

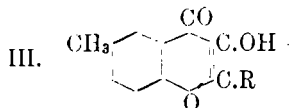
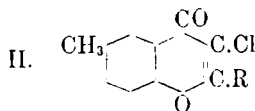
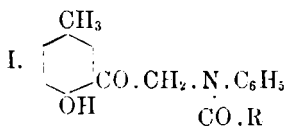
unter gleichen Bedingungen so außerordentlich rasch, in 10—15 Minuten, stattfindet, und daß deshalb das Calciumcarbonat in vielen Fällen als milde Base ausgezeichnete Resultate bei dieser Reaktion gibt, war vor unseren Versuchen nicht bekannt und konnte auch nach der großen Arbeit von Lossen¹⁾ über halogenierte aliphatische Säuren nicht einmal vermutet werden.

347. K. Auwers: Über *C*- und *O*-Acyllderivate der Cumaranone oder 2-Oxycumarone.

[Mitbearbeitet von K. Müller und R. Apitz.]

(Eingegangen am 11. Juli 1910.)

Läßt man auf die Ester des *o*-Chloraceto-*p*-kresols organische Basen einwirken, so entstehen, wie früher²⁾ gezeigt, unter Wanderung der Säurereste Verbindungen des Typus I, doch bilden sich daneben regelmäßig noch andere stickstoffhaltige Substanzen. Auf Grund ge-



wisser Überlegungen hoffte man die Menge dieser Nebenprodukte herabdrücken zu können, wenn man dem Gemisch der reagierenden Körper ein mildes Alkali, z. B. Soda oder Pottasche, hinzufügte. Indessen nahm die Reaktion nunmehr einen ganz unerwarteten Verlauf, denn an Stelle der verschiedenen Stickstoffverbindungen wurden ausschließlich stickstofffreie Körper gewonnen; statt der organischen Basen hatte also lediglich das Alkalicarbonat auf die Ester eingewirkt.

Die neuen Verbindungen, die in den bisher untersuchten Fällen in vortrefflicher, mitunter fast quantitativer, Ausbeute erhalten werden,

¹⁾ Ann. d. Chem. **300**, 1; **342**, 112.

²⁾ Ann. d. Chem. **364**, 151, 168 [1909].

unterscheiden sich in ihrer empirischen Zusammensetzung von den Ausgangsmaterialien durch den Mindergehalt von 1 Mol.-Gewicht Chlorwasserstoff. Zunächst glaubte man, in ihnen Chromonole ($R = CH_3$) und Flavonole ($R = C_6H_5$) erblicken zu dürfen, deren Entstehung die Formeln II und III genügend verständlich machen. Für diese Auffassung sprach eine ganze Reihe von Tatsachen: die fraglichen Substanzen werden von Laugen und Sodalösung aufgenommen; sie bilden, wie die Flavonole, intensiv gelbe, mehr oder weniger schwer lösliche Natriumsalze; sie besitzen ein reaktionsfähiges Hydroxyl, denn sie lassen sich in Äther und Ester verwandeln; oxydierende Mittel endlich, beispielsweise Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung, führen die Substanzen in *p*-Homosalicylsäure und die dem Radical R entsprechende Säure — Essigsäure, Benzoesäure usw. — über. Auch die Indifferenz des in erster Linie untersuchten Phenylderivates gegen Ketonreagenzien entsprach durchaus den Beobachtungen v. Kostaneckis bei den Flavonen und deren Abkömmlingen.

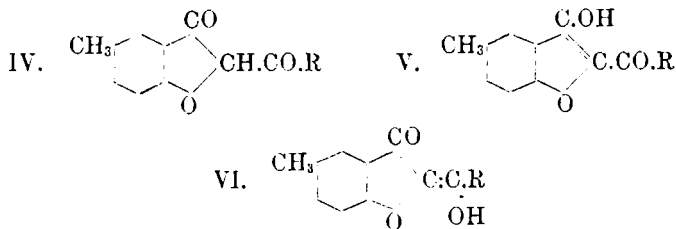
Indessen blieben doch einige Zweifel an der Richtigkeit dieser Auffassung bestehen. Unsere Körper lösen sich sämtlich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe und grüner Fluoreszenz auf, während nach den Angaben v. Kostaneckis die Flavonole und Chromonole nur blaßgelbe Lösungen mit Schwefelsäure geben. Ferner liegen die Schmelzpunkte unserer Substanzen für Flavonderivate auffallend tief, und endlich weichen sie auch in ihrem Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure von jenen Verbindungen ab.

Um Klarheit zu schaffen, stellte ich gemeinsam mit Hrn. K. Müller das 2-Methyl-flavonol dar¹⁾ und verglich es mit dem aus dem Benzoesäureester des *o*-Chloraceto-*p*-kresols und Pottasche gewonnenen Körper, der mit ihm hätte identisch sein sollen. Die beiden Substanzen waren jedoch gänzlich verschieden, wie schon die Schmelzpunkte bewiesen, denn das Flavonol schmilzt bei 196—197°, die isomere Verbindung dagegen bei 112°. Ebenso verschieden von einander sind die Derivate der beiden Körper. Damit war bewiesen, daß die fraglichen Verbindungen nicht zur Klasse der Benzopyrone gehörten.

Nach dieser Feststellung kam für diese Körper nur noch eine Formulierung in Frage, mit der sich die beobachteten Tatsachen vereinigen ließen. Es konnten in ihnen Ketoderivate des 4-Methyl-

¹⁾ Vergl. diese Berichte 41, 4240 f. [1908].

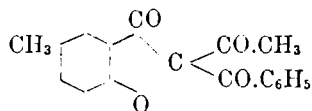
cumaranonis vorliegen, für die folgende drei desmotropen Symbole in Betracht zu ziehen waren:



Die Bildung von Salzen, Äthern und Estern, desgleichen die oxydative Aufspaltung zu *p*-Homosalicylsäure wird durch diese Formeln ebensogut erklärt wie durch die ursprünglich angenommenen. Dagegen war die vermeintliche Indifferenz der Substanzen gegen Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Semicarbazid nicht mehr ohne weiteres verständlich. Es ergab sich jedoch, daß diese Eigentümlichkeit auf die Verbindungen beschränkt ist, in denen R ein aromatisches Radikal ist. Aus der Acetylverbindung ($R = CH_3$) ließen sich ohne Schwierigkeiten die üblichen Ketoderivate gewinnen, und auch ihr Methyläther erwies sich als ein Keton. Wahrscheinlich handelt es sich bei diesen Unterschieden, wie in ähnlichen Fällen, um sterische Einflüsse.

Es bleibt noch die Frage zu beantworten, welche der drei oben angeführten Formeln für diese Ketone und ihre Derivate zu wählen ist. Wenn auch die zu diesem Zweck angestellten Versuche noch nicht ganz abgeschlossen sind, so beweisen doch bereits die bis jetzt gewonnenen Ergebnisse meines Erachtens mit genügender Sicherheit, daß sowohl die Stammsubstanzen wie ihre Salze, Äther und Ester dem Schema V entsprechen.

Ganz ausgeschlossen ist zunächst, daß sich die Acyllderivate dieser Ketone, die man leicht nach Schotten-Baumann oder nach der Pyridinmethode gewinnt, von der Formel IV ableiten, denn dann müßte bei der Benzoylierung der Acetoverbindung und bei der Acetylierung der Benzoverbindung das gleiche Triketon entstehen, das



bei der Behandlung mit Alkali nach der Claisenschen Regel vermutlich den Essigsäurerest abspalten, also das Benzoderivat liefern würde. Tatsächlich erhält man jedoch bei jenen Operationen zwei verschiedene Substanzen, von denen jede bei der Verseifung in das

Keton, aus dem sie entstanden, zurückverwandelt wird. Die Acylverbindungen sind demnach *O*-Ester.

Eine Wahl zwischen den übrig bleibenden Formeln V und VI ermöglicht der Umstand, daß, wie bemerkt, die Stammsubstanzen leicht die üblichen Reaktionen der Ketone geben, wenn R ein Alkyl ist, dagegen indifferent sind, wenn R ein Aryl ist. Dieses Verhalten wäre unverständlich, wollte man den Körpern die Formel VI erteilen, da sich in diesem Falle das Radikal R in größerer Entfernung von dem Carbonyl befinden würde, und überdies erfahrungsgemäß die Ketogruppe in den Cumaranderivaten sehr reaktionsfähig ist. Dagegen erklärt das Schema V diesen Unterschied ohne weiteres; auch sei daran erinnert, daß beispielsweise Semicarbazid auf Benzoylacetone schon bei mäßigem Erwärmen kräftig einwirkt, während beim Benzoylacetophenon zur Kondensation mehrstündiges starkes Kochen erforderlich ist¹⁾.

Eine andere Reihe von Versuchen hat zu dem Ergebnis geführt, daß im Einklang damit dem Methyläther der Acetoverbindung die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ zukommt, doch soll darüber erst später berichtet werden, da einige Punkte noch weiterer Aufklärung bedürfen.

Für die Stammsubstanzen könnte neben Formel V noch Nr. IV in Frage kommen, wenn man annehmen wollte, daß bei ihrer Überführung in Ester und Äther eine Verschiebung von Bindungen stattfindet. Da jedoch diese Substanzen nicht nur in Laugen, sondern auch in kohlen-sauren Alkalien löslich sind und mit Eisenchlorid Färbungen geben, wird man sich auf Grund der Erfahrungen, die beim Studium der isomeren Formen acyclischer β -Diketone gesammelt worden sind, bei ihrer Formulierung gleichfalls für das Schema V entscheiden.

Dadurch sind diese Substanzen rationell als 1-Acyl-2-oxycumarone oder als *C*-Acyl-derivate des 2-Oxycumarons zu bezeichnen. Isomer mit ihnen sind die *O*-Acylverbindungen

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$, die bei der Acylierung der Cumarane nach der

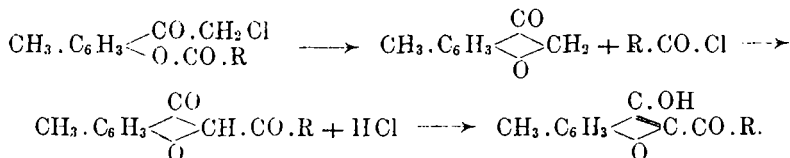
Schotten-Baumannschen Methode entstehen; eine Reaktion, die zum ersten Male von Procházka²⁾ im Laboratorium von P. Friedländer

¹⁾ Posner, diese Berichte **34**, 3984 [1901].

²⁾ Inaug.-Diss., S. 18. Zürich 1907.

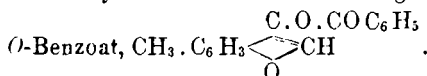
durchgeführt worden ist. Die Ester unserer Ketone endlich stellen gemischte *O, C*-Diacyl-derivate der Oxy-cumarone dar.

Die hier mitgeteilte Bildungsweise dieser Oxy-cumaron-ketone ist recht merkwürdig und beweist von neuem die große Neigung, die zur Bildung des Cumaronringes besteht. Man könnte annehmen, daß bei der Reaktion zunächst aus den Estern des Chloracetokresols unter Abspaltung von 1 Mol.-Gew. Säurechlorid ein Cumaranon gebildet wird, das darauf sofort, gleichfalls unter dem Einfluß des anwesenden Alkalis, acyliert wird:



Die zweite Phase der Reaktion würde dann eine Acylierung nach Claisen darstellen.

Gegen diese Auffassung spricht jedoch der Umstand, daß es, nach mehrfach wiederholten Versuchen, nicht gelingt, fertiges 2-Methyl-cumaron durch Kochen mit Benzoylchlorid, Pottasche und Benzol in das Keton vom Schmp. 112° überzuführen, es tritt vielmehr überhaupt keine Reaktion ein. Läßt man aber das Säurechlorid auf eine Lösung des Methylcumaranons in Natronlauge einwirken, so entsteht das isomere



Wahrscheinlich vollzieht sich dabei die Bildung der hier besprochenen *C*-Acylverbindungen in einer Phase, indem der Säurerest sich vom Sauerstoff löst und gleichzeitig im Augenblicke des Ringschlusses an das jetzt in Nachbarstellung tretende Kohlenstoffatom hinübergleitet. Nach dieser Auffassung würde zur Ermöglichung des Ringschlusses dieselbe Wanderung eines Säureradikals freiwillig eintreten, die bei der Fries-Finckschen Synthese von *o*-Oxyketonen durch Erhitzen von Phenolestern mit Aluminiumchlorid erzwungen wird.

Die Auffindung und erste Untersuchung dieser Ketone geschah bei Gelegenheit einer mit Hrn. K. Müller ausgeführten Arbeit, während Hr. R. Apitz die weitere Bearbeitung übernahm. Der Anteil beider Herren an der Untersuchung ist im experimentellen Teil bei den einzelnen Verbindungen durch ein beigefügtes (M.) oder (A.) zum Ausdruck gebracht.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Experimentelles.

Das als Ausgangsmaterial dienende *o*-Chloraceto-*p*-kresol wurde anfangs aus *p*-Kresolmethyläther und Chloracetylchlorid gewonnen¹⁾, später dagegen ausschließlich nach dem einfacheren und ausgiebigeren Verfahren von Fries und Finck²⁾ dargestellt.

Von den Estern dieses Oxyketons sind das Acetat³⁾ (Schmp. 59°) und das Benzoat⁴⁾ (Schmp. 92°) bereits beschrieben worden.

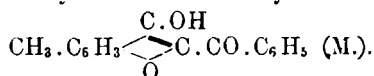
Das Anisoylderivat (M.) entsteht in guter Ausbeute, wenn man gleiche Gewichtsteile Chloraceto-*p*-kresol und Anisoylchlorid 4 Stunden im Ölbad auf 160—170° erhitzt. Man verreibt die nach dem Erkalten erstarrte Schmelze mit etwas Alkohol und krystallisiert die Substanz einmal aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin um.

Derbe, stark glänzende, an den Enden zugespitzte Prismen. Leicht löslich in Chloroform, mäßig in Benzol, schwer in kaltem Alkohol, Äther und Ligroin. Schmp. 121.5°.

0.2802 g Sbst.: 0.1224 g AgCl.

C₁₇H₁₅O₄Cl. Ber. Cl 11.1. Gef. Cl 10.8.

4-Methyl-1-benzo-2-oxycumaron,



Ein Gemisch von benzyliertem *o*-Chloraceto-*p*-kresol (1 Gew.-T.), frisch geglühter, fein gepulverter Pottasche (5 Gew.-T.) und trockenem Benzol (20 Gew.-T.) wird ungefähr 8 Stunden gekocht. Bereits beim Hinzufügen des Kaliumcarbonats zur erwärmten benzolischen Lösung färbt sich diese gelblich. Nach einiger Zeit ist der im Kolben suspendierte Niederschlag tief gelb geworden und erfüllt fast das ganze Gefäß. Um die Reaktion möglichst vollständig zu machen, ist es nötig, häufig umzuschütteln und das Festhaften der Substanz am Boden zu verhindern. Der Inhalt wird noch heiß auf einer geräumigen Nutsche abgesaugt, mit Benzol gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Das mehlfeine, gelbe Pulver nimmt man nun in Wasser auf, setzt Alkohol unter Erwärmen hinzu, bis alles klar gelöst ist, und kocht noch einige Minuten nach Zusatz von einigen Tropfen starker Natronlauge. Färbt sich hierbei die Lösung dunkelrot, so ist dies ein Zeichen, daß noch unverändertes Benzoat vorhanden war, das durch das Kochen mit Alkali zerstört wurde. Der Niederschlag war dann nicht gut mit

1) Auwers, Ann. d. Chem. **364**, 164 [1909].

2) Diese Berichte **41**, 4276 [1908].

3) Finck, Inaug.-Dissert., S. 26, Marburg 1908.

4) Ann. d. Chem. **364**, 167 [1909].

Benzol ausgewaschen worden. In diesem Falle entsteht beim Eingießen in Wasser eine amorphe rotbraune Fällung, die man zuvor abfiltriert. Aus der klaren wäßrigen Lösung setzt man durch Ansäuern das Reaktionsprodukt in Freiheit, das sich beim Stehen feinkristallinisch abscheidet. Es wird abgesaugt und zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 75—80% der Theorie.

Der Körper schmilzt bei 112° und kommt aus Alkohol in langen, schwachgelben, seidenfeinen Nadeln heraus, die sich beim Berühren oder auch beim Stehen in kleine, derbe, stark glänzende, vierseitige Platten umwandeln. Aus Ligroin scheidet er sich in derben, würfelförmigen Krystallen aus. Er ist sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol und Eisessig, schwieriger in Äther, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und schwer in Ligroin. Von Natronlauge oder Sodalösung wird er mit intensiv gelber Farbe gelöst und bildet ein schwer lösliches Alkalisalz. Beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Krystalle orangegelb, die Lösung ist rein gelb und fluoresciert grünlich. Eisenchlorid ruft in der alkoholischen Lösung des Körpers eine dunkelolivgrüne Färbung hervor.

0.1998 g Sbst.: 0.5639 g CO₂, 0.0917 g H₂O. — 0.2000 g Sbst.: 0.5587 g CO₂, 0.0885 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₃. Ber. C 76.2, H 4.8.
Gef. » 76.9, 76.2, » 5.1, 5.0.

0.3984 g Sbst. in 20 g Benzol: 0.398° Gefrierpunktserniedrigung. — 0.1534 g Sbst. in 20 g Benzol: 0.158° Gefrierpunktserniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 252. Gef. 250, 243.

Gegen heißes Alkali ist der Körper ziemlich widerstandsfähig, denn er wird erst durch längeres Kochen mit Laugen zersetzt. Fügt man aber zu der heißen, alkalischen Lösung Wasserstoffsperoxyd, so verschwindet die gelbe Farbe in wenigen Augenblicken und beim Ansäuern fällt ein schwer zu trennendes Gemisch von Benzoesäure und *p*-Homosalicylsäure, CH₃.C₆H₃.¹(OH).²CO₂H, aus.

Eine Umsetzung der Verbindung mit Hydroxylamin war nicht zu erzielen, selbst wenn man die Substanz mit überschüssigem Hydroxylamin und Natronlauge tagelang stehen ließ oder stundenlang auf dem Wasserbade digerierte. Auch beim Erhitzen mit einem großen Überschuß von Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung im Rohr auf 100° blieb die Substanz unverändert.

Ebenso ergebnislos verliefen verschiedene Versuche zur Darstellung eines Phenylhydrazons oder eines Semicarbazons.

Dagegen läßt sich der Körper leicht in Ester überführen.

Das Acetat, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{CO} \text{CH}_3 \\ \text{C} \cdot \text{CO} \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\rangle \text{O}$ (M.), erhält man, wenn man

das Benzooxycumaron mehrere Stunden mit Essigsäureanhydrid kocht, oder wenn man es mit der gleichen Gewichtsmenge Acetylchlorid einige Stunden in Pyridin stehen läßt und die Lösung alsdann in verdünnte Schwefelsäure eingießt. Im einen wie im anderen Falle erstarrt das Reaktionsprodukt rasch und kann nach dem Trocknen aus niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert werden.

Derbe, glänzende, sternförmig gruppierte, farblose Nadeln. Im allgemeinen sehr leicht löslich. Schmp. 81—82°. Beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure und beim Auflösen in diesem Mittel treten dieselben Farberscheinungen auf wie bei der Stammsubstanz. Alkoholische Laugen verseifen die Substanz rasch und liefern das Ausgangsmaterial zurück.

0.1776 g Sbst.: 0.4803 g CO_2 , 0.0852 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 73.5, H 4.8.
Gef. » 73.7, » 5.4.

Das Benzoat (M.) wird am zweckmäßigsten nach der Pyridinmethode dargestellt. Bei Verarbeitung kleiner Mengen — 1.5 g Substanz und 1 g Benzoylchlorid — ist die Reaktion schon nach $\frac{1}{2}$ Stunde beendet.

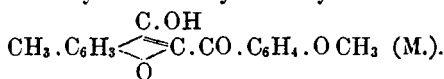
Aus Eisessig krystallisiert der Körper in farblosen, glänzenden Prismen, die bei 137° schmelzen. Leicht löslich in Chloroform, weniger in Eisessig, schwer in Alkohol und Ligroin. Gegen konzentrierte Schwefelsäure verhält sich die Verbindung wie die besprochenen Körper und wird, wie das Acetat, durch alkoholisches Alkali leicht verseift.

0.2079 g Sbst.: 0.5893 g CO_2 , 0.0870 g H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 77.5, H 4.5.
Gef. » 77.3, » 4.7.

Der Methyläther des Oxyketons ist bis jetzt nur einmal in kleiner Menge mit Hilfe von Natriummethylat und Jodmethyl dargestellt worden. Seine nähere Untersuchung steht noch aus.

4-Methyl-1-anisoyl-2-oxycumaron,



Darstellung analog der des Benzoylderivats.

Lange, dünne, schwefelgelbe, glänzende Nadeln aus Eisessig. Schmp. 145.5°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Benzol, mäßig in Äther und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol und Ligroin. Das Natriumsalz ist intensiv gelb und löst sich schwer in Wasser. Konzentrierte Schwefelsäure färbt die Krystalle der Substanz orange-rot; die Lösung ist lebhaft gelb mit grüner Fluorescenz.

0.1983 g Sbst.: 0.5263 g CO₂, 0.0910 g H₂O.
 C₁₇H₁₄O₄. Ber. C 72.4, H 5.0.
 Gef. » 72.4, » 5.1.

4-Methyl-1-aceto-2-oxycumaron, CH₃.C₆H₃ $\begin{matrix} \text{C.OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C.CO.CH}_3 \\ \text{O} \end{matrix}$ (M.).

Zur Darstellung dieses Körpers wurde in der Regel ein Gemisch von 25 g Acetyl-*o*-chloraceto-*p*-kresol, 125 g Pottasche und 1/2 l Benzol 8 Stunden unter kräftigem Umschütteln auf einem lebhaft siedenden Wasserbade gekocht. Die Ausbeute betrug häufig über 90 % der Theorie. Zur Reinigung verrieb man das aus der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes durch Säure ausgefällte Rohprodukt mit wenig Methylalkohol und krystallisierte den Körper darauf aus Ligroin und Petroläther um.

Lange, glänzende Nadeln vom Schmp. 86—87°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Äther, Alkohol, Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in Ligroin, schwer in Petroläther. Von wäßrigen Laugen und kohlensauen Alkalien wird die Substanz leicht aufgenommen. Mit konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Krystalle orange-gelb und gehen mit gleicher Farbe in Lösung; auch fehlt die grünliche Fluorescenz nicht. Eisenchlorid färbt konzentrierte alkoholische Lösungen schmutzig violett, verdünnte dunkelgrün.

0.2000 g Sbst.: 0.5108 g CO₂, 0.0966 g H₂O.
 C₁₁H₁₀O₃. Ber. C 69.5, H 5.3.
 Gef. » 69.7, » 5.4.

Kocht man die Verbindung kurze Zeit mit alkalischer Wasserstoffsperoxydlösung und säuert dann an, so scheidet sich reine *p*-Homosalicylsäure vom Schmp. 151° ab. Die Identität wurde überdies durch direkten Vergleich mit einem Präparat der Säure festgestellt, das durch Schmelzen des entsprechenden Aldehyds mit Ätzkali gewonnen worden war.

Der Benzoesäureester (A.) des Oxyketons wird leicht nach der Schotten-Baumannschen Methode erhalten.

Kleine, weiße, verfilzte Nadelchen aus Ligroin. Leicht löslich in den meisten Mitteln. Schmp. 128—129°. Wird durch alkoholisches Alkali zum 1-Aceto-2-oxycumaron verseift.

0.1757 g Sbst.: 0.4706 g CO₂, 0.0817 g H₂O.
 C₁₈H₁₄O₄. Ber. C 73.5, H 4.8.
 Gef. » 73.1, » 5.2.

Vermischt man konzentrierte, wäßrig-alkoholische Lösungen von äquimolekularen Mengen Oxyketon, Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat, so erstarrt das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit zu einem dichten Brei von gelblichen Nadeln, die das normale Semicarbazon (A.)

des Ketons darstellen. Auch bei Anwendung der doppelten Menge Semicarbazid entsteht der gleiche Körper.

0.1405 g Sbst.: 24.4 ccm N (20°, 742 mm).

$C_{12}H_{13}O_3N_3$. Ber. N 17.0. Gef. N 17.0.

Die Verbindung ist in den meisten Mitteln schwer oder gar nicht löslich, kann jedoch aus viel siedendem Alkohol umkrystallisiert werden. Man erhält sie dann bei Zusatz von Tierkohle in weißen, feinen Nadeln, andernfalls bleibt sie in der Regel gelblich gefärbt. Die Substanz färbt sich von etwa 195° an tief gelb, fängt an zu erweichen und schmilzt bei 202° unter Gasentwicklung. Auch aus warmem Eisessig, in dem sie erheblich löslicher ist, läßt sie sich umkrystallisieren, doch muß allzu langes und starkes Erhitzen vermieden werden, da sich der Körper sonst verändert.

Von kalter Natronlauge und heißer Sodalösung wird die Verbindung mit gelblicher Farbe aufgenommen; ihre Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist schwach gelb gefärbt und läßt auf Zusatz von Wasser das Semicarbazon unverändert wieder ausfallen. Erwärmt man es aber mit 30-proz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so wird es rasch unter Rückbildung des Oxyketons gespalten.

Ebenso leicht entsteht das Phenylhydrazon (A.) des Ketons, wenn man eine alkoholische Lösung der Komponenten in der Kälte einige Zeit stehen läßt, denn schon nach wenigen Minuten beginnt die Abscheidung des Kondensationsproduktes.

Gelbe, lange Nadeln aus Alkohol. Schmp. 128°, bei mäßig raschem Erhitzen. Leicht löslich in kaltem Benzol und warmem Eisessig, mäßig in Alkohol, schwer in Ligroin und Petroläther.

Die trockenen Krystalle werden von wäßrigen Laugen kaum gelöst; spritzt man aber die Substanz aus einer alkoholischen Lösung mit Wasser aus, so lösen sich die ausgeschiedenen Flocken in der Lauge auf.

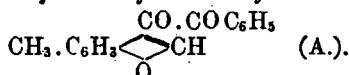
0.1547 g Sbst.: 0.4141 g CO_2 , 0.0883 g H_2O . — 0.1812 g Sbst.: 16.7 ccm N (22°, 752 mm).

$C_{17}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 72.9, H 5.7, N 10.0.

Gef. > 73.0, > 6.4, > 10.3.

Kocht man eine alkoholische Lösung der Substanz längere Zeit, so bildet sich allmählich eine neue Verbindung, die höher schmilzt als das Hydrazon und sich nicht mehr in Alkalien löst. Die nähere Untersuchung dieser Substanz, in der vielleicht ein Pyrazolderivat vorliegt, steht noch aus.

O-Benzoyl-2-oxy-4-methylcumaron,



Ein Gemisch von 4-Methylcumaranon (1 Gewichtsteil), Benzoylchlorid ($\frac{3}{4}$ Gewichtsteile) und Ätznatron (2 Gewichtsteile) in 10-proz.

Lösung) wird kurze Zeit kräftig geschüttelt. Das abgeschiedene Reaktionsprodukt verreibt man mit Methylalkohol und krystallisiert es aus dem gleichen Mittel um.

Gelbliche Nadeln vom Schmp. 64—65°. Leicht löslich in den meisten Mitteln.

0.1412 g Sbst.: 0.3955 g CO₂, 0.0644 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₃. Ber. C 76.2, H 4.8.

Gef. » 76.4, » 5.1.

Durch gelindes Erwärmen mit alkoholischem Alkali wird der Ester in das 4-Methylcumaranon zurückverwandelt.

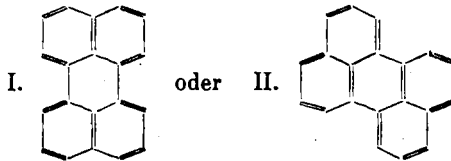
Greifswald, Chemisches Institut.

**348. R. Scholl, Chr. Seer und R. Weitzenböck:
Perylen, ein hoch kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoff C₂₀H₁₂.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz.]

(Eingegangen am 2. Juli 1910; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Betrachtungen, deren Darlegung an dieser Stelle zu weit führen würde, haben in uns den Wunsch entstehen lassen, den bis dahin unbekanntem Kohlenwasserstoff



von der Zusammensetzung C₂₀H₁₂ in die Hand zu bekommen. Je nachdem man die erste oder die zweite Art der Formulierung, wobei wir uns aus Zweckmäßigkeitsgründen der Kekulé'schen alternierenden Doppelbindungen bedienen, ins Auge faßt, stellt sich derselbe dar als Abkömmling des Naphthalins (I) oder des Dihydroanthracens (II), und es lag von vornherein kein Grund vor, daran zu zweifeln, daß man diese beiden Stammkörper mit Erfolg zum Ausgangspunkt der Synthese werde machen können. Wenn wir im Folgenden das Naphthalin zu diesem Zwecke verwendet haben, so geschah es in der Überlegung, daß wir auf diesem Wege am raschesten zum Ziele gelangen würden.