

Das Cumaron findet sich natürlich im Steinkohlentheer vor und kann, wie Krämer und Spilker¹ gezeigt haben aus der zwischen 168 bis 175^o siedenden Fraction des leichten Theeröls mit Hülfe seiner Bromverbindung isolirt werden.

Es stehen uns jedoch auch noch verschiedene Möglichkeiten offen, um auf synthetischem Wege zu dem genannten Körper zu gelangen. Die wichtigsten dieser Methoden mögen kurz erwähnt sein.

Fittig und Ebert² gehen vom Cumarin aus, welches sie durch directe Einwirkung von Brom in das Dibromid, resp. α -mono-Bromid überführen. Durch Behandlung mit heisser alkoholischer Kalilauge stellen sie daraus die Cumarilsäure dar und gewinnen durch Destillation dieser Verbindung mit Aetzkalk das Cumaron.

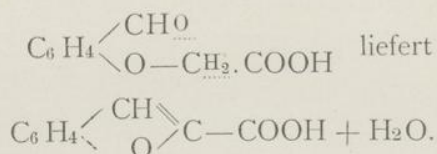
Ein anderes, von Rössing³ angegebenes Verfahren besteht darin, dass o-Aldehydphenoxyessig-

1) Berichte 23 pag. 78.

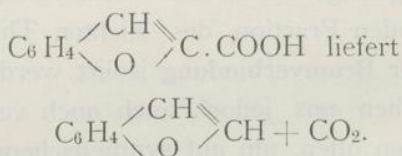
2) Annalen 216 pag. 168.

3) Berichte 17 pag. 3000.

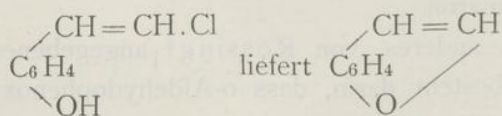
säure mit überschüssigem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid mehrere Stunden hindurch erhitzt wird. Die genannten Reagentien wirken nur wasserentziehend ein, und es entsteht zunächst Cumarilsäure.



Im Verlauf desselben Reactionsprocesses findet aber auch sofort eine Abspaltung von Kohlensäureanhydrid statt und es resultirt als Endproduct Cumaron.

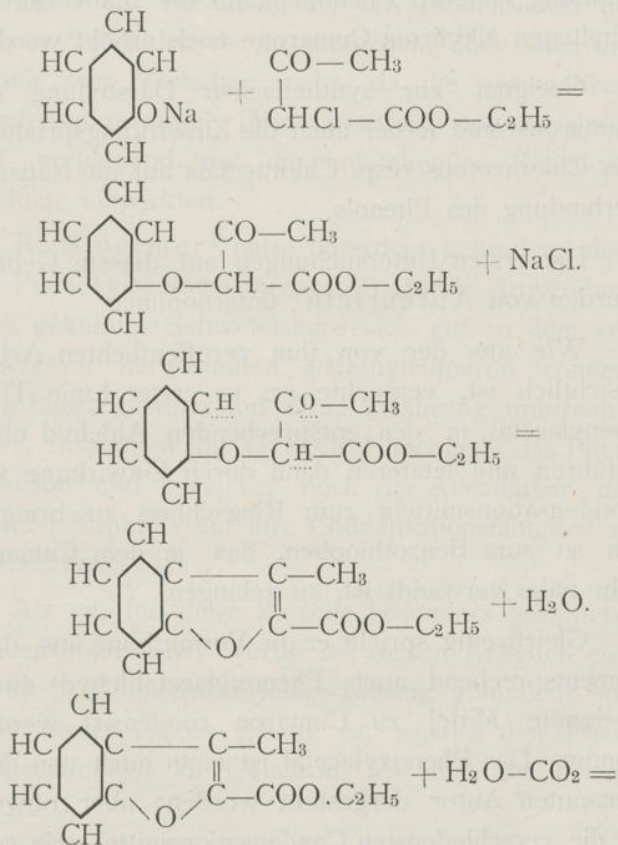


Auch das ortho-Oxychlorstyrol kann, wie Komppa¹ gezeigt hat, zum Ausgangspunkt für die Cumarongewinnung dienen. Trägt man dasselbe in einen Ueberschuss von concentrirter Natronlauge ein und löst durch Einleiten heißer Wasserdämpfe das entstehende Natriumsalz des Phenols wieder auf, so findet eine Umsetzung statt und das Cumaron scheidet sich als gelbes Oel bei weiterem Kochen ab.

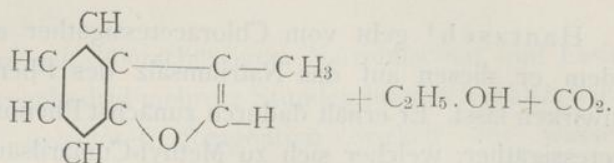


¹) Berichte 26 pag. 2971.

Hantzsch¹ geht vom Chloracetessigäther aus, indem er diesen auf das Natriumsalz des Phenols einwirken lässt. Er erhält dadurch zunächst Phenoxylacetessigäther, welcher sich zu Methyl-Cumarilsäureäther condensiren lässt. Durch Verseifung des Aethers kann dann leicht die freie Säure und daraus wieder das betreffende Cumaron gewonnen werden.



¹) Berichte 19 pag. 1291.



Er gelangt so zu einem Methyl-Cumaron, welches die CH_3 -Gruppe im Furan-Ring enthält. Durch Verwendung anderer Phenole kann die Zahl der so erhaltenen alkylirten Cumarone noch erhöht werden.

Geeignet zur synthetischen Darstellung des Cumarons sind ferner auch die Einwirkungsprodukte des Chloracetons resp. Chloracetals auf die Natriumverbindung des Phenols.

Die ersten Untersuchungen auf diesem Gebiete wurden von Autenrieth¹ unternommen.

Wie aus der von ihm veröffentlichten Arbeit ersichtlich ist, versuchte er, in erster Linie Thio-phenylacetal in den entsprechenden Aldehyd überzuführen und letzteren dann durch Einwirkung von Condensationsmitteln zum Ringschluss zu bringen, um so zum Benzothiophen, das ja dem Cumaron sehr nahe verwandt ist, zu gelangen.

Gleichzeitig spricht er die Vermuthung aus, dass dementsprechend auch Phenoxylacetaldehyd durch geeignete Mittel zu Cumaron condensirt werden könnte. Das Phenoxylacetal ist dann auch von dem genannten Autor dargestellt worden; aber obwohl er die verschiedensten Condensationsmittel, wie con-

¹) Berichte 24 pag. 159.

centrirte Schwefelsäure, Zinkchlorid, concentrirte Salzsäure, Essigsäure-Anhydrid angewendet hat, ist es ihm doch nicht gelungen, sein Ziel zu erreichen, weder bei dem Thiophenylacetal noch beim Phenoxyacetal.

Späterhin beschäftigte sich dann Pomeranz¹ nochmals mit der Aufgabe, die Condensation des Phenoxyacetaldehyds zu versuchen, aber auch ihm gelang sein Vorhaben nicht, da die verwendeten Condensationsmittel (Mineralsäuren) polymerisirend und verharzend auf die entstehenden Reactionsproducte einwirkten.

R. Stoermer² hatte unterdess gefunden, dass das Phenoxyacetone (Phenacetol) durch Anwendung stark gekühlter Schwefelsäure sich gut zu dem von Hantzsch dargestellten β -Methylcumaron condensiren lässt; gestützt auf diese Erfahrung unternahm er es, zusammen mit Gieseke³ nochmals das Phenoxyacetal und spezieller noch die Acetaläther des α - und β -Naphthols auf ihre Condensationsfähigkeit zu untersuchen.

Als ein für diese Zwecke besonders geeignetes Condensationsmittel wurde bei diesen Arbeiten eine ca. 33 % Chlorzink-Eisessig-Lösung gefunden; mit Hülfe dieses Agens gelang es, sowohl den Phenoxyacetaldehyd zu Cumaron, als auch die beiden

¹) Monatsheft für Chemie 15 pag. 739.

²) Berichte 28 pag. 1253.

³) Dissertation, Rostock 1897.

Naphtoxylacetaldehyde zu Naphtofuranen¹ zu condensiren.

Einer Anregung Dr. R. Stoermers folgend, unternahm ich es nunmehr, die drei Kresole, wie auch das Pseudocumenol auf ihr Verhalten in dieser Hinsicht zu untersuchen.

Die Resultate dieser Arbeit liegen in den folgenden Zeilen vor.

Es wurden zunächst unter Benutzung der von Pomeranz ausführlich gegebenen Vorschrift die drei Kresoxylacetale dargestellt und diese dann wieder in die betreffenden Aldehyde übergeführt.

Zur Characterisirung der letzteren wurden dann die im experimentellen Theil dieser Arbeit beschriebenen Derivate dargestellt.

Alsdann versuchte ich, die erhaltenen Aldehyde zu condensiren, um so zu im Kern mono- resp. trimethylirten Cumaronen zu gelangen.

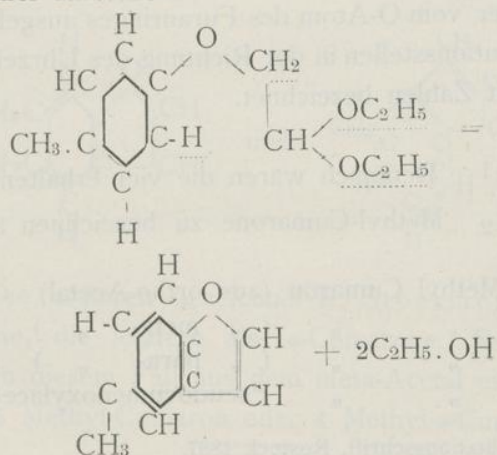
Versuche, dieses Ziel durch Einwirkung von Chlorzink in alkoholischer Lösung zu erreichen, waren resultatlos, da auch bei längerem Kochen mit diesen Mitteln der Aldehyd nicht angegriffen wurde. Es wurde alsdann die schon erwähnte Chlorzink-Eisessig-Lösung verwendet und es gelang auch in diesem Falle, eine Condensation des Aldehydes herbeizuführen. Die so gewonnenen Methylcumarone waren jedoch stark mit unverändertem Aldehyd verunreinigt, und so erschien auch dieses Verfahren,

zumal die Ausbeute nur eine sehr geringe war, wenig geeignet.

Nunmehr wurden die Acetale direct mit dem Condensationsmittel behandelt und es gelang in der That dadurch 2 Moleküle Alkohol abzuspalten und den Ringschluss herbeizuführen. Die so erhaltenen Methyl-Cumarone wurden dann durch Uebersättigen des Reaktionsgemisches mit Natronlauge und Destillation im Dampfstrom isolirt.

Die Reaction zwischen den Acetalen und dem Condensationsmittel ist eine schnelle und lebhaft; schon beim Eintragen der ersteren in die Chlorzink-Eisessig-Lösung geht sie zum grössten Theil vor sich und braucht nur durch ein ganz kurzes Erhitzen unterstützt zu werden. Längeres Kochen beeinträchtigt die Ausbeute, indem theilweise Verharzung eintritt.

Der Vorgang lässt sich kurz durch folgende Formel darstellen:

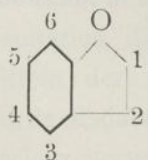


Wenn auch die Ausbeute immer noch eine geringe ist, so erscheint dieses Verfahren doch immerhin geeigneter als die Aldehydcondensation, da es einfacher ist und vor allem der unvermeidliche Substanzverlust bei der Aldehyddarstellung fortfällt.

Wie bei den drei Kresoxylacetalen verläuft der Vorgang auch beim Pseudocumenoxylacetal, nur mit dem Unterschiede, dass die Ausbeute eine dreimal so gute ist.

Die Identität der so erhaltenen Verbindungen wurde durch die Elementaranalyse, wie auch durch experimentelle Feststellung der Molecularrefraction mit Hülfe des Brechungsexponenten und des spezifischen Gewichts nachgewiesen. Zur Characterisirung der verschiedenen Isomeren wurden die leicht zugänglichen Pikrate dargestellt.

Was die Nomenclatur dieser Verbindungen anbetrifft, so folge ich darin dem Beispiele R. Stoermers¹, der vom O-Atom des Furanringes ausgehend die Substitutionsstellen in der Richtung des Uhrzeigers mit Zahlen bezeichnet.



Demnach wären die vier erhaltenen Methyl-Cumarone zu bezeichnen als:

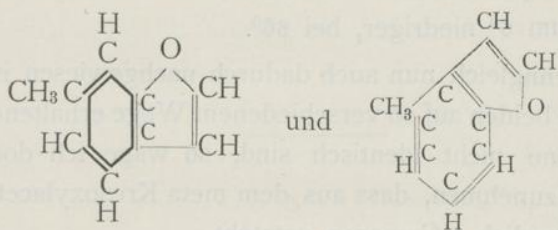
| | | |
|---------|----------------|------------------------|
| 6 | Methyl Cumaron | (aus ortho-Acetal) |
| 5 | " | (" meta- ") |
| 4 | " | (" para- ") |
| 3, 4, 6 | " | Pseudocumenoxylacetal. |

¹) Habilitationsschrift, Rostock 1897.

Im Anschluss hieran möchte ich diese Bezeichnung auch auf das von mir dargestellte Methylcumarin und die Methylcumarilsäure ausdehnen und dieselben demnach als 6 Methyl-Cumarin und 5 Methyl-Cumarilsäure bezeichnen.

War es nun bei den aus ortho- und para-Kresoxyl-, sowie aus Pseudocumenoxylacetal gewonnenen Cumaronen zweifellos, welche Formel denselben zuzuschreiben sei, so liegt der Fall bei der aus meta-Acetal gewonnenen Verbindung insofern anders, als zwei gleichberechtigte Formeln sich dafür aufstellen lassen.

Während nämlich bei ortho- und para-Acetal der Ringschluss nur in einem Sinne erfolgen kann, ist bei der meta-Verbindung die Möglichkeit gegeben, dass er sich auf den Substituenten zu, oder von ihm fort vollzieht. Es lassen sich daher folgende beiden Formeln aufstellen.



Die erstere bezeichnet R. Stoermer als Cumarone, die letztere als α -Cumarone. Es könnte also in diesem Fall aus dem meta-Acetal entstanden sein 5 Methyl-Cumaron oder 4 Methyl- α -Cumaron.

Um diesen Punkt aufzuklären musste also versucht werden, ein Methyl-Cumaron darzustellen, welchem zweifellos die Bezeichnung δ Methyl-Cumaron zukommt.

Zu diesem Zweck wurde folgender Weg eingeschlagen.

Aus meta-Kresol wurde nach der von Tiemann und Schotten¹ angegebenen Methode mit Hilfe von Aetzkali und Chloroform zunächst der meta-Homo-Salicylaldehyd dargestellt. Durch die Einwirkung von essigsaurem Natrium und Essigsäure-Anhydrid in der Hitze konnte daraus ein im Kern methyliertes Cumarin gewonnen werden², welches nach dem von Fittig und Ebert angegebenen Verfahren in eine Methyl-Cumarilsäure und weiter in das δ Methyl-Cumaron verwandelt werden konnte.

Der Siedepunkt dieses Körpers lag etwas niedriger als der des aus dem meta-Acetal gewonnenen Cumarons, nämlich bei 192—193; auch schmilzt das Pikrat um 6° niedriger, bei 66°.

Wenngleich nun auch dadurch nachgewiesen ist, dass die beiden auf so verschiedenem Wege erhaltenen Cumarone nicht identisch sind, so wage ich doch nicht anzunehmen, dass aus dem meta Kresoxylacetal ausschliesslich α -Cumaron entsteht.

Giesecke hat allerdings durch seine Untersuchungen nachgewiesen, dass aus β -Naphtoxylacetal-

1) Berichte 11, pag. 773.

2) Perkin, Berichte 8 pag. 1959.

dehyd durch Condensation zweifellos β -Naphto- α -Furan erhalten wird, denn seine auf diesem Wege gewonnene Verbindung stimmt in jeder Beziehung mit dem auf synthetischem Wege aus dem β -Naphtol- α -Aldehyd gewonnenen β -Naphto- α -Furan überein.

Es fehlt leider zur Zeit noch an einer genügenden Anzahl von Beobachtungen, ob die α -Cumarone einen höheren oder niederen Siedepunkt besitzen als die normalen. In Anbetracht des Umstandes, dass die Siedepunkte der beiden Cumarone nur um ein geringes differiren, möchte ich daher annehmen, dass aus dem meta-Kresoxylacetal bei der Condensation der Hauptmenge nach normales und nur zum kleineren Theil α -Cumaron entsteht, insbesondere auch deshalb, weil bei zahlreichen Condensationen nachgewiesen ist, dass eine Gruppe in Parastellung zu dem Kohlenstoffatom, an welchem der Ringschluss erfolgen soll, sehr häufig condensationsfördernd wirkt.