

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität
Rostock.

Synthesen und Abbaureactionen
in der Cumaronreihe;

von *R. Stoermer*.

(Eingelaufen am 11. Juli 1900.)

Sauerstoffhaltige Ringe sind in neuerer Zeit mehrfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen und unter diesen haben besonders die Abkömmlinge des Cumarons interessirt, einerseits, weil sich dieser merkwürdige Körper im Steinkohlentheer¹⁾ findet, andererseits wegen der Beziehungen zum Indol und zur Indigogruppe.

Von Derivaten des Cumarons sind bisher nur verhältnissmässig wenige bekannt geworden, was daran liegt, dass solche wegen der Indifferenz oder Empfindlichkeit des Cumarons gegenüber Agentien bisher aus Cumaron selbst nicht darstellbar waren, und dann, weil es an genügend ergiebigen Synthesen mangelte, welche die Darstellung eines beliebigen Abkömmlings oder Homologen gestatteten.

Von den älteren Synthesen benutzt die Perkin-Fittig-Ebert'sche²⁾ den vorhandenen Sechsring des Cumarins, um von diesem aus unter Eliminirung eines Kohlenstoffatoms aus dem sauerstoffhaltigen Seitenringe zur Cumarilsäure und von dieser aus zum Cumaron zu gelangen. Diese Synthese dürfte weniger zur Gewinnung von Cumaronen, als zur Constitutionsbestimmung Werth haben, wozu ich sie auch selbst bei Bestimmung der Lage des Furanringes im β -Naphtofuran mit Vortheil benutzt habe.

¹⁾ Krämer und Spilker, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 78 (1890).

²⁾ Perkin, Journ. chem. Soc. 1870, 360; 1871, 37; Zeitschr. f. Chem. 1871, 178; Fittig und Ebert, diese Annalen **216**, 168.

Die etwas später bekannt gewordene schöne Rössing'sche³⁾ Synthese des Cumarons aus Orthoaldehydphenoxyessigsäure ist, wie unten gezeigt werden soll, sehr verallgemeinerungsfähig und kann zu einer auch praktisch brauchbaren Methode umgestaltet werden, wenn man nicht von der genannten Aldehydsäure, sondern von den zu ihrer Bildung nothwendigen Componenten direct ausgeht. Sie ist neuerdings wichtig geworden (siehe unten) zur Gewinnung sonst nicht darstellbarer Derivate des Cumarons. Auf demselben Principe beruhen die vor Kurzem bekannt gewordenen Synthesen des Benzoylcumarons von Rap⁴⁾ und die des Acetylcumarons von Stoermer⁵⁾. Die hervorragend wichtigen und grosser Ausdehnung fähigen Cumaronsynthesen von Hantzsch⁶⁾ leiden an dem einzigen Uebelstande, dass sich damit nur β -methylirte Cumarone gewinnen lassen, sie sind aber besonders theoretisch deswegen wichtig, weil sie alle vom Phenol ausgehen, und weil beide Kohlenstoffatome des Furanringes erst neu in das Molekül eingefügt werden. Nach der Hantzsch'schen Methode gelingt es auch zwei Furanringe mit einem Benzolringe zu verschmelzen.

Die Synthese von M. Ikuta⁷⁾, die zu einer Trichloroxymethylcumarilsäure führt, und die eine interessante kritische Beleuchtung durch Graebe und Levy⁸⁾ erfahren hat bei deren Untersuchung der Condensationsproducte aus Toluchinon und Acetessigester, ist wegen ihrer Undurchsichtigkeit und mangelnder Ausdehnungsfähigkeit nicht von besonderem Interesse. Dasselbe ist auch der Fall mit der Kehrer-Kleeberg'schen⁹⁾ Synthese des Acetyloxycumarons aus β -Furallävulinsäure. Von hervorragender Beweiskraft für die Constitution des Cumarons

³⁾ A. d. Rössing, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 3000.

⁴⁾ Gazz. chim. ital. **25**, II, 285.

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1711.

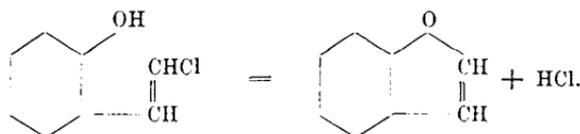
⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1290; **19**, 2929; **20**, 1332.

⁷⁾ Journ. f. pract. Chem. **45**, 65.

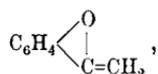
⁸⁾ Diese Annalen **283**, 245.

⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 347.

ist die Komppa'sche¹⁰⁾ Synthese aus o-Oxy- ω -chlorstyrol, nach der man Zweifel an dem Bau des Moleküls, wie sie z. B. von Dennstedt¹¹⁾ geäußert sind, nicht wohl mehr haben kann.



Die Zusammengehörigkeit des Cumarons mit dem Furan geht daraus mit unzweifelhafter Sicherheit hervor. Die von Dennstedt in Betracht gezogene Formel des Cumarons,



nach der dieser Körper als ein α -substituirtes Styrol erscheint, ist danach nicht aufrecht zu erhalten und eine Reihe von neuen Synthesen würden mit ihr nur ausserordentlich gezwungen sich erklären lassen, während sie mit der bisher dafür angenommenen Formel im besten Einklang stehen. Ganz unvereinbar ist die Dennstedt'sche Formel auch mit den unten beschriebenen Abbaureactionen des Cumarons.

Schon vor Jahren deutete Autenrieth¹²⁾ an, dass sich aus Phenoxyacetal, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, durch Alkoholabspaltung Cumaron erhalten lassen müsse; es ist aber aus seiner Publication nicht ersichtlich, ob er den Versuch ausgeführt hat. Vor einigen Jahren berichtete dann Pomeranz¹³⁾, dass es nicht gelänge, diese Abspaltung zu bewirken, und zu demselben Resultate kam Julius Hesse¹⁴⁾ 1897, dem aber doch die gleiche Reaction bei den entsprechenden Naphtoxyacetalen gelang. Ich sah mich damals genöthigt, die Resultate

¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2971.

¹¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1334.

¹²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 159.

¹³⁾ Monatsh. f. Chem. **15**, 739.

¹⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1438.

der Untersuchungen über die Phenoxyacetale, die ich schon seit längerer Zeit mit den Herren Giescke, Schmidt und Schröder ausgeführt hatte, ganz kurz zu publiciren¹⁵⁾, indem ich mir eine ausführliche Darlegung dieser Cumaronsynthesen sowie der mittelst der Phenacetole, die ich in meiner Habilitationsschrift 1897 niedergelegt hatte, vorbehielt. Autenrieth¹⁶⁾ und Delisle¹⁷⁾ hatten behauptet, dass sich das Thiophenylacetal, $C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, und das Thiophenylaceton nicht zu den entsprechenden Thionaphtenen condensiren liessen. Ich unterwarf den vierten dahin gehörigen Körper, das Phenoxyaceton, $C_6H_5 \cdot OCH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, der zum β -Methylcumaron führen musste:



der gleichen Reaction und habe in einer ganz kurzen vorläufigen Notiz¹⁸⁾ schon 1895 darauf hingewiesen, dass dieses Keton sehr leicht in das Cumaron übergehe. Dieser Ringschluss lässt sich schon mit concentrirter Schwefelsäure bewirken, und zwar deshalb, weil das entstehende Cumaron durch das Methyl im Furankern vor der verharzenden und polymerisirenden Wirkung der Schwefelsäure geschützt wird. Sehr erleichtert wird die Condensation bei den Phenoxyacetonen oder Phenacetolen, wie sie genannt werden können, durch die Gegenwart condensationsfördernder Gruppen im Benzolkern. So geht das p- und m-Kresacetol, noch leichter das asymmetrische o-Xylenacetol, $(CH_3)_{1,2} \cdot C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, in sehr guter Ausbeute in das zugehörige Cumaron über. Es ist dagegen bemerkenswerth, dass negative Gruppen diesen

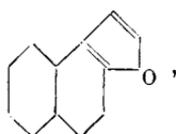
¹⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1700.

¹⁶⁾ loc. cit.

¹⁷⁾ Diese Annalen **260**, 250.

¹⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1253.

Uebergang stark beeinträchtigen. So ist das p-Chlorphenacetol nur schwer condensirbar, p-Nitrophenacetol überhaupt unter keinen Umständen. Mit äusserster Leichtigkeit, fast quantitativ vollzieht sich der Uebergang des β -Naphacetols in Methyl- β -Naphtofuran, das schon von Hantzsch¹⁹⁾ aus Naphtoxyacetessigester gewonnen war und vollständig mit dem auf die genannte Weise erhaltenen Product übereinstimmte. Weil, wie beim nichtmethylyrten β -Naphtofuran (aus β -Naphtoxyacetal) bewiesen wurde, der Furanring sich vom β - zum α -Kohlenstoffatom hinlegt, also die phenanthrenähnliche Form sich bildet:



so war der Schluss erlaubt, dass auch die den Naphtoxyaldehyden so ähnlichen Naphtoxyketone sich ganz gleich verhalten würden.

Da nun die Aryloxyacetone so leicht in methylyrte Cumarone übergangen, so war es mir bald nicht mehr zweifelhaft, dass sich der analoge Uebergang der Aryloxyacetale in nicht-methylyrte Cumarone würde bewerkstelligen lassen, wenn sich ein Condensationsmittel fände, das das entstandene Product nicht sofort verharzt. Offenbar vom gleichen Gedanken ausgehend veranlasste Herr Prof. Königs J. Hesse die Condensation dieser Acetale mit alkoholischer Kalilauge bei hoher Temperatur zu versuchen²⁰⁾. Die Reaction trat aber nur bei den vom Naphtalin derivirenden Acetalen ein. Ich fand in einer Lösung von Chlorzink in Eisessig ein vorzüglich condensirendes Mittel, das für sich die gebildeten Cumarone nicht verharzt. Freilich bildete sich bei dieser Condensation auch stets eine erhebliche Menge eines unerquicklichen Nebenproductes, so dass die Ausbeuten selten über 10 pC. stiegen.

¹⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1301.

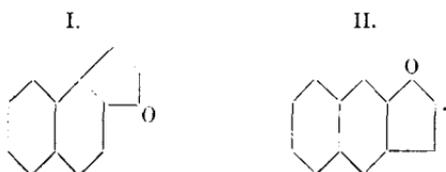
²⁰⁾ loc. cit.

Aber gerade dieses Nebenproduct gab Veranlassung zu einer Reihe interessanter, unten beschriebener Untersuchungen. Die Reaction verläuft also in folgender Weise:



und zwar ist es gleichgültig, ob das Acetal selbst oder der zugehörige Aldehyd zur Verwendung kommt. In dieser Reaction war endlich ein Mittel gefunden, Cumarone von beliebiger Constitution darzustellen, wenn die Substituenten kohlenstoffhaltige Radicale sind. Wenn in den Benzolkern aber Halogenatome oder Methoxygruppen eintreten, so vollzieht sich der Ringschluss nur mit grossen Schwierigkeiten und schlechter Ausbeute.

Wichtig war mir zunächst, die Muttersubstanzen der schon bekannten methylyrten Naphtofurane darzustellen, von denen das β -Naphtofuran in zwei isomeren Formen auftreten konnte:

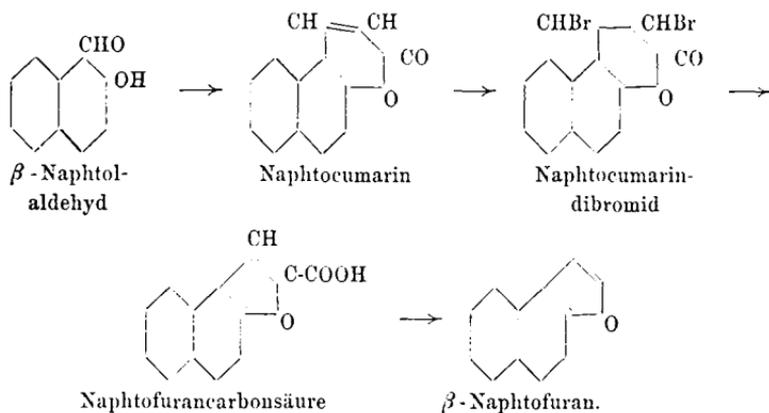


Hantzsch hatte für das oben erwähnte Methyl- β -naphtofuran mit sicherem Gefühl die Formel I für wahrscheinlicher gehalten, ohne Beweise dafür zu erbringen. Bei der Condensation des β -Naphtoxylacetals mittelst Chlorzink und Eisessig entstand nur ein einziger, und zwar einheitlicher Körper, der der Formel I entspricht. Dies konnte folgendermassen bewiesen werden.

Der β -Naphtolaldehyd von Kauffmann²¹⁾, sehr leicht darzustellen nach der etwas modificirten Kauffmann'schen Methode, lässt sich in Naphtocumarin überführen, und dieses

²¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 805.

nach Perkin-Fittig-Ebert über das Dibromid in Naphtofurancarbonsäure, die beim Destillieren mit Natronkalk dasselbe Naphtofuran liefert, wie β -Naphtoxylacetal. Diese Folge von Reactionen wird durch folgende Bilder veranschaulicht:

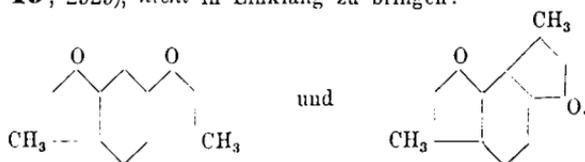


Dieses Resultat bildet eine willkommene Bestätigung der sogenannten Marckwald'schen²²⁾ Regel und ist somit auch beweisend für die Lage der Doppelbindungen in der Graeber-Erlenmeyer'schen Naphtalinformel²³⁾.

Ebenso wie in dem Chlorzink-Eisessiggemisch fand ich auch in der entwässerten Oxalsäure ein vortreffliches Mittel, die Alkoholabspaltung zu bewirken, eine Methode, die besonders bei den höheren Homologen, z. B. beim Pseudocumenoxylacetal, eine sehr gute Ausbeute an Cumaron lieferte. Aber auch hierbei entstanden in beträchtlicher Menge die oben erwähnten harzigen bis spröden, mehr oder weniger dunkelgefärbten Neben-

²²⁾ Diese Annalen **274**, 331; **279**, 1.

²³⁾ Die genannte Regel ist übrigens mit der Bildung der beiden Benzodifurane aus Resorcin (Hantzsch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2929), nicht in Einklang zu bringen:



producte, die Herr v. Finckh auf meine Veranlassung einer eingehenden Untersuchung unterzogen hat. Aehnliche harzige Producte hatten bereits Krämer und Spilker²⁴⁾ beobachtet, als sie Cumaron mit concentrirter Schwefelsäure behandelten und sie als Polymere angesprochen, worauf auch ihre Analysen hindeuteten.

Die bei der Condensation der Phenoxyacetale zu Cumaronen sich bildenden Nebenproducte erwiesen sich nun gleichfalls als Polymere des Cumarons, deren Molekulargrösse durchgängig etwa die sechsfache des Monomeren war. Die Bestimmung geschah durch Gefrierpunktserniedrigung in Bromoformlösung, das sich hierbei wegen seines grossen Lösungsvermögens für die Polymeren als praktisch sehr brauchbar erwies.

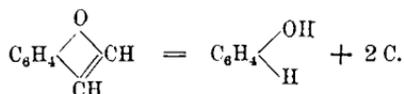
Interessant ist es, dass diese Polymeren sich aus den Phenoxyacetalen gleichsam nur in statu nascendi bilden, denn die zu den Condensationen verwendeten Mittel waren für sich *nicht* im Stande, die fertig gebildeten Cumarone zu polymerisiren. Beim Erhitzen von reinem Cumaron mit dem Chlorzink-Eisessiggemisch, sowie mit entwässerter Oxalsäure wurde ersteres unverändert zurückerhalten, ohne dass sich ein polymeres Product gebildet hätte. Dies gab Veranlassung, die Polymeren, die sich aus Cumaron selbst oder seinen Homologen durch wirkliche Polymerisationsmittel, wie concentrirte Schwefelsäure, bilden, hinsichtlich ihrer Molekulargrösse zu untersuchen, und es wurde festgestellt, dass diesen Körpern etwa die vier- bzw. achtfache Molekulargrösse zukommt, je nachdem der Polymerisationsprocess bei -18° oder bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen wurde. Ich möchte die zwei Arten der letzteren Klasse von Polymeren als α - und β -„Paracumarone“ bezeichnen, im Anschluss an den von Krämer und Spilker gebrauchten Namen, weil beide auf dieselbe Art und Weise entstehen und ihre Bildungsweise nur von der Temperatur abhängig erscheint; für die im statu nascendi

²⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 81.

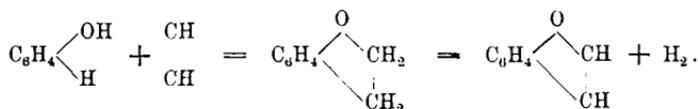
des betreffenden Cumarons gebildeten Polymeren von der ungefähr sechsfachen Molekulargrösse schlage ich den Namen „Metacumarone“ vor. Beide Klassen von Polymeren unterscheiden sich in ihren Schmelzpunkten, aber kaum in ihren Löslichkeitsverhältnissen. Die „Paracumarone“ mit dem vierfachen Molgew. schmelzen unscharf oberhalb 200° und sind besonders in Alkohol schwer löslich, ziemlich leicht in Aether, Benzol und Chloroform; die mit achtfachem Molgew. sind niedrig schmelzend (etwas oberhalb 100°) und zeigen ziemlich die gleichen Lösungsverhältnisse. Nach einigen Versuchen erscheint es nicht ausgeschlossen, dass die α -Paracumarone durch concentrirte Schwefelsäure in die β -Verbindungen übergehen, eine Aenderung des Polymerisationscoefficienten, die auch schon Liebermann und Bergami²⁵⁾ für den Uebergang der dimolekularen α -Truxillsäure in das trimolekulare Truxon in Betracht gezogen haben. Die „Metacumarone“ zeigen alle einen niedrigen Schmelzpunkt, oft schon unter 100° und sind leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform, schwerer in kaltem Alkohol, leicht in heissem. Sämmtliche Polymeren sind amorph und deshalb schwer rein darzustellen; unter dem Mikroskop zeigen alle das gleiche kugelige Aussehen.

Alle diese Polymeren besitzen die wichtige Eigenschaft, bei der trocknen Destillation das *monomere* Product zurückzuliefern, woraus hervorgeht, dass sich die Ausbeuten bei den Synthesen ganz erheblich erhöhen lassen, wenn man sich diese Eigenschaft zu Nutze macht. Durchschnittlich werden aus dem Polymeren 20 pC. des reinen Monomeren gewonnen. Die Zersetzung, die erst bei ziemlich hoher Temperatur vor sich geht, ist aber kein einfacher Vorgang, vielmehr spielen sich eine Reihe von Processen ab, die noch keineswegs vollständig aufgeklärt sind. Ausser dem Zerfall des polymeren Körpers in die monomere Verbindung, ausser Wasserbildung etc., erfolgt der Hauptsache nach eine Spaltung in folgendem Sinne:

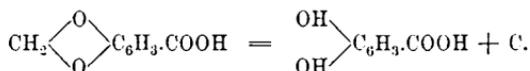
25) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 319.



Neben freiem Kohlenstoff, der als schwarze Masse im Destillationskolben zurückbleibt, bildet sich das zu dem entsprechenden Cumaron gehörige Phenol und es sei hier gleich als Siedepunkteigenthümlichkeit erwähnt, dass bei den Homologen und Substitutionsproducten vielfach die Cumarone und die Phenole fast genau den gleichen Siedepunkt zeigen. Die Reaction, die in hohem Grade interessant und sehr geeignet ist, Cumarone von unbekannter Constitution erkennen zu lassen²⁶⁾, ladet zu folgendem Versuche ein, worüber demnächst berichtet werden soll:



Ein gewisses Analogon hat dieser Vorgang in der von Fittig und Remsen²⁷⁾ beobachteten Spaltung der Piperonylsäure, die beim Erhitzen mit Salzsäure auf hohe Temperatur unter Druck in Protocatechusäure und freien Kohlenstoff zerfällt:



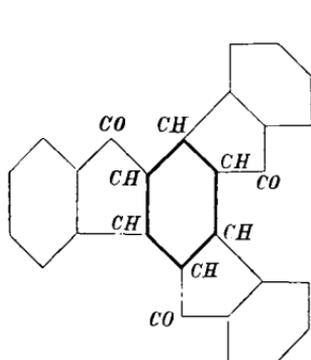
Eine Ausnahme unter der grossen Zahl der hinsichtlich ihrer Polymeren untersuchten Cumarone macht das sich vom Pseudocumenol ableitende, also das (nach der später zu besprechenden Nomenclatur) als 3,4,6-Trimethylcumarone bezeichnete. Es allein liefert, wie Herr v. Finckh fand, ein *krystallisirtes* Polymeres neben schon beschriebenen

²⁶⁾ Auf Grund dieser Thatsache hat Herr Dr. Boes festgestellt, dass in der uns in lebenswürdigster Weise von Herrn Dr. Spilker in Erkner zur Verfügung gestellten Theerfraction 185–195° sich drei Methylcumarone und in einer höheren Fraction ein Dimethylcumarone vorfindet, worüber demnächst berichtet werden wird.

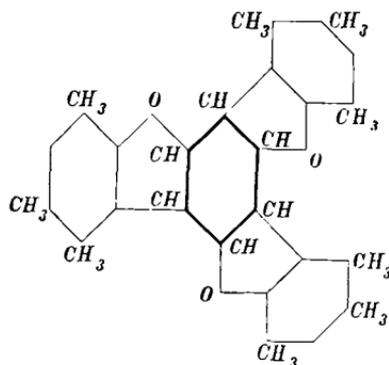
²⁷⁾ Diese Annalen **159**, 142.

Para- und Metacumaronen, und zwar bei allen Polymerisations- und Condensationsmethoden. Diesem aus Eisessig und heissem Alkohol in langen, feinen, weissen Nadeln erhältlichen Körper kommt, abweichend von den übrigen Polymeren, die dreifache Molekulargrösse zu, doch verhält es sich bei der trocknen Destillation wie die übrigen. Es gelang nirgends, analoge Producte zu erhalten, doch glaube ich wohl, dass solche entstehen, nur dürften sie von den nicht krystallisirenden amorphen Polymeren zu schwer zu trennen sein.

Was den inneren Bau der polymeren Moleküle anlangt, so haben wir es offenbar mit complicirten Ringsystemen zu thun, ähnlich wie sie Bergami und Liebermann²⁶⁾ für das Truxon annehmen und wie sie sich auch in den Truxillsäuren finden. Die Aehnlichkeit des Truxons mit dem krystallisirten polymeren Trimethylcumaron ist geradezu in die Augen springend:



Truxon = trimol. Indon



trimol. Trimethylcumaron.

Die Bildung dieser Ringsysteme findet wohl hier in derselben Weise statt, wie für viele analoge Vorgänge angenommen wird, unter Lösung der Doppelbindungen im Furankern und Zusammenschluss der freien Valenzen zu neuen Kernen, wobei freilich die Bildung so complicirter Ringe, wie in den Verbindungen mit vier-, sechs- oder achtfacher Molekulargrösse

²⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 317.

auffällig genug ist. Gleiches nehmen Krämer und Spilker²⁹⁾ für das von ihnen im Theer aufgefundene Cyklopentadien an, das sich nach einiger Zeit sogar von selbst zu einem dimolekularen Producte von folgender Structur polymerisirt,



dessen Molekularrefraction in guter Uebereinstimmung mit der angenommenen Formel steht. Auch für die bei der Polymerisation des Isopropylpyrrols, das die analoge Atomgruppierung — CH=CH-NH — aufweist, entstehenden Verbindungen hat Dennstedt³⁰⁾ eine gleiche Auffassung geltend gemacht. Lellmann³¹⁾ erwähnt in der Abhandlung, in der er eine ganze Reihe solcher Fälle aufführt, auch die schon von Hantzsch³²⁾ beobachtete Gesetzmässigkeit, dass ein Substituent an der Doppelbindung die Polymerisationsfähigkeit aufhebt oder stark einschränkt. Dasselbe konnte bei den im Furankern methylirten und halogenirten Cumaronen beobachtet werden: β -Methylcumaron ist schwer polymerisierbar, Monochlorcumaron überhaupt nicht mehr, Beobachtungen, die dafür sprechen, dass die Polymerisation unter Aufhebung der Doppelbindung zu Stande kommt. Im Zusammenhang damit steht auch die den Polymeren mangelnde Reactionsfähigkeit gegen Brom. Wenn auch in der trocknen Destillation der Polymeren eine gute Methode gefunden wurde, die Ausbeute an Cumaron zu erhöhen, so gilt dies doch nur für die Homologen des Cumarons, nicht für dessen Substitutionsproducte, denn wie sich bei der Untersuchung des p- und o-Chlorphenoxyacetals zeigte, tritt hierbei

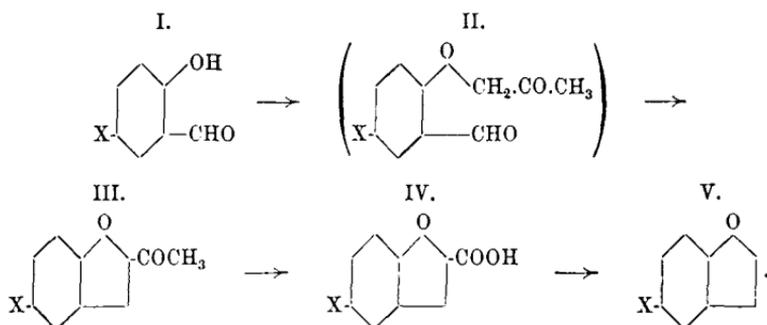
²⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 552.

³⁰⁾ Dennstedt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 3429. Dennstedt und Zimmermann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 856; **21**, 1478.

³¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1337.

³²⁾ Diese Annalen **215**, 44. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2579.

Ringbildung nur in ganz untergeordnetem Maasse ein³³⁾ und die dabei erhaltenen Polymeren lieferten bei der trocknen Destillation nur die Halogenphenole zurück unter gleichzeitiger starker Kohlebildung. Ganz ebenso verhielten sich die von den Monomethyläthern des Brenzcatechins, Resorcins und Hydrochinons derivirenden Acetale, wie Herr Stud. Teudeloff feststellte. Nur das Resorcinderivat lieferte in sehr schlechter Ausbeute das zugehörige Cumaron zurück. Um die Halogen-cumarone kennen zu lernen, wurden die zugehörigen Halogen-salicylaldehyde mit Chloraceton cendensirt, um aus den nach einer bereits kurz publicirten Notiz³⁴⁾ erhältlichen Acetyl-cumaronen durch Abbau zu den Chlor- und Bromcumaronen selbst zu gelangen. Diese Reactionen sollten sich in folgenden Phasen abspielen:



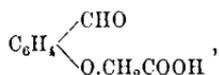
Während sich die Reactionen I—III glatt vollzogen (das Zwischenproduct II war nirgends fassbar), gelang die Oxydation zu den Cumarilsäuren nur in so untergeordnetem Maasse³⁵⁾, dass von einer Darstellung der Halogen-cumarone abgesehen werden musste. Dagegen hat sich herausgestellt, dass nach der Rössing'schen Methode, die allerdings einer Verbesserung

³³⁾ Nach Versuchen des Herrn Stud. Bauer.

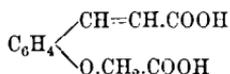
³⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1711.

³⁵⁾ Cumaronderivate werden von Oxydationsmitteln gar nicht angegriffen oder vollständig verbrannt. Vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 80.

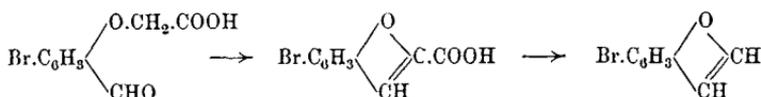
bedurfte, die gewünschten Körper sich erhalten lassen. Rössing³⁶⁾ geht von der o-Aldehydphenoxyessigsäure,



aus, aus der sich unter dem Einfluss von Acetanhydrid und essigsauerm Natrium Wasser und zugleich Kohlensäure abspalten. Daneben erhält man aber immer eine beträchtliche Menge der Cumaroxyessigsäure,



so dass die Ausbeute an Cumaron leidet. Die Aldehydosäure selbst ist überhaupt nur unter ganz bestimmten, genau einzuhaltenden Bedingungen darstellbar; es ist aber gar nicht nothwendig, diese Säure oder deren Halogenderivate selbst herzustellen, weil man die Umsetzung der Componenten — Salicylaldehyd und Chloressigsäure — sich im Rohre vollziehen lassen kann, und man es so vollständig in der Hand hat, je nach der Temperatur und der Menge des angewendeten alkoholischen Kalis, alle drei Phasen

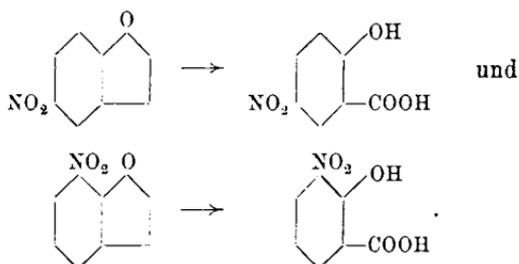


sich abspielen zu lassen. Bei niedriger Temperatur und überschüssigem Kali bildet sich nur die Aldehydosäure neben etwas Cumaron, bei 200° hauptsächlich letzteres; bei hoher Temperatur und unzureichendem Alkali entsteht die Cumarilsäure und das Cumaron. Auch hier wird immer eine ziemlich beträchtliche Menge eines Polymeren gewonnen. Bemerkt sei noch, dass Rössing unter seinen Reactionsproducten Cumarilsäure nicht auffand.

Von Substitutionsproducten mit den Substituenten im Benzolkern lassen sich aus dem Cumaron direct nur zwei Nitro-

³⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 3000.

körper herstellen³⁷⁾ und vielleicht einige Halogenderivate, deren Untersuchung aber noch nicht abgeschlossen ist. Die Nitroverbindungen entstehen am besten durch Einwirkung starker Salpetersäure auf in Eisessig gelöstes Cumaron. Die Einwirkung ist ausserordentlich heftig und von starker Verschmierung begleitet, aber, was als das Wesentliche erscheint, es wurde dabei zugleich ein Abbau des Cumarons zur Salicylsäure beobachtet, welche in Form ihrer *m*-Nitroverbindung abgeschieden werden konnte. Diese war identisch mit der von Hübner beschriebenen *m*-Nitrosalicylsäure, man hat somit darin das erste fassbare Oxydationsproduct des Cumarons zu sehen. Diese Säure gehört offenbar zu dem höher schmelzenden der beiden Nitrocumarone, doch hat Herr Dr. Richter, der sich mit dieser Untersuchung beschäftigte, einen definitiven Beweis dafür nicht erbringen können, da dieses Nitrocumaron selbst von starker Salpetersäure anscheinend nicht weiter oxydirt wurde. Für das niedriger schmelzende Nitrocumaron konnte eine analoge Säure nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, denn die von Herrn Richter aus der bei der Reaction erhaltenen Schmiere isolirte Säure zeigte einen um 14° niedrigeren Schmelzpunkt als den der *vicin.* *m*-Nitrosalicylsäure, und wies einen etwas höheren Stickstoffgehalt auf, immerhin ist es nicht unwahrscheinlich, dass die erhaltenen Verbindungen in folgender Beziehung zu einander stehen:



Sehr viel leichter rein zu erhalten waren die Nitroderivate des im Furankern mono- oder disubstituirten Halogencumarons,

³⁷⁾ Vorläufige Mittheilung Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 2094.

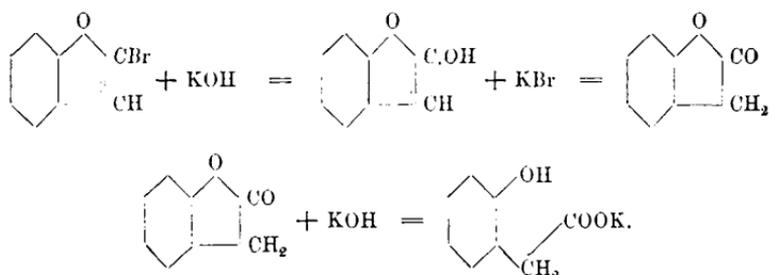
doch waren Oxydationsproducte nicht zu isoliren. Auffallend waren die stets negativen Ergebnisse der Versuche, aus den Nitroverbindungen die Amine darzustellen. Weder in saurer, noch in neutraler oder alkalischer Lösung gelang es ein fassbares Amin zu gewinnen, vielmehr wurde immer die Amidogruppe abgespalten oder die Substanz weiter zersetzt. Worauf das beruht, vermag ich vorläufig nicht anzugeben.

Gelegentlich der Untersuchungen über Monochlor- und Monobromcumaron, sowie deren Additions- und Substitutionsproducte wurde auch eine Anzahl von Versuchen unternommen, um die Stellung des Halogens in den von Krämer und Spilker³⁸⁾ dargestellten Monohalogencumaronen festzustellen, worüber bisher nicht einmal Vermuthungen vorlagen. Der Beweis für die Stellung des Broms oder Chlors konnte durch Einführung eines Methyls an Stelle des Halogens erbracht werden. Bisher war nur ein Methylcumaron mit dem Methyl im Furankern bekannt gewesen und zwar das schon erwähnte β -Methylcumaron. Durch Vergleich der Siedepunkte oder der Schmelzpunkte der leicht zu erhaltenden Pikrate konnte dann auf Identität oder Verschiedenheit geschlossen werden.

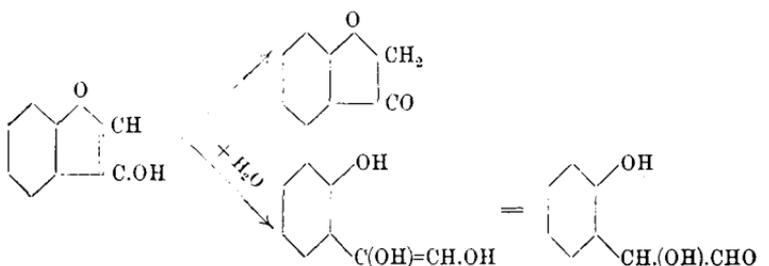
Die zunächst herangezogene Fittig'sche Synthese stellte sich als nicht anwendbar heraus: selbst bei längerem Kochen von Monobromcumaron mit Jodmethyl und Natrium trat nicht die mindeste Veränderung des Bromcumarons ein. Sodann wurde die Halogenverbindung mit Zinkmethyl in ätherischer Lösung und in Kohlensäureatmosphäre auf dem Wasserbade gekocht und als auch hierbei Umsetzung nicht eintrat, dieselben Substanzen in Benzollösung im zugeschmolzenen Rohre erhitzt. Bei 24stündigem Erhitzen auf 100°, sowie bei Steigerung der Temperatur auf 180° geht eine Reaction nicht vor sich. Bei 200° trat vollkommene Verkohlung ein. Aus alledem geht hervor, dass im Monobromcumaron das Brom ebenso fest sitzt,

³⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 78.

wie im Vinylbromid. Endlich führte die Anwendung von Natriumäthylat oder besser noch von alkoholischer Kalilauge zu einem Ergebniss, zwar zu Anfang nicht in der gewünschten Richtung — Ersatz von Brom durch ein anderes Radical — sondern unter Aufspaltung des Furankerns zu einer Säure, dem ersten glatten Abbauproducte des Cumarons. Diese Reaction, die am besten im geschlossenen Rohre bei 200° vor sich geht, liefert neben einer Anzahl interessanter zum Theil stark riechender Producte in ziemlich guter Ausbeute die schon von Baeyer und Fritsch³⁹⁾ aus Isatin gewonnene, aber schwer zugängliche Orthooxyphenylessigsäure, deren Eigenschaften im Wesentlichen mit den von diesen Forschern angegebenen übereinstimmen. Die Säure kann nur aus dem 1-Chlor- oder Bromcumaron entstehen, wie aus folgenden Umsetzungen ersichtlich ist:

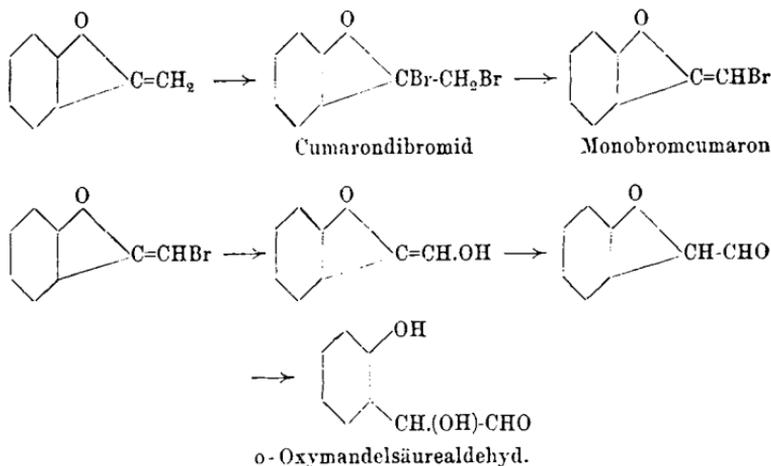


Aus dem isomeren 2-Chlorcumaron könnte nur Cumaranon oder o-Oxymandelsäurealdehyd entstehen, von denen das erste in der That mit Sicherheit nachgewiesen wurde:

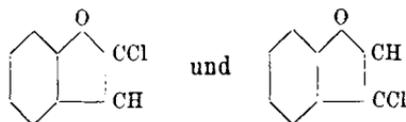


³⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 974.
Annalen der Chemie **312**, Bd.

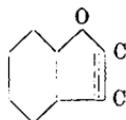
Mit dieser Aufspaltung des Ringes fällt auch endgültig die Dennstedt'sche Cumaronformel⁴⁰⁾, denn nach dieser könnte *nur* der Aldehyd der *o*-Oxymandelsäure entstehen, wie aus folgenden Formulierungen ersichtlich ist:



Mit der Auffindung des Cumarons war freilich noch nicht mit völliger Sicherheit bewiesen, dass das Monohalogencumaron ein Gemisch von



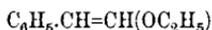
sei, man hätte annehmen können, dass intermediär sich aus dem Chlorid eine ungesättigte Verbindung von der Formel



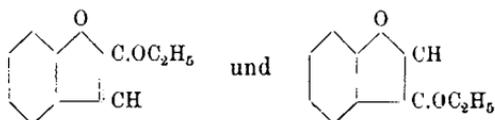
bilde, die dann Alkohol oder Wasser nach beiden Richtungen anlagern könnte. In der That entsteht ein sehr stark riechender Körper, der möglicherweise die gesuchte merkwürdige Verbindung ist; doch ist es bisher nicht möglich gewesen, sie zu

⁴⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1334.

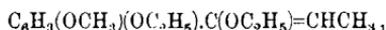
isoliren⁴¹⁾. Da aber andererseits, wie vor kurzer Zeit überzeugend von Nef⁴²⁾ nachgewiesen ist, aus Phenylacetylen durch Alkoholanlage ausschliesslich nur der Aether



und nie $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)=\text{CH}_2$ entsteht, und es mir im Verein mit Herrn Gräler gelungen ist, mit Sicherheit die Bildung der beiden Aether



darzuthun, so ist der Schluss gerechtfertigt, dass das sogenannte Monochlor- oder Monobromcumarone ein Gemisch der beiden isomeren Halogenverbindungen ist. Behandelt man diese Aether, die gleichzeitig bei der Einwirkung von Natrumäthylat auf Monochlorcumarone entstehen, mit feuchtem Salzsäuregas, so erstarrt nach kurzer Zeit die ölige Flüssigkeit zu einem dicken Krystallbrei von Cumarone, während das Lacton der *o*-Oxyphenyllessigsäure oder diese selbst in der sauren Lösung nachweisbar sind, Vorgänge, die übrigens der Ueberführung des Hell'schen Aethylisocugenolpropenyläthers⁴³⁾,



in das Keton,



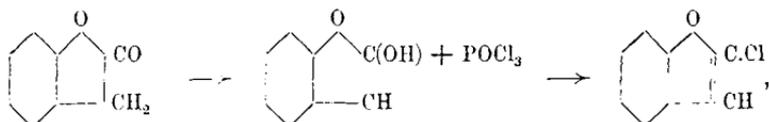
völlig analog sind.

Ferner entsteht bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf das reine, synthetische 1-Chlorcumarone, gewonnen durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf das Lacton der *o*-Oxyphenyllessigsäure,

⁴¹⁾ Ueber weitere Untersuchungen in dieser Richtung wird später berichtet werden.

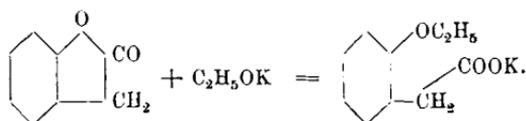
⁴²⁾ Diese Annalen **308**, 269.

⁴³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2088, 2835. Vergl. auch Wallach und Pond, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2714.



nur die genannte Säure zurück, ohne dass Cumaronon nachweisbar gewesen wäre, was gleichfalls für einen einfachen Ersatz des Halogens durch Hydroxyl spricht.

Unter den zahlreichen Producten der Einwirkung des alkoholischen Kalis auf Chlorcumaron, unter denen sich auch aldehydische Substanzen befinden, deren Isolirung freilich bisher noch nicht sicher gelungen ist, fand sich *zuweilen* ein schön krystallisirender Körper in sehr geringer Menge vor, dessen Identificirung nach zahlreichen vergeblichen Versuchen, ihn in grösserer Menge zu erhalten, schliesslich doch glückte. Er stellte sich als der Aethyläther der o-Oxyphenylessigsäure heraus, dessen Bildung in der stark alkalischen Lösung auffallend genug ist und nur durch Anlagerung von Kaliumäthylat an das Lacton der genannten Säure zu erklären ist:

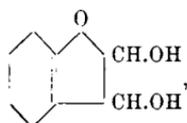


Die Säure war identisch mit der durch Alkytirung der o-Oxyphenylessigsäure erhaltenen und gab beim Behandeln mit Salzsäure im Rohre diese zurück.

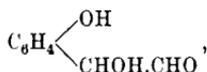
Das genannte Lacton, das einfachste aromatische γ -Lacton, ist etwas genauer untersucht worden und in einer stabilen und in einer labilen Modification erhalten worden, deren erstere Fritsch⁴⁴⁾ unter den Händen gehabt hat. Sie schmilzt bei 49° und krystallisirt triklin, während die monokline labile Form bei 28—28,5° schmilzt. Beide Formen sind wechselseitig in einander überführbar. Das Lacton reagirt ausserordentlich leicht mit Ammoniak, Anilin, Hydrazin und Phenylhydrazin und liefert sehr schön krystallisirende, gut charakterisirte Derivate.

⁴⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 974.

Bei der Einwirkung von krystallisiertem Natriumacetat oder Borax auf das Dichloradditionsproduct des Cumarons entsteht ein eigenthümlicher, schön krystallisirender Körper, der nach den Analysen zuerst für das *Glycol* des *Hydrocumarons* gehalten wurde:



bei näherer Untersuchung aber sich als der isomere *o-Oxy-mandelsäurealdehyd*,

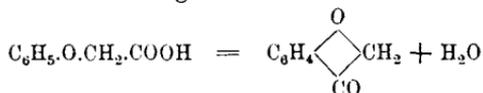


herausstellte. Er gab ein wenn auch nicht völlig rein erhaltenes Semicarbazon und ein gut krystallisirendes Osazon, röthete fuchsinschweflige Säure nicht, reducirte aber Fehling'sche Lösung und Silberlösung überaus stark. Die Formel des Hydrocumaronglycols verhält sich zu der des Aldehyds, wie die Tollens'schen Zuckerformeln zu denen Emil Fischer's. Die Verbindung verhält sich auffallend gegen Natronlauge: sie färbt sich sofort damit intensiv gelb und beim Erwärmen entweicht ein reducirendes Gas, ($\text{CH}_2\text{O}^?$); in der angesäuerten Lösung ist nun *Salicylaldehyd* durch den Geruch nachweisbar und mit Wasserdämpfen abzutreiben. Diese einfache Eliminirung eines Kohlenstoffatoms bedeutet einen neuen Abbau des Cumaronmoleküls.

Nachdem es auf dem beschriebenen Wege gelungen war, Keton- und Aldehyd- bzw. Acetaläther der Phenole zu cyclischen Verbindungen zu condensiren, lag es natürlich nahe, auch die Sauerstoffsäureäther dem gleichen Prozesse zu unterwerfen. Man musste so zu dem oben erwähnten Keton, dem Cumaranon, gelangen und die Versuche waren gerade begonnen, als eine Abhandlung von P. Friedländer und J. Neudörfer⁴⁵⁾ erschien, in der der genannte Körper, freilich auf sehr viel

⁴⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1077.

umständlicherem Wege dargestellt, beschrieben war. Da ich die Verbindung auch bereits erhalten hatte, so behielt ich mir meine Methode zur Darstellung des Ketons in einer vorläufigen Mittheilung ⁴⁶⁾ vor. Inzwischen sind ausser mehreren Arbeiten von Friedländer noch eine Reihe von Abhandlungen von Kostanecki und seinen Schülern ⁴⁷⁾ erschienen, in denen eine grössere Zahl von Derivaten dieses Körpers beschrieben sind, die nach noch anderen Methoden gewonnen waren. Ich habe mich daher darauf beschränkt, eine relativ bequeme Darstellungsmethode des Cumaranon auszuarbeiten, sowie mehrere Homologe darstellen zu lassen, deren Eigenschaften demnächst beschrieben werden sollen. Am besten ist das Keton mittels Phosphor-pentoxyd aus Phenoxyessigsäure in Benzollösung darstellbar und leicht durch Destillation mit Wasserdämpfen zu reinigen, wie schon Friedländer und Neudörfer angaben. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung



freilich nicht in sehr glatter Weise, denn es liessen sich nur etwas mehr als 10 pC. an rohem Keton gewinnen.

Immerhin ist es so wegen der Billigkeit der Säure ein leicht zugänglicher Körper geworden. Interessant ist, wie hier schon vornweg mitgetheilt sein mag ⁴⁸⁾, dass p- und m-Kresoxylessigsäure flüssige Methylcumarone liefern, während die o-Säure einen krystallisirten Körper giebt.

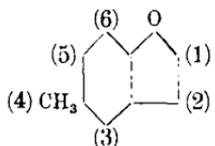
Was die Nomenclatur der Cumarone anlangt, so halte ich es für zweckmässig, die bisherige Bezeichnung als α -, β -, m-, p-Substitutionsproducte fallen zu lassen, weil sie bei complicirten Derivaten nicht mehr gut durchführbar ist; ich schlage

⁴⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1711.

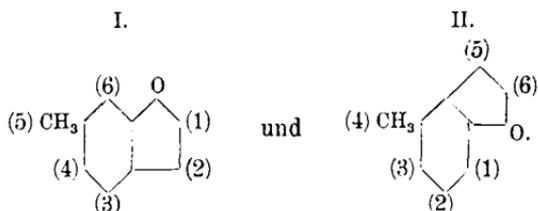
⁴⁷⁾ Z. B. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1886; **32**, 309.

⁴⁸⁾ Nach Versuchen des Herrn Stud. Bartsch.

vor, die Substituenten mit Ziffern in der Weise zu bezeichnen, dass das erste Kohlenstoffatom in der Richtung des Uhrzeiger-ganges neben dem Sauerstoff mit 1 und jedes folgende so weiter numerirt wird. Es würde als o- das früher als p-Methylcumaron bezeichnete Homologe, bei dem man zweifelhaft sein könnte, ob sich das „p“ auf Sauerstoff oder Kohlenstoff beziehe, künftig als 4-Methylcumaron zu registriren sein:

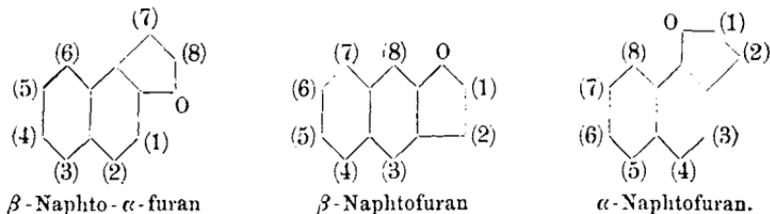


Isomerien können bei der Darstellung auftreten erst bei den früher als „m“-substituirte Cumarone bezeichneten Verbindungen.

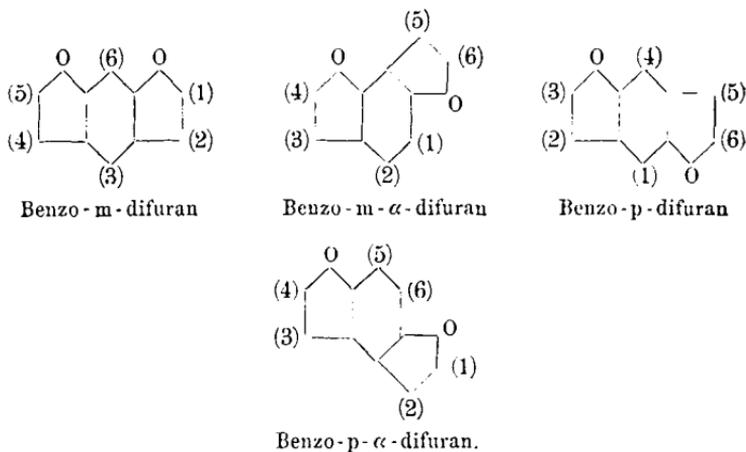


I. wäre darnach 5-Methylcumaron, und die sich hier ergebende zweite Klasse von Verbindungen, die nach Hantzsch als ana-Derivate zu classificiren wären, möchte ich wegen einer guten Uebereinstimmung mit den vom β -Naphtol derivirenden Furankörpern lieber als α -Verbindungen bezeichnen. Die Bezifferung ergiebt sich von selbst nach dem oben Gesagten. Natürlich hat die Bezeichnung als α -Cumarone bei den Benzofuranen nur Sinn, wenn es sich wirklich um die Unterscheidung zweier von demselben Phenol derivirenden Isomeren handelt. Sie scheint mir aber nothwendig bei den Naphtofuranen und den Benzodifuranen. Bei den Naphtolen leiten sich Isomere nur vom β -Naphtol ab, je nachdem der Furanring nach dem α -Kohlenstoff oder nach dem anderen β -Kohlenstoffatom zu gelagert ist. Verbindungen der letzten Art scheinen trotz der

Marckwald'schen Anschauungen noch nicht ausgeschlossen zu sein. Die ersteren würden in Uebereinstimmung mit dem Obigen als β -Naphtho- α -furan, die letzteren künftig einfach als β -Naphtofuran bezeichnet werden. Der vom α -Naphthol einzig derivirende Körper würde natürlich nur α -Naphtofuran genannt werden. Die Bezifferung der Substituenten geschähe nach dem oben angegebenen Principe:



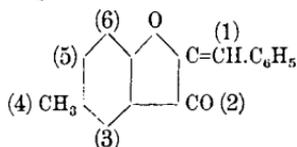
Bei den Benzodifuranen wäre es nur noch nöthig, durch ein vorgesetztes m oder p zu bezeichnen, ob sich das Difuran vom m- oder p-Dioxybenzol ableitet, und wir würden in folgender Weise zu registriren haben:



Nach dieser Bezeichnung dürfte eine einfache Nomenclatur geschaffen sein, die auch auf ziemlich complicirte Furan-derivate anwendbar sein dürfte und bereits von J. Hesse⁴⁹⁾

⁴⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 599.

angewendet worden ist. Es scheint mir zweckmässig, diese Nomenclatur auch auf die Cumaranonderivate auszudehnen, wonach z. B. der Körper



als 1-Benzal-4-methyl-2-cumaranon zu bezeichnen wäre.

Das im nachfolgenden experimentellen Theile mitgetheilte Material ist in neun Abschnitten untergebracht, in deren ersten sieben die homologen Cumarone und Naphtofurane sowie deren Polymere beschrieben werden, der achte enthält alle neuen Substitutionsproducte des Cumarons, Nitro- und Halogenderivate und der letzte die Aufspaltung des Cumaronringes. In den ersten Abschnitten sind auch alle zur Gewinnung der Cumarone selbst dargestellten Keton- und Aldehydderivate enthalten, sowie die zu deren Charakterisirung nothwendigen Abkömmlinge. An den im Folgenden mitgetheilten Arbeiten sind hervorragend betheiligte die Herren Dr. Gieseke, Dr. H. Schmidt, Dr. Schröder, Dr. Schreckenberger, Dr. Richter, Hermes, Dr. v. Finckh, Dr. Teudeloff, Bauer, Dr. Helbig, Kissel, Gräfenhan und Grälert.

I. Cumaron.

Das zur Darstellung des Cumarons nothwendige Phenoxylacetal ist bereits von Pomeranz⁵⁰⁾ zu demselben Zwecke gewonnen und beschrieben worden. Seinen Eigenschaften und denen des zugehörigen Phenoxacetaldehydhydrates ist nichts Neues hinzuzufügen. Zur Gewinnung von Cumaron löst man einen Theil des leicht erhältlichen Aldehydhydrates in zehn Theilen Eisessig, der drei Theile Chlorzink aufgelöst enthält, und kocht am Steigrohre bis zum Sieden. Das Reactionsproduct

⁵⁰⁾ Monatsh. f. Chem. **15**, 739.

färbt sich braunroth und wird sofort in Wasser gegossen und mit Natronlauge übersättigt. Beim Abblasen mit Wasserdämpfen geht das leicht flüchtige Cumaron als helles Oel mit über, das ausgeäthert und über Chlorcalcium getrocknet und destillirt wird. Im Kolben hinterbleiben harzige Klumpen der unten beschriebenen Polymeren.

0,0668 g gaben 0,0325 H₂O und 0,1984 CO₂.

	Berechnet	Gefunden
C	81,35	81,00
H	5,08	5,41

Das Cumaron zeigte den Siedep. 173—174⁰ und das Pikrat davon den richtigen Schmelzp. 102⁰.

Für die Darstellung der homologen Cumarone wurden übrigens immer nur die Acetale verwendet, die der Condensation ebenso leicht zugänglich sind. Auch mittelst schmelzender Oxalsäure lässt sich Cumaron erhalten und man verfährt dann in folgender Weise: Man trägt 5 g Phenoxylacetal in 10 g zum Schmelzen gebrachte entwässerte Oxalsäure ein, wobei eine ziemlich heftige Reaction erfolgt, macht nach dem Abkühlen mit Natronlauge alkalisch und destillirt mit Wasserdämpfen. Die Ausbeute beträgt aus 30 g Acetal 1,5 g Cumaron = 9 pC. und ist etwas besser wie nach dem ersten Verfahren.

Bei beiden Operationen bilden sich eine grosse Menge unlöslicher und nicht flüchtiger Producte, die sich als polymeres Cumaron herausstellten, wenn es auch nicht beim Cumaron selbst gelang, diesen Körper in annähernd analysenreinem Zustande zu gewinnen. Die zuerst harzigen Klumpen werden allmählich fest und spröde und lassen sich dann leicht pulverisiren. Man löst sie am besten in heissem Eisessig und fällt mit dem zwei- bis dreifachen Volumen Wasser. Wird dies öfter wiederholt, so erhält man schliesslich ein schwach gelblichbraunes Pulver, das unter dem Mikroskop ein kugeliges Aussehen zeigt. Es schmilzt zwischen 80⁰ und 100⁰ und zersetzt sich zwischen 170⁰ und 180⁰. Es ist sehr leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform, leicht in Eisessig, schwieriger

und besonders beim Erwärmen in Alkohol. Während die Analysen ein Deficit an Kohlenstoff bis zu 10 pC. zeigten, erwies sich die Substanz bei der trocknen Destillation als zum grossen Theile aus einem polymeren Cumaron bestehend. Das dabei übergehende Oel enthält Phenol, Cumaron, Wasser und empyreumatische Producte, im Kolben bleibt ein kohligter Rückstand. Man zieht das Oel mit Natronlauge aus, äthert es aus und destillirt den Aetherrückstand mit Wasserdämpfen, wobei nur das Cumaron übergeht. Die Menge dieses schwankt je nach Molekulargrösse des betreffenden Cumarons zwischen 5 und 30 pC. und ist um so geringer, je grösser das Molekül ist. In letzterem Falle findet sich dann erheblich mehr an Phenol vor.

Aus dem nach obigen Verfahren gewonnenen Cumaron wurde mit Bromwasser das Dibromid $C_8H_6OBr_2$ dargestellt, das den richtigen Schmelzp. 86° besass. Das Phenol wurde durch seinen Geruch, sein Verhalten gegen Brom und seine Färbung mit Eisenchlorid erkannt, in einzelnen besonderen Fällen auch durch sein Verhalten gegen Phenylcyanat. Die Molekulargrösse des erhaltenen Polymeren wurde zwar bestimmt, doch waren die Zahlen, wie zu erwarten, sehr ungenau. Nach den bei den höheren Homologen gemachten Erfahrungen war anzunehmen, dass bei beiden Condensationsmitteln sich das Polymere mit dem sechsfachen Molgew. bilden würde.

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult.

Bromoform	=	30,965 g
Gefrierpunkt desselben im Mittel	=	$3,550^\circ$
Angewandte Substanz	=	0,4125 g
Gefrierpunkt der Lösung im Mittel	=	$3,315^\circ$
Depression	=	$0,235^\circ$
Berechnet für		Gefunden
$(C_8H_6O)_6$		
Molgew. 708		805

Durch besondere Versuche wurde noch festgestellt, dass reines Cumaron völlig indifferent sich verhält gegen die kochende Lösung von Chlorzink in Eisessig, sowie gegen schmelzende

Oxalsäure. Ganz anders verhält es sich dagegen gegen wirkliche Polymerisationsmittel wie concentrirte Schwefelsäure, die sofort verharzend darauf einwirkt, wenn auch die Angabe von Fittig und Ebert⁵¹⁾ nicht bestätigt werden konnte, dass ein Tropfen Schwefelsäure polymerisirend auf die ganze Menge des Cumaron wirken solle. Von 10 g Cumaron wurde dabei nur eine kleine Menge umgewandelt und erst grössere Mengen von Schwefelsäure polymerisirten das ganze Quantum. Die erhaltene amorphe Verbindung scheidet sich auf Zusatz von Wasser meist als weisser, seltener als etwas gelblich-bräunlicher Niederschlag ab, der löslich ist in Benzol, Chloroform und Bromoform, ziemlich schwer in Aether⁵²⁾, schwer in Alkohol. Die Verbindung ist um so reiner, je niedriger die Temperatur ist, bei der polymerisirt wird.

0,1882 g gaben 0,5335 CO₂ und 0,1128 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	81,35	81,17
H	5,08	5,29

Dass ein Polymeres vorlag, ergab sich auch aus der trocknen Destillation. 10 g Substanz gaben eine reichliche Menge Oel und im Kolben einen Rückstand von Kohle. Aus dem Oel wurden nach obigem Verfahren erhalten fast 3 g reines Cumaron und in der zum Ausschütteln benutzten Natronlauge *Spuren* von Phenol. Das Cumaron zeigte den richtigen Siedepunkt und das daraus dargestellte Pikrat den verlangten Schmelzpt. 102°. Bei den Molekulargewichtsbestimmungen ergaben sich nun mit Präparaten verschiedener Herstellung Zahlen, welche bald das vierfache, bald das achtfache Molgew. anzeigten und die Vermuthung, dass das mit der Temperatur, die bei der Polymerisirung eingehalten war, zusammenhänge, bestätigte sich bald. Es zeigte sich, dass bei sehr niedriger Temperatur das α -Paracumaron mit dem vierfachen, bei ge-

⁵¹⁾ Diese Annalen **226**, 354.

⁵²⁾ Krämer und Spilker geben an „leicht löslich“, was nicht bestätigt werden konnte.

wöhnlicher das β -Cumaronon mit dem achtfachen Molgew. entsteht. Doch hat Herr v. Finckh, der sich eingehend damit beschäftigte, die Grenze für dieses Verhalten nicht finden können. Bei einem Versuche, bei dem das fertige α -Paracumaron bei höherer Temperatur mit concentrirter Schwefelsäure behandelt wurde, ergab sich eine deutliche Steigerung des Molgew. von 450 auf 592, ein Zeichen, dass durch Einwirkung von erwärmter Schwefelsäure vielleicht eine Umwandlung der α - in die β -Verbindung möglich ist. Zu möglichster Reinigung wurden die Polymeren in Chloroform oder Benzol gelöst, wobei die unten zu besprechenden sogenannten „unlöslichen Polymeren“ zurückbleiben, und die Lösung wurde dann durch Alkohol gefällt. Das α -Paracumaron hatte dann nach mehrfacher solcher Reinigung einen Schmelzpunkt von ca. 230° bis 240° , während die β -Verbindung schon bei etwa 130 – 140° C. sich zersetzte. Unterschiede in den Löslichkeitsverhältnissen waren nicht zu bemerken, doch unterscheiden sich beide von den höheren Homologen scharf durch ihre Schwerlöslichkeit in Aether. Reines α -Paracumaron, dargestellt durch Polymerisiren von Cumaron mittels concentrirter Schwefelsäure bei -18° , und nach der oben beschriebenen Methode gereinigt, bildete ein rein weisses Pulver und zeigte folgende Zahlen bei den Molekulargewichtsbestimmungen:

1) Angewandtes Bromoform	=	46,460 g
Gefrierpunkt desselben	=	$1,690^{\circ}$
I. Angewandte Substanz	=	0,1659 g
Gefrierpunkt der Lösung ⁵³⁾	=	$1,580^{\circ}$
Depression	=	$0,110^{\circ}$
Berechnet für	•Gefunden	
(C ₈ H ₆ O) ₄		
Molgew. 472		467

Zweite Einwägung:

II. Angewandte Substanz	=	0,1745 g
Gefrierpunkt der Lösung	=	$1,460^{\circ}$
Depression	=	$0,120^{\circ}$

⁵³⁾ Hierunter ist überall das Mittel mehrerer Ablesungen zu verstehen.

Berechnet für	Gefunden
$(C_8H_6O)_4$	
Molgew. 472	450

2) Angewandtes Bromoform	= 52,03 g
Gefrierpunkt desselben	= 1,614°
I. Angewandte Substanz	= 0,1280 g
Gefrierpunkt der Lösung	= 1,540°
Depression	= 0,074°

Berechnet für	Gefunden
$(C_8H_6O)_4$	
Molgew. 472	478

Zweite Einwägung:

II. Angewandte Substanz	= 0,2291 g
Gefrierpunkt der Lösung	= 1,420°
Depression	= 0,120°

Berechnet für	Gefunden
$(C_8H_6O)_4$	
Molgew. 472	528

3) Hier wurde ein Material neuer Herstellung angewandt, das auch wie oben beschrieben gereinigt war:

Angewandtes Bromoform	= 50,00 g
Gefrierpunkt desselben	= 1,614°
I. Angewandte Substanz	= 0,2239 g
Gefrierpunkt der Lösung	= 1,484°
Depression	= 0,130°

Berechnet für	Gefunden
$(C_8H_6O)_4$	
Molgew. 472	496

II. Angewandte Substanz	= 0,1120 g
Gefrierpunkt der Lösung	= 1,418°
Depression	= 0,066°

Berechnet für	Gefunden
$(C_8H_6O)_4$	
Molgew. 472	488

Zur Sicherheit wurde auch eine Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung ausgeführt:

Angewandtes Benzol	=	16,345 g
Gefrierpunkt desselben	=	2,630°
Angewandte Substanz	=	0,2654 g
Gefrierpunkt der Lösung	=	2,468°
Depression	=	0,162°
Berechnet für		Gefunden
(C ₈ H ₆ O) ₄		
Molgew. 472		501

Das β -Paracumaron, hergestellt durch Polymerisation von Cumaron bei gewöhnlicher Temperatur ohne besondere Vorsichtsmassregeln und von Aussehen ein schneeweisses Pulver vom Schmelzp. 120—130°, ergab folgende Zahlen:

 β -Paracumaron:

0,1718 g gaben 0,5103 CO₂ und 0,0821 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	81,36	81,01
H	5,08	5,32
1) Angewandtes Bromoform	=	40,28 g
Angewandte Substanz	=	0,4500 g
Gefrierpunkt des Bromoforms	=	3,515°
„ der Lösung	=	3,338°
Depression	=	0,177°
Berechnet für		Gefunden
(C ₈ H ₆ O) ₈		
Molgew. 944		907
2) Angewandtes Bromoform	=	46,04 g
I. Angewandte Substanz	=	0,1853 g
Gefrierpunkt des Bromoforms	=	1,624°
„ der Lösung	=	1,558°
Depression	=	0,066°
Berechnet für		Gefunden
(C ₈ H ₆ O) ₈		
Molgew. 944		878
II. Angewandte Substanz	=	0,2002 g
Gefrierpunkt der Lösung	=	1,485°
Depression	=	0,073°
Berechnet für		Gefunden
(C ₈ H ₆ O) ₈		
Molgew. 944		857

Zur Sicherheit wurde von einer neu hergestellten Probe eine Bestimmung in Benzol ausgeführt:

Angewandtes Benzol	=	19,975 g
I. Angewandte Substanz	=	0,2985 g
Gefrierpunkt des Benzolz	=	2,650°
„ der Lösung	=	2,571°
Depression	=	0,079°
Berechnet für		Gefunden
(C ₈ H ₆ O) ₈		
Molgew. 944		945
II. Angewandte Substanz	=	0,1911 g
Gefrierpunkt der Lösung	=	2,522°
Depression	=	0,049°
Berechnet für		Gefunden
(C ₈ H ₆ O) ₈		
Molgew. 944		975

Krämer und Spilker⁵⁴⁾ haben früher ein sogenanntes „unlösliches Polymeres“ des Cumarons beschrieben, das ausser seiner Unlöslichkeit in Lösungsmitteln auch die Eigenschaft der Unschmelzbarkeit besass. Nach den Angaben der Literatur war diese Verbindung nicht in grösserer Menge darstellbar und wurde erst, als Herr Dr. Spilker die Liebenswürdigkeit hatte, mir diese Methode genauer mitzutheilen, leicht zugänglich. Nach den bisher beschriebenen Methoden wurden immer nur Spuren dieser unlöslichen Verbindung erhalten. Die Darstellung ist folgende: Eine 15—20 procentige Lösung von Cumaron in Benzol wird mit 25 pC. Schwefelsäure (von 100 pC.) lebhaft bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Das breiige rothe Gemenge wird mehrmals mit Benzol ausgeschüttelt und schliesslich nach gutem Absitzen mit viel Wasser versetzt, wobei die rothe Farbe verschwindet. Nach dem Filtriren und Waschen mit Wasser, Alkohol und Benzol hinterbleibt die Substanz als schwach gelbbraunes Pulver, das vollständig unlöslich ist in Benzol, Chloroform und Aether etc. Dieser Körper, von dem Krämer und Spilker annahmen, dass er

⁵⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 81.

möglicherweise noch ein Polymeres des Cumarons sein könne, hat sich nun als solches nicht herausgestellt, er ist vielmehr eine complicirte Schwefelverbindung, die die Eigenschaften eines polymeren Cumarons nicht mehr besitzt. Bei der trocknen Destillation entwickelte sich eine Menge schwefliger Säure, ferner etwas Schwefelwasserstoff und neben einem brenzlichen, braunen Oel destillirte auch freier Schwefel über. Der Rückstand war schliesslich eine verkohlte Masse. Das Destillat wurde wie früher mit Natronlauge und Wasserdämpfen behandelt und gab nur eine sehr geringe Menge eines flüchtigen Oeles, das vielleicht Cumaron war. Phenol war überhaupt nicht nachzuweisen. Es ist somit dieser Körper nicht mehr als Polymeres zu betrachten. Er entsteht in einer Ausbeute von 80 pC., der Rest findet sich im Benzol als Paracumaron vor. Die Bildung dieser Verbindung ist nicht abhängig von der Anwendung grösserer Mengen Schwefelsäure, wie Krämer und Spilker meinen, auch nicht von deren Concentration, sondern lediglich von der Verdünnung durch die Lösungsmittel. Ausser der 100 procentigen Schwefelsäure wirken gewöhnliche concentrirte und auch noch 95 procentige Säure auf in Benzol, Ligroin oder Cumol gelöstes Cumaron in ganz der gleichen Weise ein, und zwar eben *nur*, wenn sich letzteres in Lösung befindet, denn selbst rauchende Schwefelsäure führt unverdünntes Cumaron bis auf nur geringe Spuren in lösliches Paracumaron über. Lässt man die concentrirte Säure auf Cumaron einwirken, das nur mit der gleichen Menge Benzol verdünnt ist (nicht wie oben mit der fünf- bis sechsfachen Menge), so werden nur 40 pC. in die unlösliche Schwefelverbindung übergeführt, der Rest ist lösliches Polymeres. Worauf die ganz wider Erwarten und Annahme eintretende Wirkung des Lösungsmittels basirt, lässt sich einstweilen nicht entscheiden. Vielleicht ist der Grund der, dass die durch das Lösungsmittel auseinander gerückten Moleküle eine grössere Angriffsfläche für die Säure bieten.

Eine Polymerisation erleidet das Cumaron, ähnlich wie das Styrol, schon beim längeren Stehen, vielleicht spielt auch

die Belichtung dabei eine Rolle. Eine kleine Menge Cumaron, die nach längerem Stehen eine gelblichgrüne Färbung angenommen hatte, zeigte auf Alkoholzusatz eine starke Trübung, während frisch destillirtes völlig klar blieb. Herr Dr. Spilker hatte die Liebenswürdigkeit, in Erkner eine grössere Quantität Cumaron für mich destilliren zu lassen, und übersandte mir den Destillationsrückstand, etwa 150 g. Nachdem diese Menge bis auf etwa 5 g abdestillirt war, gab der Kolbenrückstand auf Zusatz von Alkohol eine starke Fällung eines fast weissen, nur schwach gelblichen Pulvers, das sich als ein polymeres Cumaron, und zwar als Metacumaron herausstellte. Mit dem bei den Condensationen erhaltenen Metacumaron zeigte es grosse Uebereinstimmung, insbesondere auch die gleiche grosse Löslichkeit in Aether. Es gehört also auch das Cumaron, wie das Cyklopentadien und das Styrol, zu den sich selbst polymerisirenden Körpern⁵⁵⁾.

0,1255 g gaben 0,3726 CO₂ und 0,0608 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	81,36	80,99
H	5,08	5,38

Molekulargewichtsbestimmung:

1) Angewandtes Benzol	=	18,00 g
Gefrierpunkt desselben	=	2,408°
Angewandte Substanz	=	0,2212 g
Gefrierpunkt der Lösung	=	2,317°
Depression	=	0,091°

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₈ H ₈ O) ₆	
Molgew.	708	675

2) Angewandtes Benzol	=	18,05 g
Gefrierpunkt	=	2,681°
Angewandte Substanz	=	0,1612 g
Gefrierpunkt der Lösung	=	2,618°
Depression	=	0,063°

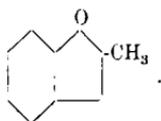
⁵⁵⁾ Vergl. die Abhandlungen von C. Engler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 2362.

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₈ H ₆ O) ₆	
Molgew.	708	720

Daraus geht hervor, dass hier wohl auch ein *Metacumaron* mit dem sechsfachen Molgew. vorlag.

II. Methylcumarone, C₉H₈O.

1-Methylcumaron⁵⁶⁾,



Dieser erste Repräsentant der in Stellung 1 alkylsubstituierten Cumarone wird aus dem α -Phenoxypropiondiäthylacetal in ganz ähnlicher Weise gewonnen, wie das Cumaron selbst aus dem Phenoxyacetal. Was die Gewinnung dieses Acetals anlangt, so wurde nach dem Verfahren von Fischer und Landsteiner⁵⁷⁾ bzw. Joh. Kraus⁵⁸⁾ Propionacetal bromirt und das gewünschte α -Brompropionacetal in einer Ausbeute von 58 pC. des angewandten Acetals als farbloses, *ätherisch, nicht beissend riechendes Oel*⁵⁹⁾ vom Siedep. 74—75° bei 16 bis 17 mm Druck erhalten. Durch Einwirkung von Phenol und Natriumäthylat im Autoclaven bei 200—210° bildet sich das bei 131—132° unter einem Druck von 14 mm siedende, aromatisch riechende α -Phenoxypropionacetal in einer Ausbeute von 57 pC. der Theorie.

0,3095 g gaben 0,7890 CO₂ und 0,2513 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₃ H ₂₀ O ₃	
C	69,64	69,54
H	8,93	9,08

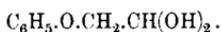
⁵⁶⁾ Darsteller Herr Kissel.

⁵⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2549.

⁵⁸⁾ Dissert. Berlin 1895.

⁵⁹⁾ Den die Augen zu Thränen reizenden Dampf zeigt das Acetal nur in nicht ganz reinem Zustande.

Der zugehörige *Aldehyd*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OC}_6\text{H}_5)\cdot\text{CHO}$, enthält, wie auch alle Homologen, z. B. die Kresoxypropionaldehyde, *kein* Wasser chemisch gebunden und unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem entsprechenden Phenoxacetaldehyd,



Er bildet ein bei 99—101° und 16 mm Druck siedendes, sehr intensiv aromatisch riechendes Oel von starkem Reductionsvermögen und ist mit Wasserdampf leicht flüchtig.

0,1423 g gaben 0,3761 CO_2 und 0,0864 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$	
C	72,00	72,09
H	6,66	6,79

Das Oxim bildet Nadeln vom Schmelzpt. 110°, das Semicarbazon schimmernde Blättchen vom Schmelzpt. 161,5°.

Das 1-Methylcumaron wurde in der Weise aus dem Acetal gewonnen, dass dies mit 88 procentiger Schwefelsäure vollständig polymerisirt wurde (je 5 g mit 10 ccm stark gekühlter Säure) und die Polymeren dann der trocknen Destillation unterworfen wurden, wobei theilweise Regeneration des Monomeren neben der Bildung von Phenol eintrat. Bei der Fractionirung des nicht alkalilöslichen Destillats wurde das 1-Methylcumaron beim Siedep. 189—191° aufgefangen. (Ausbeute $4\frac{1}{2}$ pC. der Theorie.) Es bildet eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die das spec. Gew. 1,0505 bei 14° und den Brechungsindex 1,5495 bei 15° zeigt.

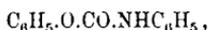
	Berechnet	Gefunden
Molekularrefraction	39,11	40,00

Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich beim Erwärmen dunkel blutroth.

0,1878 g gaben 0,5611 CO_2 und 0,1042 H_2O .

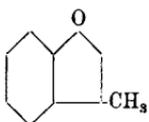
	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$	
C	81,81	81,31
H	6,06	6,21

Das Phenol, das aus dem polymeren Methylcumaron durch Absprengung der Methylgruppe und zweier Kohlenstoffatome gebildet war, wurde identificirt durch die Bildung des Phenylcarbaminsäureesters,



der bei 126° (statt bei 125°) schmolz.

2-Methylcumaron,



Die Darstellung des *Phenacetols*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, des Ausgangsproductes für die Gewinnung obigen Cumarons, habe ich bereits vor einigen Jahren in den „Berichten“ veröffentlicht⁶⁰⁾, so dass ich darauf verweisen kann. Es ist nur hinzuzufügen, dass die Ausbeute an diesem Keton sich ziemlich steigern lässt, wenn man einen Ueberschuss von Chloraceton auf das Natriumphenolat einwirken lässt und das dann sehr stark alkalisch gemachte Reactionsproduct lange mit Wasserdampf destillirt.

Von den Derivaten ist das *Oxim* ein dickes Oel, das *Semicarbazon* ein in atlasglänzenden Blättchen krystallisirender Körper vom Schmelzp. 173° ; das *Amidoguanidinderivat* bildet grosse, glänzende Blätter vom Schmelzp. 154° .

0,1746 g gaben 30 ccm Stickgas bei 15° und 763 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_3$	
N	20,29	20,23

0,1128 g gaben 25 ccm Stickgas bei 12° und 765 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ON}_4$	
N	27,18	27,23

Das Hydrazon, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}\cdot\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, aus freiem Hydrazin und Phenacetol dargestellt, bildet weisse,

⁶⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1253.

nicht glänzende Nadeln vom Schmelzpt. 100—101° und ist kaum löslich in Wasser, leichter in heissem Alkohol.

0,1824 g gaben 15,2 ccm Stickgas bei 18° und 758 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{19}H_{20}N_2O_2$	
N	9,47	9,62

Das 2-Methylcumaron entsteht aus dem Phenacetol in relativ guter Ausbeute, wenn man das Keton in kleinen Portionen in durch eine Kältemischung stark gekühlte Schwefelsäure einträgt und nach kurzer Einwirkung ($\frac{1}{2}$ —1 Minute) die roth gewordene Reaktionsmasse in Wasser einträgt, wobei eine weisse, milchige Abscheidung stattfindet. Destillirt man nun mit Wasserdämpfen, so geht das Methylcumaron über, während das entstandene Polymere zurückbleibt. Den Siedepunkt habe ich etwas höher gefunden, wie Hantzsch⁶¹⁾, nämlich bei 193° bis 194°. Das specifische Gewicht ist = 1,0596 bei 11°, der Brechungsindex $n_{(D)}$ = 1,5535 bei 16° (nach Dr. Schmidt). Das molekulare Brechungsvermögen M ist = 39,89, während sich für C_9H_8O $\frac{1}{4}$ 39,11 berechnet, ein genügend genauer Werth, wenn man sich erinnert, dass nach Brühl's⁶²⁾ Angaben auch das diesem Cumaron entsprechende Methylinden einen höheren Werth für die Molekularrefraction ergibt; ein mit dem Benzolkern direct verknüpftes äthylenisch gebundenes C-Atom veranlasst ein Anwachsen der Refraction.

0,1485 g gaben 0,4450 CO₂ und 0,0840 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	81,81	81,72
H	6,06	6,28

Das 2-Methylcumaron löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön rothgelber Farbe, worauf schon Hantzsch hinwies. Die Färbung wird beim Erwärmen bordeauxroth und wird nach dem Erkalten auf Zusatz von wenig Wasser schwach violett. Mit mehr Wasser tritt Entfärbung ein. Das Pikrat

⁶¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1294.

⁶²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 173.

krystallisirt aus Alkohol in derben Nadeln vom Schmelzpt. 79° bis 80°.

0,1579 g gaben 15,4 ccm Stickgas bei 16° und 760 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{13}N_3O_8$	
N	11,26	11,37

Das nach obiger Darstellung erhaltene, im Kolben zurückgebliebene Polymere bildet beim Erkalten hart und spröde werdende Klumpen, die in heissem Wasser schon schmelzen und durch Einengen der alkoholischen Lösung als weissliche Flocken erhalten werden können. In Aether und Chloroform ist die Substanz sehr leicht löslich.

0,0654 g gaben 0,1952 CO₂ und 0,0356 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	81,81	81,39
H	6,06	6,51

Bei der trocknen Destillation wurden aus 1 g des Polymeren 0,3 g reines Cumaron gewonnen⁶³⁾.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab für das zu erwartende Metacumaron von der sechsfachen Molekulargrösse eine ziemlich niedrige Zahl, und es war vorauszusehen, dass dem in statu nascendi sich bildenden Metacumaron α -Paracumaron beigemischt sein könnte, das sich ja aus dem fertigen Methylcumaron erst bildet.

Molekulargewichtsbestimmung:

Angewandtes Bromoform	=	41,57 g
Gefrierpunkt desselben	=	1,550°
Angewandte Substanz	=	0,0562 g
Gefrierpunkt der Lösung	=	1,523°
Depression	=	0,027°
Berechnet für		Gefunden
	$(C_{11}H_8O)_6$	
Molgew.	792	721

⁶³⁾ Das Phenol, das daneben entsteht, ist, wie Herr Boes vor Kurzem hier feststellte, reines Phenol selbst, die Methylgruppe des Furan-kerns wird also abgespalten; identificirt wurde es durch die Bildung der festen Benzoylverbindung vom Schmelzpt. 68—69° und den Phenylcarbaminsäureester vom Schmelzpt. 126° (soll 125°).

Das 2-Methylcumaron ist jedoch gegen concentrirte Schwefelsäure ziemlich beständig und es bedarf längerer Zeit, bis alles vollständig zu Paracumaron polymerisirt ist. Das so unter starker Kühlung gewonnene α -Paracumaron unterscheidet sich von dem Metacumaron durch seinen viel höheren Schmelzpunkt (gegen 200°) und dadurch, dass es schwerer löslich ist in Alkohol und Aether. Es bildet ein weisslichgelbes Pulver und zeigt, wie zu erwarten, die vierfache Molekulargrösse.

0,1023 g gaben 0,3053 CO₂ und 0,0543 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	81,81	81,38
H	6,06	5,89
Molekulargewichtsbestimmung:		
Angewandtes Bromoform	=	43,795 g
Gefrierpunkt desselben	=	3,464°
Angewandte Substanz	=	0,1763 g
Gefrierpunkt der Lösung	=	3,354°
Depression	=	0,110°
Berechnet für		Gefunden
(C ₉ H ₈ O) ₄		
Molgew.	528	527

4-Methylcumaron.

Von den sechs möglichen Methylcumaronen sind die vier im Benzolkern substituirt aus den zugehörigen Kresoxylacetalen darstellbar, wenigstens scheint es, als ob aus dem m-Kresoxylacetal sich die beiden möglichen Isomeren gewinnen liessen. Es sei zunächst hier der Vollständigkeit wegen Einiges über die Acetale und deren noch nicht mitgetheilten Derivate nachgetragen, deren Analysen und Eigenschaften in der vorläufigen Publication⁶⁴⁾ nur flüchtig und unvollständig angegeben werden konnten.

Kresoxylacetale (Kresyläther des Glycolacetals).

Die Acetale bilden sich leicht bei der Einwirkung der drei Phenole auf äquimolekulare Mengen von Natriumäthylat

⁶⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1700.

und Monochloracetal bei sechs- bis achtstündigem Erhitzen auf 180° im geschlossenen Rohre. Sie werden in bekannter Weise abgeschieden und sind unter gewöhnlichem Druck destillierbar, die o- und m-Verbindung ohne Zersetzung, die p-Verbindung mit geringer. Alle drei stellen farblose, ölige Flüssigkeiten von sehr schwachem Geruche dar, sind unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

p-Acetal; Siedep. 270° (Hesse⁶⁵) 262–263°).

0,1372 g gaben 0,3493 CO₂ und 0,1132 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	69,64	69,38
H	8,92	9,11

m-Acetal; Siedep. 267–268° (Hesse 262–263°).

0,1605 g gaben 0,4094 CO₂ und 0,1286 H₂O.

	Gefunden
C	69,53
H	8,84

o-Acetal; Siedep. 262°.

0,1368 g gaben 0,3485 CO₂ und 0,1100 H₂O.

	Gefunden
C	69,44
H	8,91

Von den schon in den „Berichten“ beschriebenen Derivaten sei nachgetragen, dass das Oxim des p-Kresoxylacetaldehyds bei 99° schmilzt. Hesse⁶⁶), der zuerst 68° angegeben hatte, berichtigt diesen Druckfehler in seiner Dissertation⁶⁷) zu 98°. Von den sehr leicht aus den Acetalen durch Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure erhältlichen Aldehyhydraten sind leicht eine Anzahl von Derivaten darstellbar, von denen sich am besten zur Charakterisirung die Semicarbazone eignen. Dargestellt durch Kochen einer alkoholischen Aldehydlösung mit essigsauerm Semicarbazid, bilden sie farblose Nadeln, die

⁶⁵) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1438.

⁶⁶) loc. cit.

⁶⁷) München 1898.

leicht löslich sind in Alkohol und heissem Wasser, schwer in kaltem, in Aether, Chloroform, Benzol.

Semicarbazon des Parakresoxylaldehyds vom Schmelzp. 177°.

0,1466 g gaben 25,8 ccm Stickgas bei 22° und 766 mm Druck.

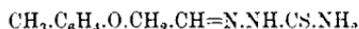
	Berechnet	Gefunden
N	20,26	20,05

Orthoverbindung vom Schmelzp. 151°.

0,1203 g gaben 21,2 ccm Stickgas bei 17° und 755 mm Druck.

	Gefunden
N	20,36

Thiosemicarbazon des Metakresoxylaldehyds:



vom Schmelzp. 107°.

0,1483 g gaben 23,6 ccm Stickgas bei 15° und 770 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{OSN}_3$	
N	18,83	18,88

4-Methylcumaron.

In eine heiss bereitete Lösung von drei Theilen Chlorzink in zehn Theilen Eisessig wird ein Theil p-Kresoxylacetal eingetragen und das Gemisch kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Die Alkoholabspaltung geht ausserordentlich leicht vor sich, aber die Ausbeute an Cumaron wird durch starke Polymerisirung beeinträchtigt. Es lässt sich das auch nicht durch verschiedentlich abgeänderte Versuchsordnung beseitigen, aber die Ausbeute an Cumaron, die so 5 pC. der theoretischen Menge nicht übersteigt, lässt sich doch wesentlich erhöhen durch die Gewinnung der Verbindung bei der trocknen Destillation des Polymeren, welches 20 pC. von dessen Gewicht an 4-Methylcumaron liefert. Bei der Darstellung mittelst schmelzender Oxalsäure, die man so vornimmt, dass man 10 g Acetal mit 20 g wasserfreier Oxalsäure erhitzt, bis die Reaction nach wenigen Minuten eintritt, werden 6,3 pC. der berechneten Menge gewonnen. In beiden Fällen trägt man das abgekühlte Reactionsproduct in Natronlauge ein und destillirt mit Wasser-

dämpfen das gebildete Cumaron ab, das von nebenher entstandenem Essigäther leicht durch Destillation getrennt wird.

Es bildet eine farblose, stark und anhaftend, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep. 197—199°, dem Brechungsindex $n_{(D)}$ = 1,5470 bei 16° und dem specifischen Gewicht = 1,0467 bei 15°.

0,1135 g gaben 0,3394 CO₂ und 0,0664 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	81,81	81,58
H	6,06	6,43
	Berechnet	Gefunden
N	39,11	39,97

Das Pikrat bildet schöne gelbe, bei 73° schmelzende Nadeln.

0,2508 g gaben 24,3 ccm Stickgas bei 9,5° und 752 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	11,63	11,52

Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich das 4-Methylcumaron schön weinroth bis rothbraun, auf Zusatz von wenig Wasser tritt alsbald Entfärbung ein ohne vorherige Farbenänderung.

Die polymere Verbindung, die bei der Condensation entsteht, ist nach dem Reinigen und Ausfallen aus siedendem Alkohol ein hellbraunes Pulver, das trotz wiederholter Reinigungsversuche nicht rein weiss zu erhalten war; insbesondere war eine Reinigung durch Thierkohle nicht zu erzielen, da von dieser alles aufgenommen wird. Es ist leicht löslich in Chloroform und Aether, ziemlich schwer in Alkohol und Eisessig, und beginnt bei etwa 120° allmählich zu schmelzen und sich zu zersetzen.

0,2023 g gaben 0,6043 CO₂ und 0,1094 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	81,81	81,47
H	6,06	6,01

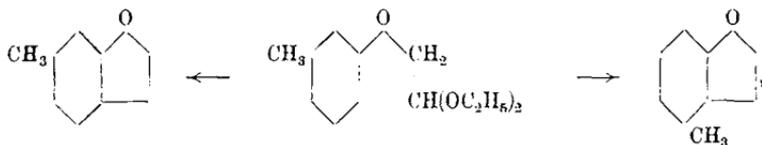
Molekulargewichtsbestimmung:

Angewandtes Bromoform	=	55,015 g	
Gefrierpunkt desselben	=	1,614°	
I. Angewandte Substanz	=	0,1894 g	
Gefrierpunkt der Lösung	=	1,550°	
Depression	=	0,064°	
Berechnet für			Gefunden
(C ₉ H ₈ O) ₆			
Molgew.	792		774
II. Angewandte Substanz	=	0,1308 g	
Gefrierpunkt der Lösung	=	1,504°	
Depression	=	0,046°	
Berechnet für			Gefunden
(C ₉ H ₈ O) ₆			
Molgew.	792		744

Das Polymere gehört also zur Klasse der Metacumarone und dieser Befund steht in Uebereinstimmung mit den übrigen Resultaten. Die Paracumarone wurden von diesem Homologen nicht dargestellt.

5-Methylcumaron.

Diese Verbindung entsteht, aber wahrscheinlich nicht als völlig einheitlicher Körper, bei der Condensation des Meta-kresoxyllacetal mit Chlorzink und Eisessig oder mit wasserfreier Oxalsäure, nach letzterer Methode in einer Ausbeute von 10 pC. der theoretischen Menge. Der Ringschluss kann ja hier in zwiefacher Weise stattfinden, und es ist mir nicht unwahrscheinlich, dass hier auch nebenher das 3-Methylcumaron entsteht,



ohne dass es bis jetzt möglich ist, einen definitiven Beweis dafür zu erbringen. Mit dem aus dem entsprechenden Methylcumarin zum Vergleich dargestellten 5-Methylcumaron sind einige Unterschiede zu bemerken gewesen, so im Siedepunkt,

und im Schmelzpunkt des Pikrates. Das nach obiger Methode dargestellte Präparat zeigt den Siedep. 195—196°, das Pikrat den Schmelzpt. 72°. (Die kleine Menge des 5-Methylcumarons aus dem methylylirten Cumarin zeigte den Siedep. 192—193° und dessen Pikrat den Schmelzpt. 67° (siehe unten).

0,1144 g gaben 0,3472 CO₂ und 0,0660 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	81,81	81,64
H	6,06	6,38

0,1618 g gaben 15,8 cem Stickgas bei 12° und 770 mm Druck.

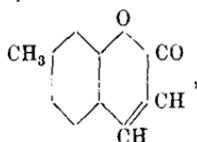
	Berechnet für das Pikrat	Gefunden
N	11,63	11,74

Spec. Gew. = 1,056 bei 15°, der Brechungsexponent $n_{(D)}$ = 1,5540 bei 16°.

	Berechnet	Gefunden
\mathfrak{N}	39,11	40,08

Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich violettroth, mit Wasser tritt Entfärbung ein.

Das *Methylcumarin*,



das zur Gewinnung reinen 5-Methylcumarons nöthig war, wurde in bekannter Weise aus *m*-Homosalicylaldehyd gewonnen und kann durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt werden, mit denen es nur sehr schwer übergeht. Es bildet aus heissem Wasser krystallisirt weisse Nadeln vom Schmelzpt. 90°. Herr Schmidt⁶⁸⁾ hat diese Verbindung analysirt und auf Cumarilsäure u. s. w. verarbeitet.

0,1527 g gaben 0,4208 CO₂ und 0,0727 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	75,00	75,11
H	5,00	5,23

⁶⁸⁾ Dissert., Rostock 1897.

5-Methyl-1-cumarilsäure.

Diese Säure wird leicht nach der Methode von Fittig⁶⁹⁾ über das Dibromid des Cumarins mit alkoholischem Kali gewonnen. Sie krystallisirt in kleinen, farblosen Nadeln vom Schmelzpt. 156°.

0,1526 g gaben 0,3823 CO₂ und 0,0655 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	68,18	68,28
H	4,54	4,71

Wird die Säure trocken mit der vierfachen Menge Natronkalk gemischt und in einem knieförmig gebogenen Rohre erhitzt, so destillirt das 5-Methylcumaron über, das zunächst etwas bräunlich gefärbt ist, durch Destillation aber leicht gereinigt werden kann und dann den Siedep. 192—193° zeigt. Leider stand nur wenig der Verbindung zur Verfügung.

0,1249 g gaben 0,3736 CO₂ und 0,0724 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	81,81	81,50
H	6,06	6,40

Das Pikrat bildet gelbe Nadelchen, die nach dem Umkrystallisiren bei 67° schmelzen. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sich die Verbindung, wie die aus dem Acetal gewonnene. — Das bei den verschiedenen Condensationsmethoden gewonnene Polymere ist, wie auch sonst immer, ein Metacumaron vom sechsfachen Molgew. und bildet ein schwach gelblich oder hellbraun gefärbtes Pulver von den gleichen Löslichkeitsverhältnissen, wie die übrigen Metacumarone, also leicht löslich in Chloroform und Aether, schwer in Alkohol und Eisessig.

0,1594 g gaben 0,4748 CO₂ und 0,0923 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	81,81	81,29
H	6,06	6,44

⁶⁹⁾ Vergl. Theoretischer Theil.

Molekulargewichtsbestimmung:

1) Angewandtes Bromoform	=	45,93 g
Gefrierpunkt desselben	=	1,629°
Angewandte Substanz	=	0,2591 g
Gefrierpunkt der Lösung	=	1,529°
Depression	=	0,100°

Berechnet für	Gefunden
(C ₉ H ₈ O) ₆	
Molgew. 792	812

2) Angewandtes Bromoform	=	44,518 g
Gefrierpunkt	=	1,628°
Angewandte Substanz	=	0,2911 g
Gefrierpunkt der Lösung	=	1,512°
Depression	=	0,116°

Berechnet für	Gefunden
(C ₉ H ₈ O) ₆	
Molgew. 792	811

Zur Bestätigung der Bildungsweise der Paracumaron wurde hier die β -Verbindung durch Eintragen von 5-Methylcumaron in concentrirte Schwefelsäure ohne Kühlung hergestellt und als schwach gelblichbraunes Pulver erhalten, das schwer löslich war in Alkohol und Eisessig, aber leicht in Aether, ebenso in Benzol und Chloroform. Am besten zu erhalten ist es durch Fällen einer filtrirten Aetherlösung mit Alkohol.

0,1521 g gaben 0,4537 CO₂ und 0,0861 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	81,81	81,37
H	6,06	6,29

Der Schmelzpunkt der Verbindung lag bei etwa 130°.

Molekulargewichtsbestimmung:

Angewandtes Bromoform	=	34,168 g
Gefrierpunkt	=	1,619°
I. Angewandte Substanz	=	0,1895 g
Gefrierpunkt der Lösung	=	1,540°
Depression	=	0,079°

Berechnet für	Gefunden
(C ₉ H ₈ O) ₈	
Molgew. 1056	1010

II. Angewandte Substanz	=	0,1029 g
Gefrierpunkt der Lösung	=	1,496°
Depression	=	0,044°
	Gefunden	
Molgew.		985

Auch diese zweite Bestimmung deutet noch auf das achtfache Molgew.

6-Methylcumaron.

Die Verbindung wird ebenso wie die Isomeren durch Condensation aus dem o-Kresoxylacetal erhalten und entsteht in etwas besserer Ausbeute, als diese. Mittelst wasserfreier Oxalsäure steigert sich die Ausbeute sogar bis zu 10 pC. der theoretischen. 6-Methylcumaron zeigt den niedrigsten Siedepunkt, nämlich 190—191° (Orthokresol siedet auch bei 191°) und bildet ein farbloses, angenehm riechendes Oel, das sich beim Erwärmen in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe löst. Mit Wasser tritt hier keine Entfärbung ein, sondern die Flüssigkeit färbt sich nur heller und bleibt auch mit viel Wasser gelbbraun. Der Brechungsindex $n_{(D)}$ ist = 1,5525 bei 17° und das specifische Gewicht = 1,0490 bei 19°.

	Berechnet	Gefunden
M	39,11	40,02

Das Pikrat besitzt den höchsten Schmelzpunkt der Isomeren, nämlich 109°, und bildet gelbe Nadeln.

0,2220 g gaben 22,8 ccm Stickgas bei 21° und 763 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	11,63	11,71

Das bei der Condensation nebenher entstehende 6-Methylmetacumaron wird am besten in heissem Alkohol gelöst, woraus es sich beim Erkalten als ein bräunlich gefärbtes Pulver abscheidet. Dies liefert bei der trocknen Destillation gleichfalls das Monomere in ziemlich grosser Menge, das durch den Schmelzpunkt des Pikrats identificirt wurde.

Der Schmelzpunkt des Metacumaron's liegt niedrig, etwa um 100° herum.

0,1534 g gaben 0,4578 CO₂ und 0,0894 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
N	81,81	81,40
H	6,06	6,48

Molekulargewichtsbestimmung:

Angewandtes Bromoform	=	47,185 g
Gefrierpunkt	=	1,569°
I. Angewandte Substanz	=	0,2532 g
Gefrierpunkt der Lösung	=	1,475°
Depression	=	0,094°

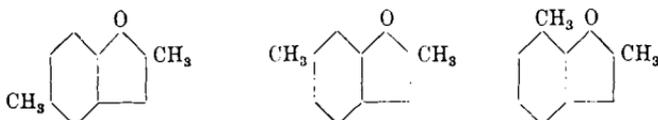
Berechnet für	Gefunden
(C ₉ H ₈ O) ₆	
Molgew. 792	822
II. Angewandte Substanz	= 0,0774 g
Gefrierpunkt der Lösung	= 1,446°
Depression	= 0,029°

	Gefunden
Molgew.	814

III. Cumarone, C₁₀H₁₀O.

Von den 15 möglichen Dimethylcumaronen sind jetzt 11 bekannt, von den vier übrigen dürften einige wegen der gleichzeitigen Entstehung von Isomeren vorläufig nicht rein oder aus Mangel an Methoden gar nicht zu erhalten sein. Das einzige bisher bekannte Dimethylcumaron war das 2,4-Dimethylcumaron von Hantzsch und Lang⁷⁰⁾, das, wie unten angegeben, auch in guter Ausbeute aus dem p-Kresacetol darstellbar ist. Neuerdings sind von den im Furankern alkylsubstituirten Dimethylderivaten das 1,4-, 1,5-, 1,6-, 2,5- und 2,6-Derivat hinzugekommen, während von den nur im Benzolkern substituirten sich das 3,5-, 3,6-, 4,5-, 4,6-, 5,6-Dimethylcumaron darstellen liessen. Dazu kommen noch das 4- und 6-Aethylcumaron.

⁷⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1300.

1,4-, 1,5- und 1,6-Dimethylcumaron⁷¹⁾,

Die drei Isomeren wurden aus den drei Kresoxylpropionacetalen gewonnen und zwar theils nach der für das 1-Methylcumaron angegebenen Methode, theils durch Chlorzink-Eisessigcondensation. Die Acetale sind theils im Vacuum, theils unter gewöhnlichem Druck unzerstört destillirbare Oele, ebenso die sich mit Wasser nicht verbindenden Aldehyde. Am besten charakterisiren lassen sich die letzteren durch ihre Oxime und Semicarbazone. Hier mögen kurz die wichtigsten Angaben folgen, die Analysen u. s. w. wird Herr Kissel in seiner Dissertation anführen.

	Kresoxylpropionacetal	Kresoxylpropionaldehyd	Oxim	Semicarbazon	Kresoxylpropionsäure
	Siedep.	Siedep.	Schmelzp.	Schmelzp.	Schmelzp.
o-	139–140° bei 15 mm	105–107° bei 13 mm	113–114°	—	93°
m-	271°	119–120° bei 18 mm	103°	161°	105°
p-	272°	109–111° bei 13 mm	90–91°	152°	97°

Die in der letzten Spalte aufgeführten Säuren wurden aus den Aldehyden durch Oxydation mit Silberoxyd erhalten.

Das 1,4-Dimethylcumaron bildet ein farbloses, angenehm und anhaftend riechendes Oel vom Siedep. 211–213° und ist mit Chlorzink in einer Ausbeute von 7 pC. der Theorie zu erhalten. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich beim Erwärmen dunkel weinroth. Das specifische Gewicht beträgt 1,0491 bei 10°, der Brechungsindex = 1,5396 bei 15°.

⁷¹⁾ Darsteller Herr Kissel.

	Berechnet	Gefunden
Molekularrefraction	43,68	44,04

0,1150 g gaben 0,3460 CO₂ und 0,0745 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₀ H ₁₀ O	
C	82,19	82,05
H	6,85	7,25

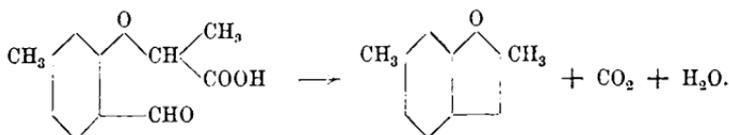
Das *1,5-Dimethylcumaron* bildet sich bei der trocknen Destillation des Polymeren (neben *m*-Kresol) in einer Ausbeute von 5 pC. der Theorie und ist ein farbloses Oel vom Siedepunkt 212—213°. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich beim Erwärmen intensiv violettroth.

0,1879 g gaben 0,5504 CO₂ und 0,1177 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₀ H ₁₀ O	
C	82,19	79,90
H	6,85	7,01

Das *Pikrat* schmilzt bei 48—49°.

Da das Cumaron auch mit dem isomeren *1,3-Dimethylcumaron* verunreinigt sein kann, so wurde die reine Verbindung auf folgende Weise dargestellt: Der *m*-Homosalicylaldehyd wurde in Form seines Natriumsalzes mit α -Brompropionsäure durch sehr allmähliches Erwärmen zur Umsetzung gebracht, und die gewonnene *o*-Aldehydo-*m*-kresoxypropionsäure, die bei 114—115° schmilzt, durch Erhitzen mit etwas Alkohol und etwas weniger wie einem Mol. Natriumhydroxyd im Schiessrohre auf 190° (zehn Stunden lang) in *1,5-Dimethylcumaron* übergeführt:



Aus 20 g der Säure werden 4 g *Dimethylcumaron* vom Siedep. 217—218° erhalten, das sich mit concentrirter Schwefelsäure gleichfalls violettroth färbt.

0,1341 g gaben 0,4030 CO₂ und 0,0884 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	82,19	81,97
H	6,85	7,37

Das *Pikrat* dieses sicher reinen 1,5-Dimethylcumarons schmilzt bei 58—59°. Das spezifische Gewicht ist = 1,051 bei 12°, der Brechungsindex = 1,5541 bei 15°.

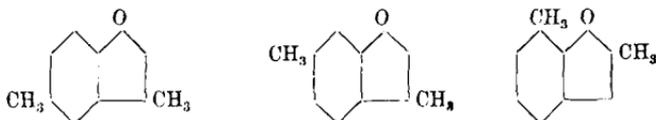
Das 1,6-Dimethylcumaron, aus dem zugehörigen Acetal mit Chlorzink in einer Ausbeute von 4 pC. der Theorie gewonnen, bildet ein farbloses, angenehm riechendes Oel vom Siedep. 208—209° und färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure dunkelroth mit einem Stich ins Violette.

0,1115 g gaben 0,3351 CO₂ und 0,0699 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	82,19	82,00
H	6,85	7,02

Spec. Gew. = 1,060 bei 11°, Brechungsindex = 1,5385 bei 15°.

2,4-, 2,5-, 2,6-Dimethylcumaron⁷²⁾,



Diese drei Verbindungen sind aus den entsprechenden *Kresacetolen*, CH₃.C₈H₄.OCH₂.CO.CH₃, leicht und meist in guter Ausbeute darstellbar. Die Ketone selbst und die Homologen werden, wenn das zugehörige Phenol nicht in beliebiger Menge zugänglich ist, folgendermassen gewonnen: Ein Mol. staubtrocknes Kresol- oder Xylenolnatrium, das am besten in einem Vacuum-exsiccator mit Dampfheizung hergestellt wird, wird mit dem doppelten Volumen wasserfreien Benzols übergossen und mit dem gleichfalls mit Benzol verdünnten trocknen Chloraceton (am besten 1½ Mol.) allmählich und unter Kühlung versetzt. Dann lässt man 12 Stunden stehen, erwärmt die braune Flüssigkeit, bis sie durch ausgeschiedenes Kochsalz breiig geworden

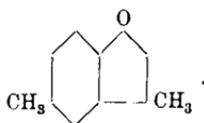
⁷²⁾ Darsteller Herr Hermes und Herr Gross.

ist und der Geruch nach Chloraceton nachgelassen, und schüttelt, nach Zusatz von Wasser, die abgehobene Benzolschicht lange Zeit, am besten mit der Schüttelmaschine, mit Bisulfit aus. Die ausgeschiedene Bisulfitverbindung wird abgesogen, mit Alkohol und Aether gewaschen und dann durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die nach dieser Methode dargestellten Phenacetole seien nebst wichtigsten Derivaten hier kurz beschrieben. Analysen und nähere Angaben werden sich in den Dissertationen der Herren Hermes und Gross finden.

	Siedep.	Oxim	Phenylhydrazon	Semicarbazon
o-Kresacetol	240—241°	ölig	ölig	Schmelzp. 178° weisse Nadelchen
m-Kresacetol	248°	ölig	ölig	Schmelzp. 147°
p-Kresacetol	255°	62°	90° sehr zersetzlich	187° weisse Blättchen

Die Ketone sind farblose Oele von angenehmem, etwas süßlichem Geruch und brennendem Geschmack, leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln.

2,4-Dimethylcumaron,



Die Verbindung entsteht in der beim 2-Methylcumaron angegebenen Weise und zeigt bei 747 mm Druck einen glatten Siedepunkt von 218—220°. Hantzsch und Lang⁷³⁾ geben an 210° bei 728 mm. Trotzdem glaube ich, dass der erstere Siedepunkt der richtigere ist, einmal weil die Verbindung sehr rein war und selbst jetzt nach 3½ Jahren noch das gleiche farblose Aeussere zeigt, und dann auch, weil die isomere 2,5-Verbindung bei 222° glatt siedet.

⁷³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1300.

Die Ausbeute aus dem Keton beträgt fast 50 pC. der theoretischen. Das Cumaron besitzt einen sehr intensiven, lange anhaftenden Geruch, bei 11° das spec. Gew. = 1,0445 und den Brechungsindex $n_{(D)}$ = 1,5500 bei 16°. Molekularrefraction \mathcal{M} = 44,53, berechnet 43,68.

0,0962 g gaben 0,2907 CO₂ und 0,0619 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	82,19	82,31
H	6,84	7,15

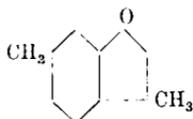
Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht zuerst eine orange-gelbe Färbung, die beim Erwärmen über Roth bald in ein dunkles Weinroth übergeht mit einem Stich ins Violette, und sich Tage lang unverändert hält. Mit wenig Wasser wird die Färbung heller roth und bald farblos. Das *Pikrat* bildet schöne, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 108°.

0,1014 g gaben 10,2 ccm Stickgas bei 21° und 769 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₆ H ₁₄ O ₃ N ₃	
N	11,17	11,59

Die Polymeren wurden damals leider nicht untersucht.

2,5-Dimethylcumaron,



Dieses Cumaron entsteht in einer Ausbeute von 75 pC. der theoretischen aus m-Kresacetol bei der Condensation mit concentrirter Schwefelsäure. Es stellt eine stark lichtbrechende, pfefferminzähnlich riechende Flüssigkeit dar, die bei 222° siedet. Das specifische Gewicht = 1,0456 bei 20°, der Brechungsindex n = 1,5505 bei 20°. Molekularrefraction = 44,52; berechnet \mathcal{M} = 43,68.

0,1350 g gaben 0,4071 CO₂ und 0,0796 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	82,19	82,22
H	6,84	6,85

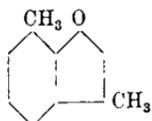
Die Färbung mit concentrirter Schwefelsäure ist sehr charakteristisch, beim Erwärmen wird sie tief violettroth, auf Zusatz von wenig Wasser schlägt sie in ein schönes Königsblau um; mit viel Wasser tritt Entfärbung ein.

Das *Pikrat* schmilzt bei 76°.

0,2030 g gaben 19,9 ccm Stickgas bei 20° und 767 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{14}O_5N_3$	
N	11,17	11,64

2,6-Dimethylcumaron,



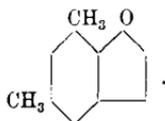
Die Ausbeute an diesem Cumaron lässt viel zu wünschen übrig, da bei der Condensation jedesmal starke Verharzung eintritt; es ist deshalb zweckmässig, nicht concentrirte, sondern nur 90 procentige Schwefelsäure anzuwenden. Das Cumaron siedet bei 216—217° (corrigirt) und färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure erst gelblich und dann blutroth.

0,1016 g gaben 0,3054 CO_2 und 0,0602 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{16}O$	
C	82,19	81,95
H	6,89	6,58

Das *Pikrat* bildet röthlichgelbe Nadeln vom Schmelzp. 68°.

4,6-Dimethylcumaron,



Dieses Cumaron ist ziemlich leicht nach dem früher Erwähnten aus dem asymmetrischen m-Xylenoxylacetal zu gewinnen, dessen Eigenschaften und Aldehydderivate bereits

publicirt sind⁷⁴⁾. Die Ausbeuten bei der Condensation mit Chlorzink-Eisessig und wasserfreier Oxalsäure betragen freilich nur 5—8 pC. der Theorie, lassen sich aber durch trockne Destillation der Polymeren auch hier beträchtlich erhöhen. Das Cumaron geht gleichmässig bei 221—222° als farbloses, stark riechendes und lichtbrechendes Oel über, das das specifische Gewicht = 1,036 besitzt bei 16° und den Brechungsindex $n_{(D)}$ = 1,5412 bei 16°. Daraus ergibt sich die Molekularrefraction M zu = 44,29, berechnet = 43,68.

0,1210 g gaben 0,3640 CO₂ und 0,0790 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	82,19	81,98
H	6,85	7,19

Bromwasser wird durch das Cumaron, wie auch sonst immer, schnell entfärbt; concentrirte Schwefelsäure giebt damit eine besonders beim Erwärmen sehr charakteristische dunkelamethystähnliche Färbung, die mit Wasser zusammengebracht ohne Aenderung verschwindet. Das Pikrat bildet schöne, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 78—79°.

0,1080 g gaben 10,8 ccm Stickgas bei 20° und 761 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	11,17	11,45

Das bei der Condensation entstehende Polymere ist ein Metacumaron und bildet ein gelbliches oder röthliches Pulver, das sich ungefähr bei 115° zersetzt. Es ist leicht löslich in Chloroform und Aether, etwas schwieriger in Benzol, recht schwer in kaltem Alkohol und Eisessig. Bei der trocknen Destillation entsteht neben dem zugehörigen Phenol die monomere Verbindung.

0,2074 g gaben 0,6230 CO₂ und 0,1270 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	82,19	81,91
H	6,85	6,80

⁷⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1708.

Molekulargewichtsbestimmung:

Angewandtes Bromoform	=	62,755 g
Gefrierpunkt	=	1,614°
I. Angewandte Substanz	=	0,2134 g
Gefrierpunkt der Lösung	=	1,561°
Depression	=	0,053°
Berechnet für		Gefunden
(C ₁₀ H ₁₀ O) ₆		
Molgew. 876		923
II. Angewandte Substanz	=	0,2641 g
Gefrierpunkt der Lösung	=	1,482°
Depression	=	0,079°
Molgew. gefunden	=	770
Das Mittel aus I und II ist	=	846

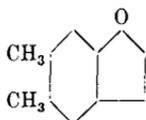
Bei der Polymerisation des 4,6-Dimethylcumarons mit concentrirter Schwefelsäure wurde hier unter starker Eiskühlung gearbeitet und demgemäss das α -Paracumaron mit dem vierfachen Molgew. erhalten. Es bildet so dargestellt ein rein weisses Pulver, leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform, sehr schwer dagegen in Alkohol, mit dem es aus den Lösungen leicht rein auszufällen ist.

0,1011 g gaben 0,3039 CO₂ und 0,0629 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	82,19	82,03
H	6,85	6,89

Molekulargewichtsbestimmung:

Angewandtes Bromoform	=	45,135 g
Gefrierpunkt	=	1,683°
Angewandte Substanz	=	0,0840 g
Gefrierpunkt der Lösung	=	1,635°
Depression	=	0,048°
Berechnet für		Gefunden
(C ₁₀ H ₁₀ O) ₄		
Molgew. 584		558

4,5-Dimethylcumaron,

Diese Verbindung entsteht aus dem asymmetrischen *o*-Xylenoxylacetal, dessen Darstellung und Eigenschaften schon früher publicirt sind⁷⁵⁾, am besten, indem man nur 5 g Acetal auf einmal mit einer Lösung von 15 g Chlorzink in 50 g Eisessig bis zum einmaligen Aufsieden erhitzt. Beim Abblasen der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Wasserdämpfen geht es in farblosen Oeltröpfchen über, die den Siedepunkt 221° zeigen. Das Cumaron (Ausbeute 8 pC.) ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem, sehr anhaftendem Geruch, die durch starke Abkühlung nicht erstarrt. Ein Tropfen, in etwa 10 g concentrirte Schwefelsäure gebracht, ruft nach gelindem Erwärmen eine bordeauxrothe Färbung hervor, die auf Zusatz von wenig Wasser unverändert bleibt, mit viel Wasser unter Hinterlassung einer schwachen Grünfärbung verschwindet. Es besitzt das specifische Gewicht = 1,060 bei 15° und den Brechungsindex⁷⁶⁾ $n_{(D)}$ = 1,5515 bei 15°, woraus sich ergibt $M = 43,97$.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O$ mit vier Doppelbindungen = 43,68.

0,1115 g gaben 0,3360 CO_2 und 0,0697 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	82,19	82,15
H	6,85	6,90

Das Pikrat krystallisirt in schönen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 65—66° und zerfällt sehr leicht.

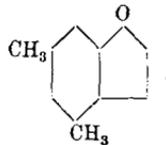
0,117 g gaben 11,3 ccm Stickgas bei 12° und 751 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	11,17	11,32

⁷⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1707.

⁷⁶⁾ Die Bestimmung des Brechungsindex wurde im physikalischen Institut im Beisein von Prof. Matthiessen ausgeführt.

3,5-Dimethylcumaron,



Das zur Gewinnung von symmetrischen *m*-Xylenoxyacetal nothwendige symmetrische *m*-Xylenol wurde nach den Angaben von Wroblewsky⁷⁷⁾ und von Töhl⁷⁸⁾ gewonnen und stimmte in seinen Eigenschaften genau mit den Angaben des Letzteren überein. Das *s. m*-Xylenoxyacetal ist ein farbloses, schwach riechendes Oel vom Siedep. 287—288° und hat das spezifische Gewicht 0,998 bei 20°.

0,1371 g gaben 0,3548 CO₂ und 0,1140 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	70,59	70,53
H	9,24	9,40

Das daraus durch Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure entstandene Aldehydhydrat, (CH₃)₂.C₆H₃.O.CH₂.CH(OH)₂, krystallisirt aus Wasser in schönen, weissen Nadeln von durchdringendem, aromatischem Geruch; Schmelzp. 68°.

0,1899 g gaben 0,4607 CO₂ und 0,1330 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	65,93	66,17
H	7,69	7,74

Das Oxim bildet lange, weisse Nadeln vom Schmelzp. 100,5°, löslich in Alkohol und Aether.

0,1523 g gaben 10,8 ccm Stickgas bei 22° und 761 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	7,82	8,04

Das Cumaron⁷⁹⁾, in der beschriebenen Weise dargestellt, bildet ein farbloses, stark lichtbrechendes und sehr stark riechendes Oel, das nicht krystallisirt und die bekannten

⁷⁷⁾ Diese Annalen **207**, 91.

⁷⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 362, 2562.

⁷⁹⁾ Siehe auch die Dissertation von Dr. R. J. Schröder, Rostock 1898.

Cumaronreactionen zeigt. In concentrirte Schwefelsäure gebracht, entsteht eine Ausscheidung des harzigen Paracumaron, die sich beim Erwärmen mit rothvioletter, später dunkelvioletter Farbe löst. Mit Wasser entsteht daraus zuerst eine schmutzig blaue, später moosgrüne Färbung. Die Ausbeute an Cumaron bei der Synthese beträgt nur 10 pC. der Theorie; es ist daher eine kostspielig darzustellende Verbindung. Der Siedepunkt liegt bei 219°, das specifische Gewicht ist = 1,037 bei 20°, der Brechungsindex $n_{(D)}$ bei 21° = 1,5485. Daraus ergibt sich die Molekularrefraction \mathfrak{M} zu 44,73, berechnet = 43,68.

0,1341 g gaben 0,4032 CO₂ und 0,0886 H₂O.

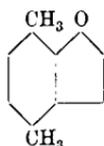
	Berechnet	Gefunden
C	82,19	81,95
H	6,85	7,31

Das Pikrat bildet schöne, citronengelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 61,5°, löslich in Alkohol und Aether.

0,2010 g gaben 19,9 ccm Stickgas bei 23° und 758 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	11,17	11,12

3,6 - Dimethylcumaron,



Dies Cumaron ist seinen Isomeren sehr ähnlich, bildet ein stark lichtbrechendes, angenehm und intensiv riechendes Oel vom Schmelzpt. 216°. Das specifische Gewicht ist = 1,041 bei 17°, der Brechungsindex $n_{(D)}$ = 1,5490 bei 17°, woraus sich ergibt \mathfrak{M} = 44,60, berechnet = 43,68. Ein Tropfen in concentrirte Schwefelsäure gebracht, färbt sich erst violettrosa, beim Erwärmen tiefblau, mit Wasser tritt Entfärbung ein.

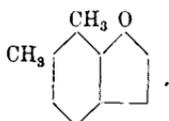
0,1157 g gaben 0,3465 CO₂ und 0,0743 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	82,19	81,67
H	6,85	7,13

Das Pikrat krystallisirt in langen, gelben Nadeln vom Schmelzpt. 101° und ist leicht löslich in Alkohol.

	Berechnet	Gefunden
N	11,20	11,52

5,6 - Dimethylcumaron⁸⁰⁾,



Das benachbarte *o*-Xylenol, das zur Gewinnung dieses Cumarons nöthig war, wurde nach einer neuen Methode von Moschner, des Leiters der hiesigen chemischen Fabrik von Dr. Witte, dargestellt und Herrn Boes zwecks Darstellung des *vicin. o*-Xylenoxyacetals freundlichst überlassen. Das Acetal ist ein farbloses Oel vom Schmelzpt. 165° bei 15 mm Druck.

Das Xylenoxyacetaldehydhydrat besitzt intensiven Geruch und bildet lange Nadeln vom Schmelzpt. 75° . Das Oxim schmilzt bei 106° , das Semicarbazon bei 184° .

Das 5,6 - Dimethylcumaron ist ein farbloses bis schwach gelbes Oel vom Siedep. 218° und von anhaftendem, angenehmem Geruche. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich erst violettroth, später weinroth. Das specifische Gewicht ist = 1,038 bei 20° und der Brechungsindex = 1,5478 bei 20° .

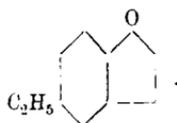
	Berechnet	Gefunden
Molekularrefraction	43,68	43,36

0,1050 g gaben 0,316 CO_2 und 0,0650 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$	
C	82,19	82,20
H	6,85	6,88

Das Pikrat bildet schöne, gelbe Nadeln vom Schmelzpt. 63° .

⁸⁰⁾ Darsteller Herr Boes, siehe dessen Dissertation. Rostock 1899.

4-Aethylcumaron⁸¹⁾,

Diese Verbindung bildet sich aus p-Aethylphenoxyacetal, das eine schwach riechende Flüssigkeit vom Siedep. 288—289° darstellt. Das Acetal geht leicht beim Kochen mit sehr verdünnten Säuren über in das Aethylphenoxyacetaldehydhydrat, das in schönen, weissen Blättchen krystallisiert, durchdringend nach Citronen riecht und bei 49° schmilzt.

0,1725 g gaben 0,4152 CO₂ und 0,1251 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂ H ₅ .C ₆ H ₄ .O.CH ₂ .CH(OH) ₂	
C	65,93	65,62
H	7,69	8,05

Das Oxim bildet schöne, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 104°, und das Semicarbazon solche vom Schmelzpunkt 173°; die Analyse des letzteren ergab:

0,1287 g gaben 21,9 ccm Stickgas bei 21° und 753 mm Druck.

	Berechnet	(Gefunden)
N	19,00	19,18

Das 4-Aethylcumaron, das in einer Ausbeute von nur etwa 6 pC. erhalten wurde, ist ein stark lichtbrechendes Oel vom Siedep. 217—218° (p-Aethylphenol 219°), das den intensivsten und angenehmsten Geruch aller Isomeren besitzt. Das spezifische Gewicht ist = 1,032 bei 20° und der Brechungsindex = 1,5375 bei 20°.

	Berechnet	Gefunden
Molekularrefraction	43,68	44,22

0,1439 g gaben 0,4136 CO₂ und 0,0911 H₂O.

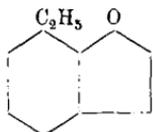
	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₀ H ₁₀ O	
C	82,19	81,79
H	6,85	7,02

⁸¹⁾ Darsteller Herr Dr. Schröder, Dissertation, Rostock 1898.

Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich das 4-Aethylcumaron weinroth, auf Zusatz von wenig Wasser tritt keine Farbenänderung ein.

Ein *Pikrat* konnte von dieser Verbindung nicht mehr erhalten werden.

6-Aethylcumaron⁸²⁾,



Das *o*-Aethylphenoxyacetal, ein bei 275° siedendes, fruchtähnlich riechendes Oel, wurde der ganzen Menge nach durch concentrirte Schwefelsäure condensirt und polymerisirt und das erhaltene Polymere der trocknen Destillation unterworfen. Der dabei erhaltene, alkaliunlösliche Antheil ergab bei der Destillation das bei 215° siedende 6-Aethylcumaron als farbloses, angenehm riechendes Oel. Ausbeute 8 pC. der Theorie. Das specifische Gewicht beträgt 1,033 bei 24°, Brechungsindex = 1,538.

0,1450 g gaben 0,4350 CO₂ und 0,0910 H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ O	Gefunden
C	82,19	81,98
H	6,85	7,01

Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich beim Erwärmen carmoisinroth. Ein *Pikrat* war auch hier nicht erhältlich.

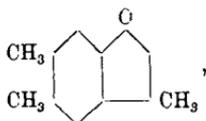
IV. Cumarone, C₁₁H₁₂O.

Von den 19 möglichen Trimethylcumaronen sind als Repräsentanten nur vier dargestellt worden. Das zur Darstellung des 2,4,5-Trimethylcumarons nöthige asymmetrische *o*-Xylenacetol, in einer Ausbeute von 6—7 pC. der theoretischen Menge erhalten, bildet ein fast farbloses, angenehm riechendes Oel

⁸²⁾ Darsteller Herr Boes, Dissertation, Rostock 1899.

vom Siedep. 272—273°, dessen Semicarbazon bei 164,5°, dessen Oxim bei 70° schmilzt⁸³⁾).

Durch concentrirte Schwefelsäure geht das Keton mit ausserordentlicher Leichtigkeit in das 2,4,5-Trimethylcumaron,



über, das erste bekannte, bei gewöhnlicher Temperatur feste, krystallisirte Cumaronhomologe. Aus 5 g des Ketons wurden 2,7 g ganz reines Cumaron vom Siedep. 249—250° erhalten, dessen durchdringender Geruch an Campher und Pfefferminze erinnert. Bei Zimmertemperatur bleibt es lange überschmolzen, erstarrt aber beim Abkühlen langsam zu grossen, durchsichtigen, sehr harten Krystallen, rechteckigen Tafeln, die bei 40,5° schmelzen.

0,1578 g gaben 0,4737 CO₂ und 0,1083 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ H ₁₂ O	
C	82,50	81,87
H	7,50	7,62

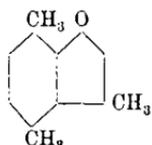
Das Pikrat bildet derbe, rothe Nadeln vom Schmelzpunkt 84—85°.

0,1723 g gaben 14,5 ccm Stickgas bei 9° und 766 mm Druck.

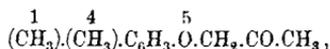
	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₇ H ₁₅ O ₆ N ₃	
N	10,79	10,21

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das 2,4,5-Trimethylcumaron mit goldgelber Farbe klar auf, die beim Erwärmen über ein prachtvolles Kirschroth in ein tiefes Blauviolett übergeht.

⁸³⁾ Analysen etc., siehe meine Habilitationsschrift, Rostock 1897.

2,3,6-Trimethylcumaron⁸⁴⁾,

Das zur Gewinnung dieses Homologen nöthige p-Xylenacetol,



siedet bei 261° und giebt ein bei 182° schmelzendes Semicarbazon und ein Oxim vom Schmelzp. 132°. Das Cumaron bildet einen farblos-krystallinischen Körper von intensivem Geruch, der bei 55° schmilzt, bei 243° (corrigirt) siedet und mit concentrirter Schwefelsäure prachtvolle Farbenübergänge zeigt von Weingelb über Dunkelroth in tiefdunkles Veilchenblau.

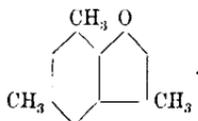
0,1562 g gaben 0,4772 CO₂ und 0,1110 H₂O.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₂ O	Gefunden
C	82,50	82,77
H	7,50	7,82

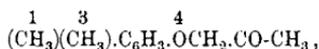
Das Pikrat bildet rothgelbe Nadeln vom Schmelzp. 98°.

0,0784 g gaben 7,8 ccm Stickgas bei 18° und 745 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₅ O ₃ N ₃	Gefunden
N	10,79	11,24

2,4,6-Trimethylcumaron⁸⁵⁾,

Das asymmetrische m-Xylenacetol,



ein bei 14° erstarrendes und bei 263° siedendes, angenehm riechendes Oel, giebt ein in glänzenden Nadelchen krystalli-

⁸⁴⁾ Darsteller Herr Gross.

⁸⁵⁾ Darsteller Herr Gross.

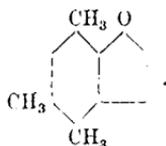
sirendes Oxim vom Schmelzp. 133° und ein feinnadeliges Semicarbazon vom Schmelzp. 145° . Das mit concentrirter Schwefelsäure gewonnene Cumaron (aus 9 g Keton 3,45 g Cumaron) siedet bei 232° (corrigirt) und erstarrt noch nicht bei -16° . Spec. Gew. = 1,007 bei 16° .

0,0716 g gaben 0,2165 CO_2 und 0,049 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$	
C	82,50	82,42
H	7,50	7,58

Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure tritt eine bordeauxrothe Farbe auf. Das Pikrat bildet leicht zersetzliche, rothgelbe Nadeln vom Schmelzp. 66° .

*3,4,6-Trimethylcumaron*⁸⁶⁾,



Dieses zuerst von Schmidt⁸⁶⁾ aus Pseudocumenoxylacetal gewonnene Cumaron erstarrt nicht, wie früher angegeben⁸⁷⁾, in der Kältemischung; vielmehr rührte, wie Herr von Finckh feststellte, diese Eigenschaft von etwas beigemengtem, regenerirtem Pseudocumenol her, das bei der ersten Darstellung wegen des gleichen Siedepunktes ($234-235^{\circ}$) entgangen war. Es lässt sich in bequemer Weise aus dem Acetal durch schmelzende Oxalsäure in einer Ausbeute von 26,8 pC. gewinnen, wie auch aus dem daneben in ziemlich erheblicher Menge entstehenden trimolekularen, krystallisirten Polymeren (siehe unten). Der Siedepunkt liegt bei 236° .

0,1210 g gaben 0,3645 CO_2 und 0,0855 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$	
C	82,50	82,15
H	7,50	7,85

⁸⁶⁾ Darsteller Dr. H. Schmidt und Dr. v. Finckh.

⁸⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1710.

Spec. Gew. = 1,0205 bei 21°.

Brechungsindex = 1,5470 bei 21°.

	Berechnet	Gefunden
Molekularrefraction	50,61	49,73

Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich zuerst schwach roth, dann dunkel violettblau. Das Pikrat bildet prächtige, orangefarbene Nadeln vom Schmelzp. 105°.

0,1847 g gaben 17,5 ccm Stickgas bei 26° und 762,5 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{15}O_3N_3$	
N	10,79	10,50

Trimolekulares 3,4,6-Trimethylcumaron ⁸⁸⁾.

Wenn man das bei der Condensation von Pseudocumenoxylicetal mittelst Chlorzink und Eisessig sich bildende braune, sehr bald spröde und hart werdende Harz zerkleinert und wiederholt mit kleinen Mengen kalten Alkohols auszieht, so geht eine dunkelbraun gefärbte, harzige Substanz in Lösung, während ein fast weisses Pulver zurückbleibt, das in viel siedendem Alkohol sich löst und dann beim Erkalten daraus wieder ausfällt. Dieser Körper giebt beim Umkrystallisiren aus heissem Eisessig schöne, feine, weisse Nadeln, die federartig leicht sind und bei 168° schmelzen. Bei der Analyse wurden die für Trimethylcumaron stimmenden Zahlen gefunden.

0,1740 g gaben 0,5249 CO₂ und 0,1228 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{11}H_{12}O$	
C	82,50	82,24
H	7,50	7,82

Molekulargewichtsbestimmung:

Angewandtes Bromoform	=	54,327 g
Gefrierpunkt	=	1,617°
I. Angewandte Substanz	=	0,2344 g
Gefrierpunkt der Lösung im Mittel	=	1,495°
Depression	=	0,122°

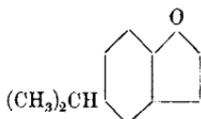
⁸⁸⁾ Darsteller Herr Dr. v. Finckh.

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₁₁ H ₁₂ O) ₃	
Molgew.	480	507
II. Angewandte Substanz		= 0,2230 g
Gefrierpunkt der Lösung		= 1,359°
Depression		= 0,136°
	Berechnet für	Gefunden
	(C ₁₁ H ₁₂ O) ₃	
Molgew.	480	434

Das Mittel beider Bestimmungen ist 470, das Molekül ist also wahrscheinlich das dreifache. Dies krystallisirte Polymere entsteht übrigens auch bei anderen Condensationsmethoden, z. B. mit Oxalsäure, aber niemals in sehr grosser Menge. Am besten erhält man es noch, wenn man auf das Acetal concentrirte Schwefelsäure bei sehr niederer Temperatur einwirken lässt und den entstandenen Körper von dem daneben gebildeten, hier sehr hellen Harz auf die angegebene Weise trennt. Uebrigens entsteht dies Polymere *nicht* aus dem fertigen monomolekularen Trimethylcumaron. Destillirt man es trocken, so erhält man aus je 10 g 1,5 g reines Monomeres, neben 2,5 g Pseudocumenol zurück. Das erwähnte, nebenher entstandene Harz enthält, wie aus der trocknen Destillation sich ergab, gleichfalls noch ein Polymeres und zwar wahrscheinlich das Metacumaron, wenn auch dessen völlige Reindarstellung nicht gelang.

	Berechnet	Gefunden
Molgew.	960	874

4-Isopropylcumaron⁸⁹⁾,



Paraisopropylphenoxyacetal, in bekannter Weise dargestellt, bildet ein schwach aromatisch riechendes Oel vom Siedep. 287° bis 288° (uncorrigirt), und giebt beim Behandeln mit sehr verdünnter Schwefelsäure ein ölig bleibendes Aldehydhydrat von

⁸⁹⁾ v. Finckh, Dissert., Rostock 1899.

intensivem Geruch, dessen allein deutlich charakterisirte Abkömmlinge das Semicarbazon und Thiosemicarbazon sind. Ersteres bildet blättrige Krystalle vom Schmelzp. 127—128°, letzteres farblose Nadeln vom Schmelzp. 95°.

0,1013 g gaben 15,7 ccm Stickgas bei 19° und 765 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_{17}O_2N_3$	
N	17,87	17,93

0,1371 g gaben 0,1259 BaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{17}OSN_3$	
S	12,74	12,63

Die Darstellung des Cumarons aus dem Acetal erfolgt am besten so, dass man dies ganz mit concentrirter Schwefelsäure polymerisirt und das Polymere trocken destillirt. Aus je 8 g davon erhält man 1 g Isopropylcumaron, dessen Siedepunkt bei 235° liegt. Das specifische Gewicht beträgt bei 19,4° 1,055, der Brechungsindex ist bei derselben Temperatur 1,5499. Gefundene Molekularrefraction = 48,41, berechnet 48,25.

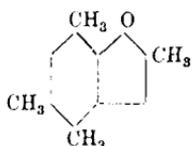
0,1137 g gaben 0,3429 CO₂ und 0,0780 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{11}H_{12}O$	
C	82,50	82,24
H	7,50	7,61

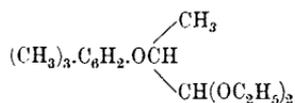
Ein Pikrat darzustellen gelang *nicht*. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine bordeauxrothe bis violette Farbe. Von Polymeren wurde die Metaverbindung erhalten, doch anscheinend in nicht ganz reinem Zustande.

V. Cumarone, C₁₂H₁₄O.

1,3,4,6-Tetramethylcumaron,



Das zur Gewinnung dieses Cumarons von Herrn Kiesel dargestellte Pseudocumenoxylpropionacetal,



das aus 70 g α -Brompropionacetal, 45,3 g Pseudocumenol und 7,7 g Natrium, in 200 cem Alkohol gelöst, durch 30 stündiges Erhitzen auf 210° erhalten wurde, bildet ein schwach aromatisch riechendes Oel vom Siedep. 159—160° bei 16 mm Druck.

0,1676 g gaben 0,4753 CO₂ und 0,1499 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₀ H ₂₀ O ₃	
C	77,86	77,36
H	9,92	10,01

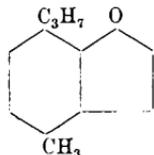
Das Acetal gab, nach der Chlorzinkmethode der Cumaroncondensation unterworfen, das Tetramethylcumaron in einer Ausbeute von 14 pC. Dies bildet eine stark aromatisch riechende, halb feste Masse vom Siedep. 241—242°, die bei 18° erstarrt.

0,1945 g gaben 0,5869 CO₂ und 0,1449 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₂ H ₁₄ O	
C	82,76	82,31
H	8,05	8,34

Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich erst gelb, dann beim Erwärmen rothbraun und schliesslich violettbraun.

*3,6-Methylisopropylcumaron*⁹⁰⁾,



Dargestellt aus dem bei 280—281° siedenden Thymoxyacetal durch Condensation mittelst Chlorzink-Eisessig. Bildet ein farbloses Oel von anhaftendem, entfernt an Thymol erinnerndem Geruch. Siedep. 241—242°. Specificisches Ge-

⁹⁰⁾ Herr Gross.

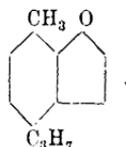
wicht bei $16^{\circ} = 1,0145$, Brechungsindex bei $16^{\circ} = 1,5363$.
Berechnet Molekularrefraction = 52,82, gefunden 53,51.

0,2290 g gaben 0,6930 CO_2 und 0,1765 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$	Gefunden
C	82,76	82,56
H	8,05	8,55

Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich das Cumaron erst gelblich, dann schmutzig rosa. Es gelang nicht, ein Pikrat zu erhalten.

3,6-Isopropylmethylcumaron,



Carvacrolyacetal bildet ein farbloses Oel, von dem wohlcharakterisirte Derivate nur schwer zu erhalten sind. Das Semicarbazon des Carvacrolyacetaldehyds,



schmilzt bei 253° . Das leicht zu erhaltende Cumaron ist ein stark aromatisch riechendes Oel, dass bei $233\text{--}240^{\circ}$ siedet, dessen specifisches Gewicht bei $17^{\circ} = 1,0166$ und dessen Brechungsindex bei $17^{\circ} = 1,5294$ ist.

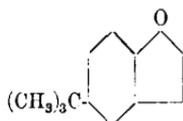
	Berechnet	Gefunden
Molekularrefraction	52,82	52,82

Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich beim Erwärmen rothbraun.

0,1832 g gaben 0,5548 CO_2 und 0,1414 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	82,76	82,50
H	8,05	8,54

Ein Pikrat war nicht im reinen Zustande zu gewinnen.

*4-Tertiärbutylcumaron*⁹¹⁾,

Dies Cumaron konnte Herr v. Finckh nur in sehr geringer Menge aus dem Butylphenoxylacetal gewinnen und zwar dadurch, dass er dies durch stark gekühlte concentrirte Schwefelsäure condensirte und das erhaltene Polymere der trocknen Destillation unterwarf, wobei neben ziemlich viel *zurückgebildetem Butylphenol* ein dickliches Oel überging, das durch Behandeln mit Natronlauge und Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt wurde. Das t-Butylcumaron stellt ein Oel von intensivem, an gewisse Birnensorten, aber auch zugleich an Petroleum erinnerndem Geruch dar, das bei etwa 238—241° siedet und beim Abkühlen nicht erstarrt. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht beim Erwärmen eine weinrothe Färbung; ein Pikrat war nicht darzustellen.

0,1216 g gaben 0,3660 CO₂ und 0,0921 H₂O.

	Berechnet für C ₁₂ H ₁₄ O	Gefunden
C	82,76	82,31
H	8,05	8,42

VI. Cumarone, C₁₂H₈O.⁹²⁾*β-Naphto-α-furan,*

Die Gewinnung dieses Cumarons erfolgt in der gleichen Weise, wie es für die Benzofurane angegeben ist, aus dem bereits⁹³⁾ beschriebenen *β-Naphtoxylacetaldehyd* oder besser

⁹¹⁾ v. Finckh.

⁹²⁾ Gemeinsam mit A. Gieseke, siehe d. Dissert., Rostock 1897.

⁹³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1701.

direct aus dem Acetal. Durch Destillation mit Wasserdampf wird es von dem nicht flüchtigen Aldehyd geschieden und in glänzenden, silberweissen, nach Erdbeeren riechenden Nadeln erhalten vom scharfen Schmelzp. 60—61°. Der Siedepunkt liegt bei 284—286° (uncorrigirt).

0,1607 g gaben 0,5053 CO₂ und 0,0730 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₂ H ₈ O	
C	85,71	85,75
H	4,76	5,04

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich allmählich mit gelbgrüner bis grüner Farbe, die beim Erhitzen schwach violett, dann dunkelgrün und schliesslich schmutzig blaugrün wird, dabei tritt eine starke braunviolette Fluorescenz auf. Das aus Alkohol in rothen Nadeln auskrystallisirende Pikrat zeigt den Schmelzp. 141°.

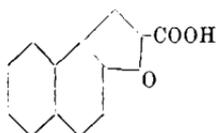
0,0730 g gaben 6,8 ccm Stickgas bei 17° und 747 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₈ H ₁₁ O ₈ N ₃	
N	11,02	10,62

Dass diesem Furan die oben gegebene Constitution zukommt, wurde durch seine Synthese aus dem β -Naphthalaldehyd von Kauffmann⁹⁴⁾ nach der Methode von Fittig-Ebert festgestellt. Das aus diesem gewonnene bereits bekannte Naphtocumarin⁹⁵⁾ wurde durch Brom in das Dibromid übergeführt, und dies direct nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol allmählich in überschüssige, heisse, alkoholische Kalilauge eingetragen. Das Reactionsproduct wurde dann in bekannter Weise abgeschieden und die weiss ausfallende Naphtofurancarbonsäure durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Diese Säure

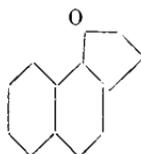
⁹⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 805.

⁹⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 686.



die β -Naphtho- α -furan-8-carbonsäure, bildet weisse Krystalle vom Schmelzp. 191—192° und ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwer in Wasser. Verreibt man sie innig mit Natronkalk und destillirt das Gemisch aus einem knieförmig gebogenen Glasrohre über freier Flamme, so destillirt ein Oel über, das beim Erkalten erstarrt und durch Wasserdampfdestillation gereinigt werden kann. Es zeigt dann den gleichen Schmelzpunkt wie das aus β -Naphtoxylacetal erhaltene Furan, nämlich 60—61°. Uebrigens entsteht die Verbindung auch aus dem bei der Condensation sich bildenden harzigen Polymeren durch trockne Destillation.

α -Naphtofuran,



Dies Furanderivat entsteht in gleicher Weise wie das Isomere aus α -Naphtoxylacetal, ist aber von diesem schon deutlich dadurch unterschieden, dass es bei gewöhnlicher Temperatur ölig ist. Die gegentheilige Angabe von Hesse⁹⁶⁾ ist von diesem Autor später⁹⁷⁾ berichtigt worden und beruhte auf einer Verwechslung. Das nach der Chlorzinkmethode gewonnene und mit Wasserdämpfen überdestillirte α -Naphtofuran bildet ein schwach gelbes, stark lichtbrechendes Oel, das den Siedepunkt 282—284° bei 755 mm Druck (uncorrigirt) zeigt und das spec. Gew. 1,1504 bei 14° besitzt. Der Brechungsindex ist 1,634 bei 16°. Bei starker Abkühlung erstarrt die Verbindung,

⁹⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1438.

⁹⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 601 Anm.

wird aber leicht bei gewöhnlicher Temperatur wieder flüssig. Der Schmelzpunkt liegt ungefähr bei -7° .

0,1898 g gaben 0,5951 CO_2 und 0,0849 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}$	
C	85,71	85,51
H	4,76	4,96

Das α -Naphtofuran besitzt einen schwachen, cumaronartigen Geruch und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe, die beim Erhitzen schmutzig blaugrün und dann blaulila wird, wobei eine Fluorescenz von der Farbe des amorphen Phosphors auftritt. Mit Pikrinsäure entsteht ein Pikrat, das schöne, gelbrothe Nadeln bildet und bei 113° ⁹⁸⁾ schmilzt.

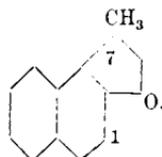
0,0353 g gaben 3,2 ccm Stickgas bei 12° und 765 mm Druck

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$	
N	11,02	10,83

Ueber die Einwirkung von Brom auf die Naphtofurane siehe weiter unten.

VII. Cumarone, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$.⁹⁹⁾

7-Methyl- β -naphto- α -furan,



Das zur Gewinnung dieses Furans nöthige β -Naphacetol wurde genau wie das Phenacetol gewonnen, also indem man Chloraceton auf β -Naphtolnatrium, das in überschüssigem β -Naphtol gelöst war, einwirken liess. Es ist mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig, wird aber so sehr rein erhalten und bildet

⁹⁸⁾ Hesse giebt in seiner Dissert. 122—123^o an, hat aber wohl Pikrinsäure unter Händen gehabt, zumal da er eine Analyse nicht anführt.

⁹⁹⁾ Herr Schreckenberger, Dissert., Rostock 1897.

grosse, silberglänzende Blätter vom Schmelzpt. 78°. Leider ist die Ausbeute sehr mangelhaft.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{12}O_3$	
C	78,00	77,91
H	6,00	6,18

Das Oxim dieses Ketons bildet Blättchen vom Schmelzpunkt 123°, das verhältnissmässig beständige Phenylhydrazon ebensolche vom Schmelzpt. 154°. Das mikrokrystallinische Semicarbazon schmilzt erst bei 203°.

Concentrirte Schwefelsäure führt das β -Naphtacetol mit grösster Leichtigkeit in das Cumaron über, das durch Wasserdampfdestillation leicht abgetrieben werden kann und in fast quantitativer Ausbeute erhalten wird. Aus Alkohol krystallisirt, bildet es blendendweisse, federförmige Blättchen, von eigenartigem, schwachem, naphtalinähnlichem Geruch, die bei 59° schmelzen, wie auch Hantzsch¹⁰⁰⁾ angiebt, nach dessen Mittheilungen es sich auch an der Luft bräunen soll. Ein vor drei Jahren angefertigtes Präparat in meinem Besitz hat sich bisher unverändert gehalten. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht zuerst eine grünblaue, dann tiefblaue Färbung mit dunkelrother Fluorescenz. Auf Zusatz von Wasser verschwindet letztere und die Farbe wird grün.

0,1985 g gaben 0,6229 CO₂ und 0,0984 H₂O.

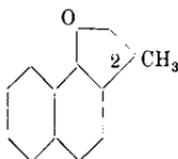
	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{10}O$	
C	85,71	85,58
H	5,49	5,51

Das Pikrat schmilzt bei 156°.

0,0480 g gaben 4,5 ccm Stickgas bei 27° und 736 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{19}H_{12}O_8.N_3$	
N	10,05	10,01

¹⁰⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1305.

2-Methyl- α -naphthofuran,

Dieser bereits von Hantzsch¹⁰⁰⁾ erhaltene Körper lässt sich auch aus dem α -Naphthacetol gewinnen. Dies Keton entsteht in ziemlich guter Ausbeute aus überschüssigem Chloraceton und α -Naphtholnatrium und bildet ein bei 205—208° und 14 mm Druck siedendes Oel, das in der Kälte nicht erstarrt und dessen Semicarbazon bei 103° schmilzt. Bei der Condensation mit concentrirter Schwefelsäure geht es in das methyilirte α -Naphthofuran über, das trotz starken Abkühlens nur ölig erhalten wurde, während es nach Hantzsch¹⁰¹⁾ dabei allmählich erstarren soll.

0,2131 g gaben 0,6679 CO₂ und 0,1076 H₂O.

	Berechnet für C ₁₃ H ₁₀ O	Gefunden
C	85,71	85,48
H	5,49	5,61

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich erst grün, später roth bis purpurviolett, mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Der Siedepunkt lag bei 296—299°.

VIII. Substitutionsproducte des Cumarons.

A. Einwirkung von Halogenen auf Cumaron und Synthesen halogenirter Cumarone.

(Gemeinsam mit Dr. O. Richter und K. P. Grälerl.)

Die Einwirkung von Chlor, Brom und Jod auf Cumaron ist schon vor Jahren Gegenstand der Untersuchung von Seiten Krämers und Spilkers¹⁰²⁾ gewesen, nachdem Fittig und Ebert¹⁰³⁾ schon das Additionsproduct von zwei Atomen Brom

¹⁰¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1304.

¹⁰²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 78.

¹⁰³⁾ Diese Annalen **216**, 169 und **226**, 354. Ueber die Einwirkung von Brom auf Cumaron wird später berichtet werden.

an Cumaron beschrieben hatten. Die Stellung des Bromatoms in dem durch Abspaltung von HBr aus dem eben genannten Dibromid erhältlichen Monobromcumaron war noch nicht ermittelt und bei den in dieser Richtung unternommenen Versuchen mit Monobrom- und Monochlorcumaron machte sich eine Erneuerung der älteren Untersuchungen nothwendig. Dass das Halogenatom in den Monobromiden ausserordentlich fest gebunden sei, war schon seit langer Zeit bekannt; auch uns ist es damals nicht gelungen, es zu ersetzen. Die Versuche wurden unternommen, um durch Vergleich der Schmelzpunkte der Pikrate der etwa gebildeten Methylcumarone auf die Stellung des Halogenatoms schliessen zu können. Es zeigte sich aber bald, dass weder Natrium und Jodalkyl, noch auch Zinkmethyl, selbst unter Druck bei 180°, die gewünschte Umsetzung erreichen liessen.

Bei der weiteren Einwirkung von Halogen auf die Monohalogenide wurden nun zunächst folgende Verbindungen gewonnen.

1,2-Dibromcumaron und 1,2-, 4(?)-Tribromcumaron.

Lässt man auf eine Schwefelkohlenstofflösung von Monobromcumaron zwei Atome Brom einwirken, so findet sofort unter Erwärmung spontane Bromwasserstoffabgabe statt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein Oel, das beim Destilliren noch weiter HBr verliert und dann bei 269—270° siedet. Bei starkem Abkühlen erstarrt es und zeigt dann den Schmelzpt. 27°. Die Analyse ergab Werthe für das erwartete 1,2-Dibromcumaron:

0,1478 g gaben 0,2021 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_4OBr_2$	
Br	57,97	58,18

Lässt man auf dieses Dibromcumaron in Aether ein Mol. Brom, oder auf das Monobromcumaron einen grossen Ueberschuss von Brom in Schwefelkohlenstoff einwirken, so erhält

man immer dasselbe Product, nämlich einen in kleinen, weissen Nadeln krystallisirenden Körper vom Schmelzpt. 85° , der beim Umkrystallisiren aus Alkohol lange, weisse, seidenglänzende Nadeln bildet und ohne Zersetzung bei $315\text{--}320^{\circ}$ siedet. Dieses Tribromcumaron enthält ein Bromatom im aromatischen Kern, vielleicht in der Stellung 4.

0,3926 g gaben 0,6242 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_3OBr_3$	
Br	67,60	67,49

Weder Di- noch Tribromcumaron reagirten mit Silberoxyd, weder unter gewöhnlichen Verhältnissen, noch im Rohre bei 150° . Concentrirte Salpetersäure giebt mit dem Dibromid leicht einen Nitrokörper, der aus Alkohol in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpt. 188° krystallisirt.

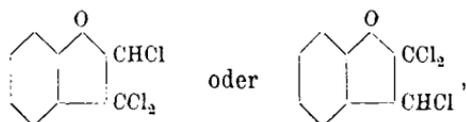
0,1045 g gaben 3,8 ccm Stickgas bei 13° und 755 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_3O_3NBr_2$	
N	4,36	4,27

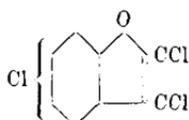
Daneben wurde Pikrinsäure erhalten, was für die Stellung des dritten Bromatoms in Stellung 4 oder 6 zu sprechen scheint.

1,2-Trichlorhydrocumaron (1,2,4-Trichlorcumaron?),
1,2-Dichlorcumaron, Tetrachlorcumaron.

Lässt man auf eine ätherische Lösung von Monochlorcumaron, wie es direct nach Krämer und Spilker erhalten wird, einen Chlorstrom einwirken, bis freies Chlor nachgewiesen werden kann, so bildet sich unter bestimmten, noch genauer zu präcisirenden Bedingungen ein recht beständiger Körper, der nicht wie die entsprechende Bromverbindung sofort Halogenwasserstoff abspaltet, sondern sogar ohne erhebliche Zersetzung bei $258\text{--}260^{\circ}$ destillirbar ist. Es erstarrt sofort in der Vorlage zu einer Krystallmasse, die aus Alkohol in schönen, langen, weissen Nadeln auskrystallisirt vom Schmelzpt. 78° . Für die Verbindung kommen folgende Formeln eines Additionsproductes



wahrscheinlicher aber eines Substitutionsproductes



in Betracht.

0,1550 g gaben 0,3010 AgCl.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_8H_5OCl_3$ oder $C_8H_3OCl_3$		
Cl	47,65	48,08	47,87

Andererseits spaltet das Product, das man durch Addition von zwei At. Chlor an Monochlorcumaron gewinnt, beim Destilliren Salzsäure ab und man erhält so das bei 226—227° siedende *1,2-Dichlorcumaron*, das beim Abkühlen leicht erstarrt und aus Alkohol in weissen Blättchen vom Schmelzpt. 25—26° krystallisirt.

0,1436 g gaben 0,2196 AgCl.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_8H_4OCl_2$		
Cl	37,63		37,8

Ausserdem wurden noch ein Dichlorcumaron und daraus durch weiteres Chloriren ein Tetrachlorcumaron erhalten, deren Constitution noch unsicher ist. Ersteres schmilzt bei 42—43°, letzteres bei 131°. Die Bedingungen, unter denen diese Verbindungen entstehen, sind noch nicht genau erforscht.

0,1363 g gaben 0,2063 AgCl.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_8H_4OCl_2$		
Cl	37,63		37,44

0,1502 g gaben 0,3325 AgCl.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_8H_4OCl_4$ oder $C_8H_2OCl_4$		
Cl	55,03	55,47	54,72

Bei der wiederholten Darstellung des Monochlorcumarons, das für die unten beschriebene Aufspaltung des Furankerns

verwendet wurde, nach den Angaben von Krämer und Spilker, fiel die ausserordentlich leichte Abspaltung von Salzsäure auf, die das Dichloradditionsproduct schon unter gewöhnlichen Verhältnissen erlitt und die nach den Angaben dieser Autoren¹⁰⁴⁾ nicht zu erwarten war, da das Dichlorid unter nur geringer Zersetzung bei 245—248° sieden soll. Diese Beobachtungen müssen auf einem Irrthum beruhen, denn das Dichloradditionsproduct lässt sich überhaupt nicht als solches destilliren, vielmehr spaltet es schon wenig oberhalb des Siedepunktes des Cumarons so grosse Mengen von Salzsäure ab, dass bei dem angegebenen Siedepunkte unmöglich ein einheitlicher Körper übergehen kann. Bei den zahlreich (zwölfmal) wiederholten Versuchen¹⁰⁵⁾ hat sich *nie* der angegebene Siedepunkt auch nur annähernd erreichen lassen, ja man kann, wenn man die Destillation nur öfter wiederholt, ganz leicht zu reinem Monochlorcumaron kommen, ohne alkoholisches Kali anwenden zu müssen. Auch den Siedepunkt des Monochlorcumarons, den Krämer und Spilker zu 215—217° angaben, haben wir niemals erhalten können, vielmehr siedet das reine Monochlorcumaron bei etwa 199—202°, das auch in einer Kältemischung *niemals* zu Krystallen erstarrt. Die gegentheiligen Angaben von Krämer und Spilker können nur auf einer Täuschung beruhen und haben offenbar ihren Grund in der Verwechslung mit einem höher chlorirten Producte, das auch von Grälert und mir erhalten wurde und bei 72° schmolz (Krämer, Schmelzp. 74—75°). Der Verdacht lag nahe, dass das durch blosses Destilliren erhaltene Monochlorcumaron verschieden sein könne von dem mittelst alkoholischen Kalis aus dem Dichlorid gewonnenen, aber *wiederholte* Versuche zeigten, dass auch auf diese Weise dargestelltes Monochlorid den gleichen Siedepunkt circa 199—202° hatte. Erwähnt möge gleich hier sein, dass weder mit alkoholischem Kali, noch durch blosses Destil-

¹⁰⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 80.

¹⁰⁵⁾ Mit Herrn K. P. Grälert.

liren jemals ein einheitlicher Körper erhalten wird, denn das „Monochlorid“ besteht, wie bereits im theoretischen Theile auseinandergesetzt, aus einem nicht trennbaren Gemisch von 1- und 2-Chlorcumaron, wie das ja auch von vornherein zu erwarten war. Auch ist es kaum möglich, ein von Cumaron oder Inden *völlig* freies Präparat zu erhalten, denn wenn man selbst bei -15° bis -20° chlorirt, so bleiben Spuren von Cumaron oder Inden unangegriffen, während immer ein Theil höher chlorirt wird. Chlorirt man bei $+5$ bis 10° , so wird fast die Hälfte des Cumarons zurückgewonnen und natürlich entsprechend mehr chlorreichere Producte erhalten, die aber durch genügend weit getriebene Fractionirung sich ziemlich gut entfernen lassen. Verwendet man als Verdünnungsmittel Aether, so sind selbst bei sehr niederer Temperatur drei Atome Chlor auf ein Mol. Cumaron zu verwenden, um eine möglichst vollständige Umsetzung zu erzielen: dass etwas Aether mitchlorirt wird, ist nicht zu vermeiden. Zweckmässiger ist es daher, in die Lösung in Schwefelkohlenstoff Chlor bei niederer Temperatur so lange einzuleiten, bis es unabsorbirt entweicht und die Lösung ständig durch eine Turbine in Bewegung zu halten. Folgende aus der grossen Zahl der angestellten Chlorirungen herausgegriffenen Versuche mögen ein Bild von dem ganzen Vorgange geben, aus denen zugleich hervorgeht, dass es rationeller ist, das Monochlorid durch blosses häufigeres Destilliren des Dichloradditionsproductes zu gewinnen, als mittelst alkoholischer Kalilauge.

5. *Versuch*: 100 g Cumaron wurden in 300 g Schwefelkohlenstoff gelöst, und in die bis auf -7° abgekühlte Lösung Chlor eingeleitet, das entwickelt war aus circa 200 g Kochsalz, mit 250 g Braunstein und etwas Wasser zu dünnem Brei angerührt, unter langsamem Zufliessen von 600 g concentrirter Schwefelsäure. Nach einiger Zeit entwickelte sich Salzsäure, und sowie sich unabsorbirtes Chlor zeigte, wurde der Versuch unterbrochen. Die trotzdem stark gelb gefärbte Flüssigkeit wurde mit wenig Bisulfitlösung geschüttelt, abgehoben, über CaCl_2

getrocknet und im Wasserbade vom Schwefelkohlenstoff möglichst befreit. Die eine Hälfte A wurde mit alkoholischer Kalilauge behandelt, die andere B der Destillation für sich unterworfen.

A wurde mit 80 g KOH, gelöst in 500 g Alkohol, $3\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflusskühler gekocht; es trat heftige Reaction ein unter Bräunung und Abscheidung von KCl. Das bei der Destillation mit Wasserdämpfen erhaltene Oel, 39 g, erstarrte nicht, obwohl es einen Tag lang in Eis stand. Bei der ersten Destillirung ging die Hauptmenge von 201—210° über (29,7 g), bei der vierten stellten sich die Zahlen folgendermassen:

- 1) 198—205° = 24,7 g
- 2) 205—215° = 6,3 g
- 3) 215—230° = 3 g

Die Fraction 1) enthielt ziemlich reines Monochlorcumaron.

B gab beim Destilliren zunächst noch etwas Schwefelkohlenstoff ab, dann wurde von 188° an fractionirt.

- | | | | |
|----|-------------------|---|---------|
| I. | 188—210° = 23,5 g | } | 57,5 g. |
| | 210—220° = 21,8 g | | |
| | 220—230° = 12,2 g | | |

Hierbei trat sehr starke Salzsäureentwicklung auf.

- | | | | |
|------|-------------------|---|---------|
| II. | 198—210° = 30 g | } | 56 g. |
| | 210—220° = 18,4 g | | |
| | 220—240° = 7,6 g | | |
| III. | 197—205° = 22,7 g | } | 48,4 g. |
| | 205—210° = 13,4 g | | |
| | 210—220° = 12,3 g | | |
| | 220—230° = 3,1 g | | |

Der Rest wurde verworfen.

- | | | | |
|-----|-----------------------|---|---------|
| IV. | 193—205° = 28,7 g | } | 52,8 g. |
| | 205—210° = 8,3 g | | |
| | 210—220° = 9,1 g | | |
| | 220—230° = 2 g | | |
| | 230° u. höher = 4,7 g | | |

V.	195—205°	==	31,1 g	}	40,1 g	}	50,1 g.
	205—210°	==	9 g				
	210—220°	==	5 g				
	220—235°	==	3,2 g				
	235—240°	==	1,8 g				
VI.	195—205°	==	36,7 g	}	42,3 g	}	49,6 g.
	205—210°	==	5,6 g				
	210—220°	==	4,3 g				
	220—235°	==	1 g				
	235° u. höher	==	2 g				
VII.	195—205°	==	39 g	}	42,4 g	}	47,8 g.
	205—210°	==	3,4 g				
	210—220°	==	3 g				
	220—235°	==	2,4 g				
VIII.	195—205°	==	40 g	}	47,1 g.	}	
	205—210°	==	2,4 g				
	210—220°	==	2,3 g				
	220—235°	==	2,4 g				

Die Fraction 195—205° liess sich nicht gut ohne erheblichen Zeit- und Materialverlust auf engere Grenzen bringen und wurde bei den späteren Versuchen immer direct als Chlorcumaron verwendet. Analysen wurden von besonders und mit Sorgfalt herausfractionirten Antheilen vom Siedep. 199—202° ausgeführt, doch ergab sich auch hier immer noch eine geringe Beimengung von Cumaron.

0,2371 g (Siedep. 199—202°) gaben 0,2139 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	C_8H_5OCl	
Cl	23,28	22,3

0,3086 g gaben 0,2830 AgCl.

	Gefunden
C	22,69

Die höchsten Fractionen von A (215—230°) und B (220° bis 235°) ergaben einen erheblich zu grossen Chlorgehalt.

A. 0,3194 g gaben 0,4317 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_4OCl_2$	
Cl	37,97	33,51

B. 0,2424 g gaben 0,3025 AgCl.

	Gefunden
Cl	30,88

Die Ausbeuten betragen bei der Gewinnung mittelst alkoholischen Kalis (A) 38,3 pC., bei der HCl-Abspaltung durch blosse Destillation (B) 62,1 pC. der theoretischen Ausbeute.

10. Versuch: 100 g Cumaron in 250 g Schwefelkohlenstoff wurden bei -15° mit überschüssigem Chlor behandelt, bis freies Chlor auftrat. Die Chlorirung dauerte acht Stunden.

I. Fractionirung:

Geringer Vorlauf,

185—195 ^o	=	6,8 g
195—205 ^o	=	37,1 g
205—210 ^o	=	64,8 g
210—218 ^o	=	7 g

Sehr starke HCl-Entwicklung, im Kolben blieb eine theerige Masse von etwa 10 g.

II. Fractionirung:

185—195 ^o	=	8,8 g	} 109,7 g.
195—205 ^o	=	40,2 g	
205—210 ^o	=	45,8 g	
210—220 ^o	=	14,9 g	
Rest	=	3 g	

Die V. und letzte Fractionirung ergab:

170—195 ^o	=	3,3 g
195—205 ^o	=	84,4 g
205—230 ^o	=	14,2 g

Nimmt man die Fraction 195—205^o als Monochlorcumaron, so beträgt hier die Ausbeute sogar 65,5 pC. der Theorie. Die Ausbeuten, die bei den Chlorirungen in Aetherlösung erhalten wurden, waren meist etwas schlechter. Das Chlorcumaron vom Siedep. 199—202^o besass ein spec. Gew. = 1,2400 bei 18^o, der Brechungsindex ist = 1,5735 bei 22^o.

	Berechnet	Gefunden
Molekularrefraction	40,55	39,44

Lässt man das Chlor nicht unter guter Kühlung einwirken, so tritt leicht ein Chloratom in den Benzolkern und man erhält dann ein aus den Fractionen über 230° leicht auskrystallisirendes Product, das aus 80 procentigem Alkohol in schönen, weissen Nadeln vom Schmelzp. 69—70° auskrystallisirt, aber noch nicht ganz rein ist. Nach dem Destilliren mit Wasserdämpfen schmilzt es bei 72° und gab bei der Analyse Zahlen, die auf ein Dichlorcumaron stimmen.

0,3076 g gaben 0,4679 AgCl.

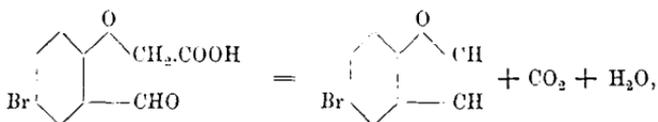
	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_4OCl_2$	
Cl	37,97	37,63

0,2127 g gaben 0,3210 AgCl.

	Gefunden
Cl	37,33

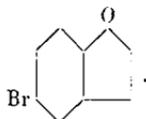
Dass der Körper nicht mit dem obigen 1,2-Dichlorcumaron identisch ist, geht auch aus seinen Umsetzungen mit alkoholischem Kali hervor (siehe unten); wahrscheinlich ist es das 1,4-Dichlorcumaron.

Nur im Benzolkern substituirte Halogencumarone können nach verschiedenen Methoden zugänglich sein; wider Erwarten liess sich p-Chlorphenoxyacetal gar nicht, die Orthoverbindung nur in Spuren zum 6-Chlorcumaron condensiren; dagegen war das p-Chlorphenacetol zum 2-Methyl-4-chlorcumaron condensirbar. Leicht erhält man ein im Benzolkern bromirtes oder chlorirtes Cumaron, wenn man sich der Rössing'schen Synthese bedient, allerdings mit einigen nothwendigen Modificationen. Vom Brom- oder Chlorsalicylaldehyd ausgehend stellt man sich zuerst die Brom- oder Chloraldehydphenoxyessigsäure dar und vermag dann diese direct durch Erhitzen mit etwas Natronlauge und Alkohol auf 180° in das entsprechende Halogencumaron überzuführen:



oder noch einfacher, indem man die zur Bildung jener Säure nothwendigen Componenten direct im Rohre mit überschüssigem Kalihydrat und Alkohol auf 170—180° erhitzt. Die intermediär gebildete Cumarilsäure, die Rössing nicht nach seiner Methode gewinnen konnte, kann unter bestimmt eingehaltenen Bedingungen auch nach diesem Verfahren erhalten werden.

4-Bromcumaron ¹⁰⁶⁾,



Erhitzt man je 10 g Bromsalicylaldehyd ¹⁰⁷⁾, 4,7 g Chlor-essigsäure und 6,8 g KOH, gelöst in 8 g H₂O und 14 g Alkohol 12 Stunden auf 180° und destillirt den Rohrinhalt mit Wasserdämpfen, so erhält man aus 30 g des Bromaldehyds 4,8 g Bromcumaron neben 7,5 g Bromaldehydphenoxyessigsäure und 11 g unveränderten Bromaldehyds. Verwendet man dagegen nur die berechnete Menge des Kalihydrates und erhitzt nur auf 140—150°, so erhält man 52 pC. des angewendeten Bromaldehyds an Bromaldehydphenoxyessigsäure. Aus dieser lassen sich mittelst Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nach der Rössing'schen Methode nur Spuren von Bromcumaron erhalten, dagegen entsteht in grosser Menge die Monobromcumaroxyessigsäure.

Die *Bromaldehydphenoxyessigsäure* bildet weisse Krystalle vom Schmelzp. 163—164° und sublimirt beim Erhitzen in prächtigen, atlasglänzenden Nadeln, unlöslich in kaltem, schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

0,2984 g gaben 0,4540 CO₂ und 0,0840 H₂O.

0,2130 g „ 0,1536 AgBr.

¹⁰⁶⁾ Herr Dr. Helbig, Dissert., Rostock 1899.

¹⁰⁷⁾ Piria, diese Annalen **30**, 171. Der mit Wasserdampf flüchtige Bromsalicylaldehyd liefert ein bei 126° schmelzendes Oxim und gelbes Phenylhydrazon vom Schmelzp. 145—146°.

	Berechnet für		Gefunden
$\text{Br.C}_6\text{H}_3$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{OCH}_2.\text{COOH} \\ \text{CHO} \end{array} \right.$	= $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4\text{Br}$	
C	41,69		41,49
H	2,70		3,12
Br	30,88		30,68

Die *Bromcumaroxyessigsäure* krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, gelblichen Nadeln vom Schmelzpt. 255° bis 256°.

0,2236 g gaben 0,3600 CO₂ und 0,0564 H₂O.

0,2142 g „ 0,1326 AgBr.

	Berechnet für		Gefunden
$\text{Br.C}_6\text{H}_3$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{OCH}_2.\text{COOH} \\ \text{CH}=\text{CH}.\text{COOH} \end{array} \right.$	= $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_5\text{Br}$	
C	43,85		43,91
H	2,99		2,80
Br	26,57		26,35

Das *4-Bromcumaron* bildet ein schwach gelbes, angenehm riechendes Oel, das constant bei 226° übergeht. Es hatte ein specifisches Gewicht von 1,593 bei 15°, Brechungsindex = 1,6084 bei 15°.

	Berechnet	Gefunden
Molekularrefraction	42,399	42,786

Concentrirte Schwefelsäure giebt *keine* besonders charakteristische Färbung mehr. In der Kältemischung erstarrt es und schmilzt dann wieder bei + 6—7°.

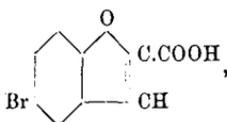
0,2142 g gaben 0,3820 CO₂ und 0,0453 H₂O.

0,2500 g „ 0,2369 AgBr.

	Berechnet für		Gefunden
	$\text{C}_8\text{H}_5\text{OBr}$		
C	48,73		48,64
H	2,53		2,35
Br	40,61		40,35

Wenn man Bromsalicylaldehyd und Chloressigsäure in den angegebenen Verhältnissen mit der berechneten Menge KOH (5,6 g), in 8 g H₂O und 14 g Alkohol gelöst, 12 Stunden

genau auf 198—200° erhitzt, so entsteht neben 1,1 g Bromcumaron und 0,22 g zurückgewonnenem Aldehyd 0,4 g Bromcumarilsäure, während das Fehlende in ein braunes Polymeres des Cumarons umgewandelt wird und die Aldehydosäure nicht mehr nachweisbar ist. Die Bromcumarilsäure,



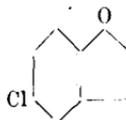
deren Bildung dadurch zu Stande kommt, dass man durch die hohe Temperatur die Umsetzung der Aldehydosäure möglichst vervollständigt und durch den Mangel an überschüssigem Kali die Abspaltung der Kohlensäure möglichst verhindert, bildet ein weisses, mikrokristallinisches Pulver vom Schmelzp. 253°, leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Aether, und sublimiert leicht in schönen Nadeln.

0,1290 g gaben 0,2122 CO₂ und 0,0345 H₂O.

	Berechnet für C ₉ H ₅ O ₃ Br	Gefunden
C	44,81	44,86
H	2,07	2,98

Brom wurde nur qualitativ nachgewiesen.

4-Chlorcumaron¹⁰⁸⁾,



Dies Cumaron entsteht wie die Bromverbindung, wenn man ein Mol. Chlorsalicylaldehyd¹⁰⁹⁾ und Chloressigsäure mit etwas mehr als zwei Mol. KOH im Rohre auf 160° erhitzt und den Robrinhalt mit Wasserdämpfen destilliert. Dabei geht neben

¹⁰⁸⁾ Nach Versuchen des Herrn Hans Bauer.

¹⁰⁹⁾ Piria, diese Annalen **30**, 169. — Der Chlorsalicylaldehyd bildet ein gelbliches Hydrazon vom Schmelzp. 150—152° und ein weisses, kristallinisches Oxim vom Schmelzp. 128°.

unverändertem Aldehyd das Chlorcumaron als Oel über, das nach dem Versetzen mit Alkali ausgeäthert wird. Es siedet bei 215—217° (Parachlorphenol 217°) und erstarrt nicht beim Abkühlen. Das spezifische Gewicht ist = 1,262 bei 16°, der Brechungsindex = 1,5778 bei 16°.

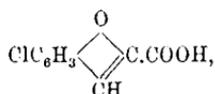
	Berechnet	Gefunden
Molekularrefraction	39,448	40,08
0,3290 g gaben	0,7561 CO ₂ und 0,1043 H ₂ O.	
0,2085 g „	0,1982 AgCl.	
	Berechnet für	Gefunden
	C ₈ H ₅ OCl	
C	62,95	62,67
H	3,27	3,52
Cl	23,27	23,51

Concentrirte Schwefelsäure polymerisirt das Cumaron ausserordentlich leicht und giebt beim Erhitzen *keine* charakteristische Färbung, es tritt auch hier nur Bräunung und Verkohlung ein.

Die nach obigem Verfahren nebenher gewonnene und bei der Wasserdampfdestillation im Kolben verbleibende *Chloraldehydphenoxyessigsäure* bildet aus heissem Wasser umkrystallisirt glänzende, weisse Krystalle vom Schmelzp. 169° bis 170°.

0,1540 g gaben	0,2824 CO ₂ und 0,0498 H ₂ O.	
0,1652 g „	0,1087 AgCl.	
	Berechnet für	Gefunden
	C ₉ H ₇ O ₄ Cl	
C	50,34	50,01
H	3,26	3,59
Cl	16,55	16,27

Unter denselben Bedingungen wie bei der entsprechenden Bromverbindung entsteht auch hier im Rohre bei 200° in kleiner Menge die 4,1-Chlorcumarilsäure,



die bei 258° schmilzt, und leicht in schönen, weissen Nadeln sublimirt. Sie ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform.

0,1900 g gaben 0,3805 CO₂ und 0,0450 H₂O.

0,1417 g „ 0,1036 AgCl.

	Berechnet für C ₉ H ₅ O ₃ Cl	Gefunden
C	54,96	54,61
H	2,54	2,63
Cl	18,06	18,08

6-Chlorcumaron.

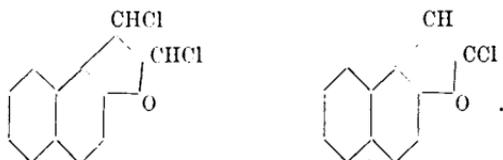
Diese Verbindung ist in kleiner Menge durch Condensation von *o*-Chlorphenoxyacetal¹¹⁰⁾ mittelst entwässerter Oxalsäure als Oel vom Siedep. 210—212° erhalten worden. Die Ausbeute ist nach diesem Verfahren sehr schlecht, Anwendung von Chlorzink führt gar nicht zum Ziele.

0,1458 g gaben 0,1362 AgCl.

	Berechnet für C ₈ H ₅ OCl	Gefunden
Cl	23,27	23,10

B. Einwirkung von Halogenen auf die Naphtofurane¹¹¹⁾.

7,8-Dichlor- β -naphtohydrofuran und 8-Chlor- β -naphtofuran,



Lässt man auf eine absolut ätherische Lösung von 10 g β -Naphto- α -furan 4,2 g Chlor, entwickelt aus 5,9 g K₂Cr₂O₇ und 27 g concentrirter HCl, derart einwirken, dass man das Gas unter starker Kühlung langsam hindurchsaugt, so erfüllt sich die Lösung mit einer baumwollähnlich verfilzten Krystallmasse, deren Schmelzp. bei 74° liegt, und die sich beim Trocknen an der Luft sehr bald unter Ausstossung von Salzsäuredämpfen zu einer schmierigen, grünen Masse zersetzt.

¹¹⁰⁾ Herr Bauer hat dies und die *p*-Verbindung genauer untersucht.

¹¹¹⁾ Mit Herrn Gräfenhan.

Dieses Dichloradditionsproduct, das Dichlor- β -napthohydrofuran, bildet sich fast quantitativ, die Ausbeute beträgt 91,5 pC.

0,2566 g gaben 0,2887 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_8OCl_2$	
Cl	29,6	27,9

Der zu geringe Chlorgehalt erklärt sich aus der grossen Zersetzlichkeit der Substanz. Erhitzt man das Product mit Pyridin oder mit alkoholischer Kalilauge einige Zeit am Rückflusskühler, so bildet sich das durch Wasserdampfdestillation leicht rein zu erhaltende Monochlornaphtofuran vom Schmelzp. 55^o, das aus Alkohol in schönen, weissen, glänzenden Blättchen krystallisirt.

0,2603 g gaben 0,1820 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_7OCl$	
Cl	17,5	17,29

In Aether löst sich der Körper sehr leicht und mit schöner blauer Fluorescenz. Beim Aufbewahren färben sich die Krystalle allmählich grün. Ausbeute 63,3 pC. Wie aus der unten beschriebenen Umsetzung des Chlorides mit alkoholischem Kali unter Druck hervorgeht, besteht auch dies Product wahrscheinlich aus einem untrennbaren Gemisch des 7- und 8-Chlorsubstitutionsproductes, mindestens zur Hälfte aber aus 8-Chlor- β -naptho- α -furan.

Ueberschussiges Chlor wirkt auf β -Naphtofuran sehr leicht ein, besonders wenn man es im Sonnenlichte in eine CS_2 -Lösung einleitet. Behandelt man das so gewonnene Product mit Pyridin am Rückflusskühler, zieht dann mehrfach mit heissem Alkohol aus und reinigt mit Thierkohle in alkoholischer Lösung, so erhält man ein fast weisses, mikrokrystallinisches Pulver vom Schmelzp. 144^o, ein *Trichlornaphtofuran*, das leicht löslich ist in Chloroform, Aceton, Aether, schwer in Alkohol.

0,1575 g gaben 0,2464 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_5OCl_3$	
Cl	39,26	38,96

4-(5?),8-Dibrom- β -naphtho- α -furan,

Noch leichter wie Chlor wirkt Brom auf β -Naphthofuran ein und zwar so leicht, dass es überhaupt nicht gelingt, eine Addition von zwei Atomen Brom in dem Furankern zu bewirken, sondern dass sofort Substitution in dem nicht benachbarten Benzolkern eintritt und sich Bromwasserstoff auch theilweise spontan an dem Furankern abspaltet. Lässt man in CS_2 -Lösung auf ein Molekül des Naphthofurans zwei Atome Brom einwirken, so wird die Hälfte des Cumarons wiedergewonnen und ist nach dem Behandeln des Reactionsproductes mit alkoholischem Kali leicht durch Wasserdämpfe von dem Dibromnaphthofuran abzutreiben. Die Reaction verläuft also folgendermassen:



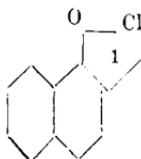
Das zurückgebliebene Dibromproduct wurde durch Thierkohle gereinigt und zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpt. 82° . Es bildet feine, leichte, wollige Nadeln und färbt sich leicht etwas röthlich oder grünlich.

0,2649 g gaben 0,3022 AgBr.

0,2764 g „ 0,3154 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{OBr}_2$		
N	49,08	48,6	48,56

Aus 20 g des Naphthofurans wurden 12 g Dibromid erhalten. Die Stellung des zweiten Bromatoms ergab sich aus der später zu beschreibenden Umwandlung und Oxydation zu β -Bromphtalsäure.

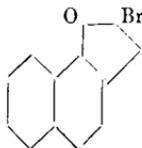
1-(2[?])-Chlor- α -naphthofuran,

Lässt man auf ein Mol. α -Naphthofuran, in Aether gelöst, die berechnete Menge Chlor (zwei Atome) einwirken, so entsteht ein krystallinisch erstarrendes Additionsproduct, das nach dem Kochen mit alkoholischem Kali ein in schönen perlmutterglänzenden, zuweilen baumwollartig verfilzten Nadeln krystallisirendes Monochlorid liefert, das bei 47° schmilzt. Aus 5 g α -Naphthofuran erhält man 4 g des Chlorides. Es ist löslich in Aether, Aceton, schwer in verdünntem Alkohol.

0,1689 g gaben 0,1205 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_7OCl$	
Cl	17,53	17,64

Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich dunkelblaugrün.

1-(2[?])-Monobrom- α -naphthofuran,

Bei der Einwirkung von zwei Atomen Brom auf α -Naphthofuran entsteht ein Additionsproduct, aus dem mit alkoholischem Kali das obige Monobromid erhalten wird, das aus Alkohol in feinen, weissen, wolligen Kryställchen herauskommt. Schmelzpunkt 76° . In concentrirter Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen mit rein grüner Farbe.

0,1790 g gaben 0,1346 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_7OBr$	
Br	32,38	32,01

1,2-Dibrom- α -naphthofuran.

Vier Atome Brom erzeugen unter starker Bromwasserstoffentwicklung ein in einem Benzolkern substituiertes Bromid, das nach dem Behandeln mit alkoholischem KOH in ein in schönen langen, glänzenden, biegsamen, weissen Nadeln krystallisierendes Dibromproduct übergeht vom Schmelzp. 109°.

0,2654 g gaben 0,3042 g AgBr.

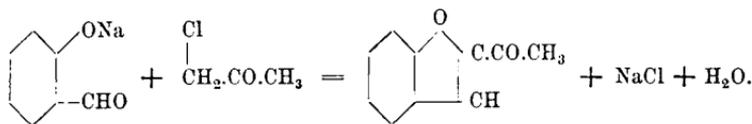
	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_6OBr_2$	
Br	48,9	49,01

C. Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Cumaron und Synthese nitrirter Cumarone.

Die durch Nitriren von Cumaron entstehenden Nitrocumarone sind bereits¹¹²⁾ beschrieben worden. Auf synthetischem Wege etwa aus den leicht zugänglichen Nitrophenacetolen¹¹³⁾ zu Nitrocumaronen zu gelangen, ist an der Unfähigkeit dieser Substanzen, eine Condensation einzugehen, gescheitert. Diese Beobachtung steht ganz in Einklang mit der von Roser¹¹⁴⁾, dass p-Nitrobenzylacetessigester sich nicht zu Nitromethylendencarbonsäureester condensiren lässt. Nitrophenoxylacetale darzustellen ist bisher überhaupt nicht gelungen.

D. Synthese von Ketonderivaten des Cumarons.

Wie ich schon vor einigen Jahren kurz publicirte¹¹⁵⁾, wirkt Chloraceton auf trocknes Salicylaldehydnatrium in Benzol-suspension ein unter Bildung von 1-Acetylcumaron:



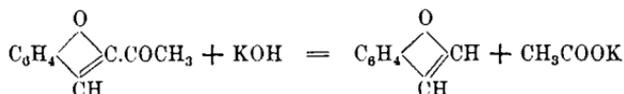
¹¹²⁾ R. Stoermer und O. Richter, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 2094.

¹¹³⁾ R. Stoermer und H. Brockerhof, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1634.

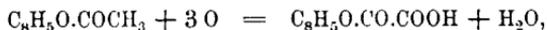
¹¹⁴⁾ Diese Annalen **247**, 136.

¹¹⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1711.

Diese Synthese ist an einer Reihe von homologen Salicylaldehyden von Herrn Max Pollack studirt worden, doch haben ihn äussere Verhältnisse gezwungen, die Arbeit unvollendet zu lassen. Es war damals gelungen, das Acetylcumaron durch schmelzendes Aetzkali in Cumaron überzuführen:



und durch Oxydation mit Permanganat die bekannte Cumarilsäure vom Schmelzp. 190—191° zu erhalten. Neuerdings ist es Herrn Calov möglich geworden, unter bestimmten Bedingungen auch die Cumaroylameisensäure daraus zu erhalten,



wenn man nämlich nach der Methode von Glücksmann¹¹⁶⁾ die Oxydation mit Permanganat unter Eiskühlung vornimmt. Die Säure bildet feine, weisse, glänzende Nadelchen vom Schmelzp. 156° und ist zum Unterschied von der Cumarilsäure in Wasser sehr leicht löslich, ebenso in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln. Mit thiophenhaltigem Benzol und concentrirter Schwefelsäure giebt sie auf dem Uhrglase die Claisen'sche¹¹⁷⁾ Reaction der α -Ketonsäuren, eine intensiv violettrothe Färbung.

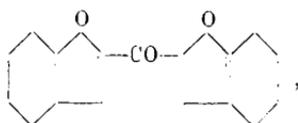
0,1126 g gaben 0,2598 CO₂ und 0,0354 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
	C ₁₀ H ₆ O ₄	
C	63,16	62,93
H	3,16	3,49

Die Einwirkung von Brom auf das Acetylcumaron führt zu dem Bromid, C₈H₅O.CO.CH₂Br, vom Schmelzp. 89° (rein weisse, körnige Krystalle, löslich in Alkohol, Aether, CS₂, Eisessig), das seinerseits wieder mit Natriumsalicylaldehyd unter Bildung eines neuen Ketons reagirt, des Dicumarylketons,

¹¹⁶⁾ Monatsh. **11**, 248.

¹¹⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1505.



das, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, nach dem Reinigen mit Thierkohle aus Alkohol in goldgelben, sehr elektrischen Blättchen vom Schmelzp. 154° krystallisirt. Löslich in Aether, Alkohol, CHCl_3 , Benzol.

0,1166 g gaben 0,3308 CO_2 und 0,0442 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_3$	Gefunden
C	77,86	77,37
H	3,82	4,21

Die gelbe Farbe dieses Körpers hängt offenbar mit dem Vorhandensein der chromophoren Gruppe $\text{CH}=\text{C}.\text{CO}.\text{C}=\text{CH}$ zusammen.

Die halogenirten Salicylaldehyde lassen natürlich die entsprechenden im Benzolkern substituirten Ketone entstehen; so giebt der Bromsalicylaldehyd, $\text{Br}.\overset{4}{\text{C}_6\text{H}_3}.\overset{1}{\text{OH}}.\overset{2}{\text{CHO}}$, das *1-Acetyl-4-bromcumarone*¹¹⁸⁾, schöne, weisse Nadeln, die äusserst leicht sublimiren und bei $109-110^{\circ}$ schmelzen.

0,3266 g gaben 0,6061 CO_2 und 0,0828 H_2O .

0,2315 g „ 0,1816 AgBr.

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$	Gefunden
C	50,21	50,61
H	2,51	2,81
Br	33,46	33,38

Das *Phenylhydraxon* bildet schwefelgelbe Nadeln vom Schmelzp. 164° , das *Oxim* weisse Krystalle vom Schmelzp. 160° bis 161° , das Semicarbazon gelbliche Kryställchen vom Schmelzpunkt 218° .

Der Chlorsalicylaldehyd, $\text{Cl}.\overset{4}{\text{C}_6\text{H}_3}.\overset{1}{\text{OH}}.\overset{2}{\text{CHO}}$, giebt unter gleichen Bedingungen das *1-Acetyl-4-chlorcumarone*¹¹⁹⁾, das in

¹¹⁸⁾ M. Helbig, Dissert., Rostock 1899.

¹¹⁹⁾ Herr H. Bauer.

schönen weissen Krystallen vom Schmelzpt. 104° zu erhalten ist; löslich in Alkohol, Aether, Benzol, ziemlich in heissem Wasser.

0,2216 g gaben 0,1650 AgCl.

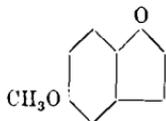
	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_7O_2Cl$	
Cl	18,25	18,41

Das gelbe *Phenylhydrazon* schmilzt bei $90-92^{\circ}$, das weisse Oxim bei $162-164^{\circ}$.

E. Synthese von Methoxycumaronen¹²⁰⁾.

Auffallender Weise wirkt das Methoxyl in den drei isomeren Methoxyphenoxyacetalen nicht condensationsfördernd, sondern hindernd, und es ist nur mit Mühe gelungen, die zugehörigen Methoxycumarone in einigermaßen genügender Ausbeute zu erhalten. Am leichtesten gelingt bei dem m- und p-Derivat die Condensation beim Kochen des Acetals mit gewöhnlicher verdünnter Schwefelsäure, während bei der o-Verbindung diese Methode versagt. Die nicht methylylirten Oxyphenoxyacetale liessen sich nicht darstellen, vielmehr bildet sich z. B. aus Resorcin und Chloracetal immer Diacetalylresorcin neben unverändertem Resorcin. Aus den alkylirten Oxycumaronen das Methyl abzuspalten, ist bei der Empfindlichkeit des Furankernes nicht angängig, da durch Salzsäure oder Jodwasserstoff sofort Polymerisation eintritt.

4-Methoxycumaron,



*Methylacetalylhydrochinon*¹²¹⁾, $CH_3O.C_6H_4.OCH_2CH(OC_2H_5)_2$, in der bekannten Weise aus Monomethylhydrochinon dargestellt, ist ein farbloses Oel vom Siedep. $192-194^{\circ}$ bei 38 mm Druck,

¹²⁰⁾ Mit Herrn A. Teudeloff.

¹²¹⁾ Genaueres über die Derivate dieser und der folgenden Verbindungen siehe die Dissert. des Herrn Teudeloff, Rostock 1900.

dessen zugehöriges Aldehydhydrat, $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})_2$, silberglänzende Schuppen vom Schmelzp. $75-76^\circ$ bildet. Aus 60 g des Acetals wurden mittelst Chlorzink und Eisessig nur 0,5 g des Cumarons erhalten, mit verdünnter Schwefelsäure war die Ausbeute nicht besser. Der Siedepunkt konnte nur annähernd, zwischen 230° und 240° , bestimmt werden und die Analysen gaben beim Wasserstoff keine genügenden Resultate.

0,1158 g gaben 0,3049 CO_2 und 0,0775 H_2O .

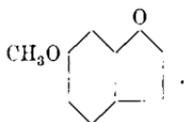
0,0877 g „ 0,2267 CO_2 „ 0,0567 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$	Gefunden	
C	72,97	72,99	71,88
H	5,4	7,43	7,43

Das Cumaron zeigt einen eigenthümlichen, süßlichen, sehr anhaftenden Geruch, sehr ähnlich dem des kürzlich von Moschner¹²²⁾ beschriebenen Methoxylhydrindens. Bromwasser wird momentan entfärbt.

Etwas günstiger verlief die Synthese des

5-Methoxylcumarons,



Methylacetylresorcin, ein farbloses, bei $170-172^\circ$ und 15 mm Druck siedendes Oel, liefert nach der Chlorzinkmethode das Cumaron in einer Ausbeute von 4 pC. als sehr stark und süßlich riechende, bewegliche Flüssigkeit vom Siedep. 232° bis 233° . Das spezifische Gewicht ist bei $16^\circ = 1,1567$, der Brechungsindex $= 1,5664$ bei 18° . Daraus berechnet sich die Molekularrefraction zu 41,76, während sie 41,20 betragen sollte.

0,1410 g gaben 0,3793 CO_2 und 0,0758 H_2O .

0,1120 g „ 0,2990 CO_2 „ 0,0603 H_2O .

¹²²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 740.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_9H_8O_2$		
C	72,97	73,36	72,80
H	5,4	5,97	5,98

Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht beim Erwärmen eine intensiv violette Färbung. Will und Beck¹²³⁾ haben das gleiche Cumaron vor Jahren aus dem Umbelliferonmethyläther dargestellt und den Siedepunkt zu 178—180° angegeben. Hier muss wohl ein Druckfehler oder Irrthum vorliegen, denn der Eintritt einer Methoxylgruppe pflegt den Siedepunkt um wenigstens 50° zu erhöhen (Phenol 183°, Resorcinmonomethyläther 244°).

Das 5-Methoxycumaron bildet ein ziemlich beständiges Pikrat vom Schmelzp. 64—65°.

0,1049 g gaben 9,4 ccm Stickgas bei 14° und 765 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{11}O_9N_3$	
N	10,26	10,51

Aus dem Methylacetylbenzocatechin konnten nur Spuren des 6-Methoxycumarons erhalten werden. Die bei allen Condensationen auftretenden Polymeren der Methoxycumarone gaben bei der trocknen Destillation *keine* monomere Verbindung.

¹²³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1784.

(Fortsetzung folgt in Band **313**, Heft I.)

