieser Synthese war das β -Naphthoxyacetal, dargestellt aus molekularen Mengen von Naphtholnatrium und Monochloracetal:



Das Acetal wurde durch Alkoholabspaltung, was durch anhaltendes Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser leicht gelingt, in den β -Naphthoxylaldehyd übergeführt, dieser dem condensierenden Einflusse eines Gemisches von Chlorzink und Eisessig ausgesetzt, wobei letzterer als Lösungsmittel dient. Die Condensation erfolgt in dem Sinne:



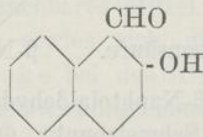
Aus der alkalisch gemachten Reaktionsflüssigkeit destilliert dann mit Wasserdämpfen das Naphthofuran über, das aus

¹) Berichte 19, 1301.

²) Habilitationsschrift, Rostock 1897.

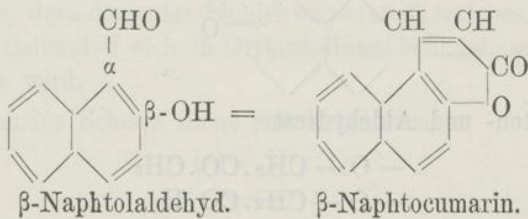
dem Destillat in Form schneeweisser Nadeln auskrystallisiert. Da der Aldehyd mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist, so liess sich das Reaktionsprodukt mit Leichtigkeit von dem unveränderten Aldehyd trennen. In reinem Zustande stellt der Furankörper feine krystallinische Nadeln dar, die zwischen 60° und 61° schmelzen. Um nun die Konstitution dieses Körpers festzustellen, wurde in folgender Weise verfahren:

Der β -Naphthaldehyd von Kauffmann¹, dem folgende Struktur zukommt:

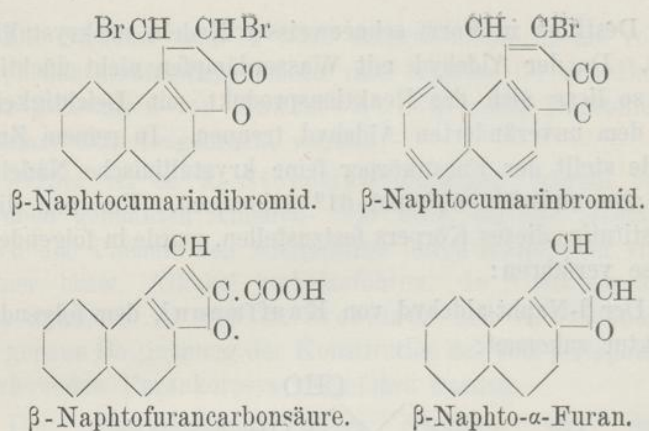


lässt sich nach Kauffmann in ein Cumarin überführen, das nach dem zu Anfang Dargelegten ein Dibromadditionsprodukt bildet, welches beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge zuerst in ein Monobromcumarin und darauf in eine Cumarilsäure übergeht. Letztere geht beim Glühen mit Kalk in dasselbe β -Naphthofuran über, das aus β -Naphthoxyacetal gewonnen war.

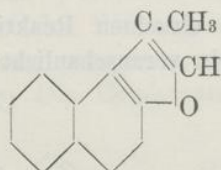
Der Verlauf der einzelnen Reaktionen wird durch folgende Strukturformeln veranschaulicht:



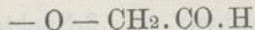
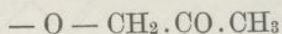
¹) Ber. 15. 805.



Dieses aus dem β -Naphthaldehyd erhaltene Cumaron zeigte ebenfalls den Schmelzpunkt 60° – 61° und erwies sich in allen Reaktionen als völlig identisch mit dem aus dem β -Naphtoxylaldehyd gewonnenen Produkt. Damit ist die Struktur dieser Verbindung festgestellt und es lässt sich der einigermassen gerechtfertigte Schluss ziehen, dass auch dem aus β -Naphtoxyacetone und β -Naphtoxyacetessigäther entstehenden methylierten Naphtofuran dieselbe Struktur zukommt, nämlich:



weil Keton- und Aldehydrest



in ihren Reaktionen sich sehr nahe stehen.

In der vorliegenden Arbeit habe ich nun die verschiedenen Xylenole und das Äthylphenol derselben Reaktion unterworfen und ziemlich leicht, freilich nicht

qua
lege
dens
zufü
Ket
mar
wie
Cum
Säu
enth

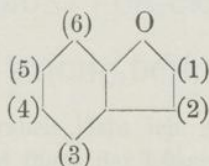
thet
Sto
Meth
sung
welc
kann
erzie
ich
in A
als
geko
Reih
laufe
der
von
beze

buchd

quantitativ, die zugehörigen Cumarone erhalten. Gelegentlich wurde auch der Versuch gemacht, die Condensation durch concentrirte Schwefelsäure herbeizuführen, weil es R. Stoermer gelungen war, aus den Ketonen — $\text{Alph. O. CH}_2. \text{CO. CH}_3$ — methylierte Cumarone zu gewinnen, indessen zeigte es sich auch hier wieder, dass die im Furanring nicht substituierten Cumarone unendlich viel unbeständiger gegen concentrirte Säuren sind, als solche, die dort irgend einen Substituenten enthalten.

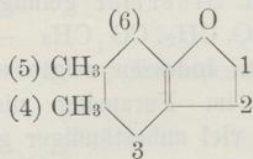
Als einziges brauchbares Mittel, das Cumaron synthetisch aufzubauen, erwies sich die von den Herren Stoermer und Gieseke bei den Aldehyden angewendete Methode. Bei der Einwirkung einer 33prozentigen Lösung von Chlorzink in Eisessig wurde aus den Acetalen, welche man auch direkt der Kondensation unterwerfen kann, etwa 10% der theoretischen Ausbeute an Cumaron erzielt. Zur Unterscheidung der isomeren Cumarone habe ich die von R. Stoermer¹ vorgeschlagene Nomenclatur in Anwendung gebracht. Die bisherigen Bezeichnungen als α - β - m - p -Substitutionsprodukte sind nicht in Betracht gekommen, sondern ich habe die Kohlenstoffatome der Reihe nach in der Richtung des Uhrzeigers mit fortlaufenden Zahlen bezeichnet, und zwar folgen dieselben in der Weise, dass dasjenige Kohlenwasserstoff, welches rechts von dem Sauerstoff sich in Orthostellung befindet, mit „1“ bezeichnet wird.

Folgendes Schema diene zur Erläuterung:



¹) Habilitationsschrift, Rostock 1897, Carl Boldt'sche Hofbuchdruckerei.

Hiernach kommt dem Condensationsprodukt, welches aus dem asymmetrischen Orthoxylenol dargestellt ist, die Benennung 4—5-Dimethyl-Cumaron bei:



mol
Nat

Lös
Chl
koh
dem
Um

für
solu
und
wur
erhi