

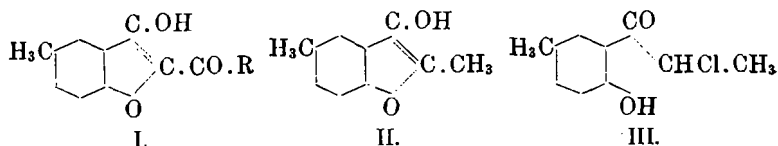
Darüber, daß das eingehende Studium der chemischen und physikalischen Eigenschaften ungesättigter Verbindungen aller Art eine Weiterentwicklung unserer struktur- und valenz-theoretischen Anschauungen verspricht, besteht wohl keine Meinungsverschiedenheit. Leider wird diese Aufgabe durch die Schwierigkeit der Darstellung geeigneter Körper in genügend reinem Zustand sehr erschwert. Es ist daher mit Freude zu begrüßen, daß in den letzten Jahren häufiger als früher kostbare Präparate von ihren Entdeckern oder Bearbeitern nicht nur chemisch, sondern auch optisch genauer untersucht worden sind, und ich möchte die Hoffnung aussprechen, daß dies immer mehr zur Regel werden wird. Denn nur auf dem Boden genügend zahlreicher und sorgfältiger Versuche ist eine gedeihliche Entwicklung der Spektrochemie möglich, deren Ergebnisse auch der allgemeinen Chemie zugute kommen werden.

Greifswald, Chemisches Institut.

#### 490. K. Auwers: Über eine einfache Bildungsweise von Oxy-hydrindonen.

(Eingegangen am 12. Dezember 1911.)

Bei der weiteren Untersuchung der vor einiger Zeit<sup>1)</sup> beschriebenen 1-Acyl-Derivate des 4-Methyl-2-oxy-cumarons (I) erwies es sich



als notwendig, 1-Alkyl-Derivate von 2-Oxy-cumaronen, beispielsweise die Verbindung II, herzustellen. Diese Substanz läßt sich ohne Schwierigkeit gewinnen, wenn man den von K. Müller und mir<sup>2)</sup> seinerzeit für die Synthese des 4-Methyl-cumaron-2 (4-Methyl-2-oxy-cumarons) eingeschlagenen Weg benutzt, d. h. in diesem Falle zunächst *p*-Kresol-methyläther mit  $\alpha$ -Brom(chlor)-propionyl-bromid (chlorid) in Gegenwart von Aluminiumchlorid kondensiert und dann das entstandene Oxyketon III mit Alkali oder Natriumacetat behandelt. Darüber soll in anderem Zusammenhang später berichtet werden.

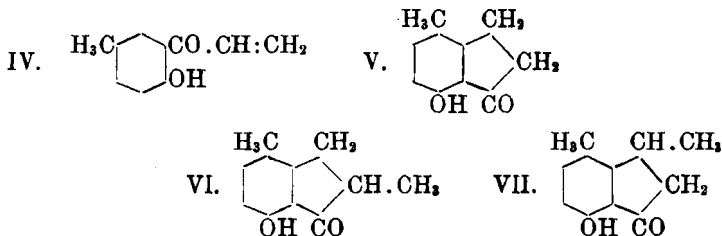
<sup>1)</sup> B. 43, 2192 [1910].

<sup>2)</sup> B. 41, 4236 [1908].

Ursprünglich hatte man versucht, das Keton III nach dem von Fries und Finck<sup>1)</sup> für die Synthese von *o*- und *p*-Oxy-ketonen angegebenen Verfahren darzustellen, nach dem beispielsweise das niedere Homologe jenes Ketons, das *o*-Chloraceto-*p*-kresol, in vorzüglicher Ausbeute erhalten wird. Man hatte zu diesem Zweck den  $\alpha$ -Brom-propionsäureester des *p*-Kresols mit Aluminiumchlorid einige Stunden auf höhere Temperatur erhitzt. Dabei entstand aber nicht das erwartete *o*-Chlor(Brom)-propio-*p*-kresol, sondern ein Körper, der aus diesem durch Abspaltung von Halogenwasserstoff hervorgegangen war.

Natürlich nahm man zunächst an, daß in dieser Substanz, die bei 110—111° schmilzt, bereits das methylierte Oxy-cumaron von der Formel II vorliege, das man erst in einer weiteren Operation aus dem primären Reaktionsprodukt zu erhalten gedacht hatte. Bei dem näheren Studium des Körpers ergab sich jedoch bald, daß diese Ansicht nicht richtig sein konnte.

Auch der Gedanke, die Abspaltung von Halogenwasserstoff könne zu der Verbindung IV geführt haben, mußte ebenso rasch wieder



aufgegeben werden, denn der Körper verhielt sich wie eine gesättigte Substanz und zeigte nichts von der hohen Reaktionsfähigkeit, die nach Kohlers<sup>2)</sup> interessanten Untersuchungen den einfacheren Vinylphenylketonen eigen ist.

So blieb nur die Möglichkeit übrig, daß die Verbindung ein Hydrindon ist, dem die Formel V zukommt. Mit dieser Auffassung stimmen alle Eigenschaften der Substanz überein. Als Keton gibt sie ein Semicarbazon und ein Phenylhydrazon. Diese beiden Derivate sind wie die Stammsubstanz in Alkali löslich, enthalten also ein phenolisches Hydroxyl. Der Stammkörper läßt sich dementsprechend benzoylieren und methylieren. Da ferner dieser Methyläther gleichfalls ein Semicarbazon liefert, also noch ein Keton ist, beruht der saure Charakter und die Methylierbarkeit des ursprünglichen Ketons nicht etwa auf der Fähigkeit, in einer desmo-

<sup>1)</sup> B. 41, 4271 [1908].    <sup>2)</sup> Am. 42, 375 [1909].

tropen Enolform reagieren zu können. Das Gleiche beweist auch die Tatsache, daß sowohl die Stammsubstanz wie ihr Methyläther sich mit Benzaldehyd zu Benzal-Verbindungen kondensieren lassen, von denen die eine in Alkalien löslich, die andere unlöslich ist.

Nach diesen Versuchen enthält die fragliche Verbindung die Gruppen  $-\text{CO}.\text{CH}_2-$  und  $\text{OH}$ ; unter Berücksichtigung der Bildungsweise des Körpers ist damit die oben gegebene Formel genügend sicher bewiesen.

Nach dem gleichen Schema lassen sich auch Homologe jenes Hydrindons darstellen. So wurden die beiden isomeren Methyl-Derivate VI und VII aus dem  $\alpha$ -Brom-buttersäureester und dem  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureester des *p*-Kresols gewonnen. Nur die zweite Substanz liefert eine Benzal-Verbindung; auch diese Tatsache steht im Einklang mit den angenommenen Formeln.

Charakteristisch für diese Oxy-hydrindone ist, daß ihre wäßrigen oder alkoholischen Lösungen durch Eisenchlorid tief und rein blau gefärbt werden.

Kohler, Heritage und Burnley<sup>1)</sup> haben festgestellt, daß sowohl Vinyl-phenylketon wie  $\beta$ -Chlor-propiophenon durch Aluminiumchlorid in  $\alpha$ -Hydrindon verwandelt werden; die Frage, ob bei dem ersten Prozeß als Zwischenprodukt das  $\beta$ -Chlor-Derivat entsteht, lassen sie offen. Entsprechend ist im vorliegenden Fall anzunehmen, daß aus dem normalen Produkt der Reaktion zunächst das Vinyl-*p*-kresylketon (IV) gebildet wird; dieses geht dann entweder direkt in das Hydrindon über, oder auf dem Umwege über das  $\beta$ -Chlorpropio-*p*-kresol. Eine bestimmte Entscheidung kann auch in diesem Falle nicht getroffen werden; immerhin erscheint die direkte Umlagerung wahrscheinlicher als die andere Reaktionsfolge, bei der Halogenwasserstoff erst abgespalten, dann im umgekehrten Sinne wieder angelagert und dann abermals abgespalten werden müßte.

Bemerkenswert ist, daß nach Versuchen der oben genannten Forscher (a. a. O.) aus den Chloriden  $\alpha$ -ungesättigter Säuren und aromatischen Kohlenwasserstoffen Hydrindone gebildet werden, während bei der Anwendung auf Phenoläther die Reaktion bei der Bildung der ungesättigten Ketone stehen bleibt. Oxy-hydrindone konnten daher bis jetzt nach der Kohlerschen Methode nicht dargestellt werden.

Die Ausbeuten an Oxy-hydrindonen nach dem hier beschriebenen Verfahren sind leidlich, denn man erhält ohne Schwierigkeit etwa 40–50 % vom Gewicht des angewandten Phenols an reinem Keton. Daß die Ausbeuten nicht noch besser sind, liegt in erster Linie wohl

<sup>1)</sup> Am. 44, 60 [1910].

daran, daß die Zwischenprodukte der Reaktion, die  $\alpha$  chlorierten Ketone,  $R-\begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{R}' \\ \text{OH} \end{matrix}$ , Zersetzung in verschiedenem Sinne erleiden können.

So werden neben den Hydrindon-Derivaten namentlich Cumaranon-Derivate entstehen können; in der Tat ist deren Bildung bei Versuchen, die bei etwas niedrigerer Temperatur ausgeführt wurden, regelmäßig beobachtet worden. Versuche, erst jene chlorierten Ketone in reinem Zustand darzustellen und diese dann durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid in die Hydrindone zu verwandeln, haben bis jetzt keine günstigen Ergebnisse geliefert. Eine Erhöhung der Ausbeuten ist, besonders mit Rücksicht auf die Kosten der Materialien, erwünscht; doch stellt die Methode auch jetzt schon ein Verfahren dar, nach dem sich bequem und in kurzer Zeit größere Mengen verschiedener Oxyhydrindone darstellen lassen.

Die Arbeit soll nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt werden.

Den HHrn. Dr. R. Apitz und Dr. G. Peters danke ich bestens für ihre geschickte und eifrige Unterstützung.

### Experimentelles.

#### *4-Methyl-7-oxyhydrindon-1* (Formel V).

*p*-Kresol wird mit dem doppelten Gewicht  $\alpha$ -Brom-propionylbromid am Steigrohr so lange auf  $140^\circ$  erhitzt, bis kein Bromwasserstoff mehr entweicht, und das Reaktionsprodukt darauf im Vakuum destilliert. Der  $\alpha$ -Brom-propionsäureester des *p*-Kresols geht unter 18 mm Druck zwischen  $145^\circ$  und  $150^\circ$  über und erstarrt in der Vorlage zu einer strahligen Krystallmasse. Ausbeute: etwa 80% der Theorie.

Leicht löslich in allen organischen Mitteln. Farblose, glasglänzende Nadeln aus niedrig siedendem Petroläther. Schmp.  $33^\circ$ .

0.1997 g Sbst.: 0.1543 g AgBr.

$C_{10}H_{11}O_2Br$ . Ber. Br 32.9. Gef. Br 32.9.

Zur Überführung in das Methyl-oxy-hydrindon erhitzt man den Ester mit der doppelten Menge Aluminiumchlorid 4 Stdn. auf  $150^\circ$ , zersetzt das Reaktionsprodukt mit Salzsäure und krystallisiert den Rückstand mehrfach aus Alkohol oder Ligroin um.

Flache, weiße, glänzende Nadeln vom Schmp.  $110-111^\circ$ . Wird von den meisten organischen Mitteln erst in der Wärme reichlich aufgenommen, ist jedoch z. B. in Benzol schon in der Kälte leicht löslich. In heißem Wasser mäßig leicht löslich. Alkalilöslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure sieht gelb aus.

0.2781 g Subst.: 0.7520 g CO<sub>2</sub>, 0.1516 g H<sub>2</sub>O. — 0.1672 g Subst.: 0.4533 g CO<sub>2</sub>, 0.0904 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.1, H 6.2.  
Gef. » 73.8, 74.1, » 6.1, 6.1.

*Semicarbazon.* Bildet sich sofort. Weiße Nadeln. Fast unlöslich in den meisten Mitteln. Schwer löslich in Eisessig. Gereinigt durch Auskochen mit Alkohol. Schmilzt über 280°.

0.1045 g Subst.: 17.6 ccm N (16°, 751 mm).  
C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 19.2. Gef. N 19.3.

*Phenylhydrazon.* Gießt man die alkoholischen Lösungen äquimolekularer Mengen von Hydrindon und essigsauerm Phenylhydrazin — auf 1 g Hydrazin 1 ccm Eisessig — warm zusammen, so scheidet sich das Hydrazon sofort aus.

Flache, fast farblose, fettglänzende Nadeln. Mäßig löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin und Petroläther. Schmp. 183°.

0.0764 g Subst.: 8.1 ccm N (25°, 757 mm).  
C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. N 11.1. Gef. N 11.7.

*Benzalverbindung.* Äquimolekulare Mengen des Hydrindons und Benzaldehyds werden in alkoholischer Lösung mit 50-proz. Natronlauge (2 Mol.-Gew.) vermischt. Das Ganze erstarrt fast augenblicklich zu einer orangefarbenen Masse, die man erst mit Wasser und dann mit verdünnter Säure verreibt. Der Rückstand wird aus Alkohol umkrystallisiert.

Schwach gelblich gefärbte Nadelchen vom Schmp. 129°. In der Wärme im allgemeinen ziemlich leicht löslich, schwer in Petroläther. Alkalilöslich.

0.1625 g Subst.: 0.4830 g CO<sub>2</sub>, 0.0835 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.6, H 5.6.  
Gef. » 81.1, » 5.7.

*Benzoat.* Läßt sich leicht aus dem Hydrindon in bekannter Weise nach der Pyridin-Methode gewinnen.

Derbe, weiße, fettglänzende Nadeln aus Alkohol. Schmp. 124—125°. Leicht löslich in warmem Eisessig und Benzol, schwerer in Äther, sehr schwer in Ligroin und Petroläther. Unlöslich in Alkalien.

0.1602 g Subst.: 0.4506 g CO<sub>2</sub>, 0.0797 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 76.7, H 5.3.  
Gef. » 76.7, » 5.6.

Methyläther. Schüttelt man eine Lösung des Hydrindons in überschüssiger kalter Natronlauge mit Dimethylsulfat, so scheidet sich das Methylierungsprodukt allmählich in feinen, weißen Nadeln ab, die man aus heißem Wasser oder Ligroin umkrystallisiert.

Sternförmig verwachsene, glänzende Nadeln aus Wasser. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und Alkohol; schwer in Äther, Ligroin und Petroläther. Von heißem Wasser wird der Körper anscheinend erheblich reichlicher aufgenommen als die Stammsubstanz, doch

sind darüber keine quantitativen Versuche angestellt worden. Der Äther schmilzt ein wenig höher als das zugehörige Phenol, denn der Schmelzpunkt der reinsten Präparate lag bei 112—113°. Die wäßrige oder alkoholische Lösung des Körpers wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Da es anfänglich nicht ganz sicher erschien, ob die Substanz wirklich ein normaler *O*-Methyläther sei, wurde außer der Verbrennung auch eine Methoxyl-Bestimmung nach Zeisel ausgeführt, die jenen Zweifel beseitigte. Aus dem im Kolben verbliebenen Rückstand ließ sich das zurückgebildete Hydrindon mit Wasserdämpfen abtreiben.

0.1365 g Sbst.: 0.3729 g CO<sub>2</sub>, 0.0854 g H<sub>2</sub>O. — 0.4650 g Sbst.: 0.6100 g AgJ nach Zeisel.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.0, H 6.8, OCH<sub>3</sub> 17.6.

Gef. » 74.5, » 7.0, » 17.3.

Semicarbazon des Methyläthers. Weiße Nadeln, die je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 220° und 224° schmelzen. Schwer löslich in den meisten Mitteln; kann aus Alkohol umkrystallisiert werden.

0.1328 g Sbst.: 21.2 ccm N (24°, 762 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 18.0. Gef. N 17.9.

Benzalverbindung des Methyläthers. Wird wie das Benzalderivat der Stammsubstanz gewonnen.

Farblose, glänzende Nadeln aus Alkohol. Mäßig löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol; schwer in Äther und Ligroin. Schmp. 185—186°.

0.1536 g Sbst.: 0.4605 g CO<sub>2</sub>, 0.0848 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.8, H 6.1.

Gef. » 81.8, » 6.2.

#### 2.4-Dimethyl-7-oxy-hydrindon-1 (Formel VI).

Zur Darstellung des  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureesters des *p*-Kresols erhitzt man die Komponenten 3 Stdn. auf 150° und rektifiziert den Ester im Vakuum. Ausbeute: gegen 90% der Theorie.

Feine, weiße Nadelchen aus Petroläther. Schmp. 39—40°. Sdp<sub>15</sub> = 152°.

0.1506 g Sbst.: 0.1118 g AgBr.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. Br 31.1. Gef. Br 31.6.

Das Hydrindon-Derivat wird durch 3-stündiges Erhitzen des Esters mit Aluminiumchlorid auf 150° gewonnen. Man treibt es im Dampfstrom über und krystallisiert es dann aus niedrig siedendem Petroläther um.

Weiße Nadeln vom Schmp. 53°. In allen organischen Mitteln leicht löslich. Wird von verdünnten wäßrigen Laugen ziemlich schwer aufgenommen. Etwas löslich in Wasser.

0.0691 g Sbst.: 0.1893 g CO<sub>2</sub>, 0.0432 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 75.0, H 6.8.

Gef. » 74.7, » 6.9.

Das Hydrindon-Derivat läßt sich in Pyridin-Lösung leicht benzoylieren. Das Produkt krystallisiert man aus Ligroin um. Glänzende, weiße Nadeln vom Schmp. 113—114°.

Mit Benzaldehyd kondensiert sich dieses Hydrindon auch bei längerem Stehen der in üblicher Weise angesetzten Mischung nicht, sondern wird unverändert zurückgewonnen.

Semicarbazon. Bildet sich wegen der Nachbarschaft des Methyls wesentlich langsamer als das Semicarbazon der Stammsubstanz. Weiße, glasglänzende Kryställchen, die sich bei längerem Liegen am Licht citronengelb färben. Schwer löslich in allen gebräuchlichen Mitteln; wird auch von verdünntem Alkali nur schwer aufgenommen. Fängt von etwa 220° an sich zu bräunen, erweicht dann allmählich und schmilzt bei 230—232°.

0.1684 g Sbst.: 26.7 ccm N (23°, 768 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 18.0. Gef. N 18.0.

### 3.4-Dimethyl-7-oxo-hydrindon-1 (Formel VII).

Der  $\alpha$ -Brom-buttersäureester des *p*-Kresols wird in ähnlicher Ausbeute wie die analogen Ester erhalten, wenn man die Komponenten 5 Stunden auf 130° erhitzt. Das Produkt siedete unter 20 mm Druck bei 160—163°, blieb aber, im Gegensatz zu den analogen Substanzen, flüssig, auch beim Abkühlen mit Eiswasser.

0.2767 g Sbst.: 0.2037 g AgBr. — 0.3204 g Sbst.: 0.2357 g AgBr.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. Br 31.1. Gef. Br 31.3, 31.3.

Zur Darstellung des Hydrindon-Derivates erhitzt man den Ester mit der doppelten Menge Aluminiumchlorid 4 Stdn. im Ölbad auf 130°. Das mit Wasserdampf übertriebene ölige Reaktionsprodukt erstarrt zwar allmählich, wird jedoch zweckmäßig nicht abfiltriert, sondern zunächst in Äther aufgenommen. Der nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibende Rückstand wird mit wenig niedrig siedendem Petroläther verrieben, abgesaugt und aus dem gleichen Mittel umkrystallisiert.

Derbe, farblose, glasglänzende Krystalle. Der Körper hat denselben Schmelzpunkt — 53—54° — wie sein Isomeres. Leicht löslich in allen organischen Mitteln; mäßig in heißem Wasser.

0.2924 g Sbst.: 0.8088 g CO<sub>2</sub>, 0.1873 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.0, H 6.8.

Gef. » 75.4, » 7.2.

Semicarbazon. Scheidet sich, wie bei der Stammsubstanz, sofort aus, wenn die Lösungen der Komponenten vermischt werden. Kleine, derbe Kryställchen aus Methylalkohol, in dem es auch in der Hitze ziemlich schwer löslich ist. Schmp. 217° unter vorhergehendem Erweichen.

0.1424 g Sbst.: 23.3 ccm N (22°, 759 mm).

$C_{12}H_{15}O_2N_3$ . Ber. N 18.0. Gef. N 18.4.

**Benzalverbindung.** Ein Gemisch von Hydrindon, Aldehyd und 50-prozentiger Natronlauge erstarrt beim Schütteln sofort zu einem dicken, orangefarbigem Brei. Säuert man nach einiger Zeit mit Salzsäure an, so scheidet sich eine ölige Substanz ab, die beim Verreiben mit Alkohol fest wird und daraus umkrystallisiert werden kann.

Glasglänzende, gelbliche, flache Nadelchen vom Schmp. 114°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Ligroin, schwerer in Äther. Löslich in Alkalien.

0.1884 g Sbst.: 0.5669 g  $CO_2$ , 0.1061 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{16}O_2$ . Ber. C 81.8, H 6.1.

Gef. > 82.1, > 6.3.

Greifswald, Chemisches Institut.

#### 401. J. v. Braun und H. Deutsch: Über neue Halogen-Verbindungen der normalen Butan-Reihe.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.)

(Eingegangen am 11. November 1911.)

In der ersten Abhandlung über die Spaltung quartärer Ammoniumhydroxyde<sup>1)</sup> hat der eine von uns gezeigt, daß die Richtung des Zerfalls bei Verbindungen  $X.N(CH_2)_3.OH$ , worin X eine beliebige Kohlenwasserstoffkette bedeutet, nicht beeinflußt wird, wenn X an seinem Ende eine Substitution erleidet, und daß insbesondere phenoxylierte quartäre Ammoniumhydroxyde,  $C_6H_5O.(CH_2)_x.N(CH_2)_3.OH$ , beim Zerfall fast im selben Umfang wie die phenoxylfreien Verbindungen Trimethylamin und Wasser abspalten unter gleichzeitiger Bildung ungesättigter Äther,  $C_6H_5O.C_xH_{2x-1}$ . Über die Konstitution dieser letzteren wurde die Vermutung geäußert, daß sie wohl, in Analogie mit den Zerfallsprodukten andersartig substituierter Ammoniumhydroxyde, die Doppelbindung am Ende ihrer Kohlenstoffkette tragen,  $[C_6H_5O.(CH_2)_{x-2}.CH:CH_2]$ ; diese Annahme bedurfte aber noch der experimentellen Begründung. Wir haben uns bemüht, diesen Beweis zu erbringen, und wählten unter mehreren sich bietenden Wegen einen, dessen Durchforschung zugleich eine ganz neue synthetische Verwendbarkeit der ungesättigten Phenoläther versprach: Er besteht in ihrer Behandlung zunächst mit Brom, wobei die Doppelbindung abgesättigt wird, und dann mit Bromwasserstoff,

<sup>1)</sup> A. 382, 1 [1911].