

lernt. Man wird daher warten müssen, bis Hr. Hantzsch seine Untersuchungen auf weitere tautomere Verbindungen ausgedehnt hat, denn erst an der Hand eines genügend umfangreichen Materials wird sich ein sicheres Urteil über den Wert des Verfahrens an sich und im Vergleich zu den anderen Methoden gewinnen lassen.

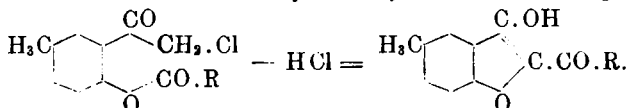
Im übrigen möchte ich zum Schluß die Hoffnung aussprechen, daß Hr. Hantzsch auf Grund einer vorurteilslosen, eingehenden Prüfung der spektrochemischen Methode und ihrer Leistungen zu dem günstigeren Urteil zurückkehren werde, das er früher über sie gehabt hat¹⁾, zumal an der Änderung seiner Meinung in letzter Linie nur ein unglücklicher Zufall Schuld trägt. Denn wenn Hrn. Hantzsch bei der ersten Bearbeitung seiner absorptiometrischen Versuche über den Acetessigester usw. nicht ein wesentliches Versehen untergelaufen wäre, er vielmehr sogleich die richtige Zusammensetzung der Keto-Enol-Gemische erkannt hätte, würde Hr. Hantzsch schwerlich Anlaß genommen haben, die Brauchbarkeit und Genauigkeit der spektrochemischen Methode in dem Maße anzuzweifeln und zu bestreiten, wie er es ohne Grund leider jetzt tut.

Greifswald. Chemisches Institut.

128. K. Auwers: Weiteres über die *C*-Acylderivate der 2-Oxy-cumarone.

(Eingegangen am 26. März 1912.)

Vor einiger Zeit²⁾ teilte ich mit, daß die Ester des *o*-Chlor-aceto-*p*-kresols bei der Behandlung mit Alkalicarbonaten Chlorwasserstoff abspalten und durch eine eigentümliche Atomverschiebung in Ketoderivate des 4-Methyl-2-oxy-cumarons übergehen:



Die im Folgenden beschriebenen Versuche hatten den Zweck, die angenommene Konstitution dieser Körper noch sicherer zu beweisen und ihren chemischen Charakter schärfer festzustellen.

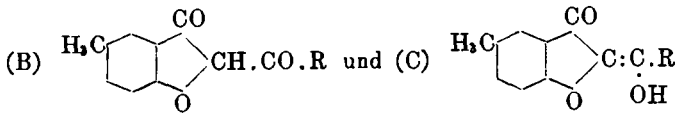
der optischen Methode. . . . Danach sind natürlich auch die angeführten Mittelwerte nur Annäherungswerte.*

»Da er (der homogene Acetessigester) wegen der starken Absorption nur in sehr dünnen Schichten bis zu 0.02 mm photographirt werden konnte, . . . so ist die optische Methode in diesem Falle besonders ungenau und irreführend.«

¹⁾ Vgl. B. 43, 105 [1910].

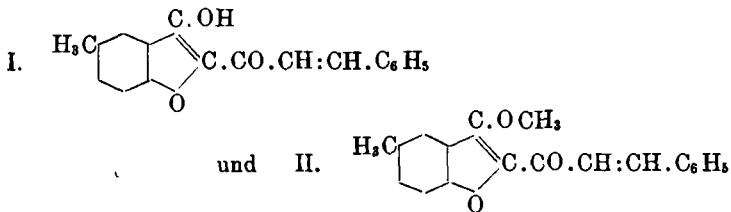
²⁾ B. 43, 2192 [1910].

In ersterer Hinsicht kam es vor allem darauf an, die desmotropen Formeln



noch bestimmter auszuschließen.

Das Schema (C) kann nicht mehr in Frage kommen, da es inzwischen gelungen ist, sowohl von dem freien Aceto-Derivat ($R = CH_3$), wie von dessen Methyläther Benzalverbindungen herzustellen, denen nur die Formeln

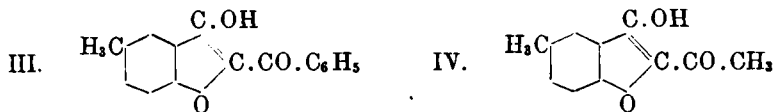


zukommen können.

Formel (B) läßt sich nicht mit der gleichen Sicherheit widerlegen; da aber auch alle neueren Versuche, eine zweite Ketogruppe in den fraglichen Verbindungen nachzuweisen, erfolglos geblieben sind, diese Substanzen samt ihren Semicarbazonen, Phenylhydrazonen usw. sich vielmehr bei allen Reaktionen ausnahmslos wie hydroxylhaltige Körper verhalten, kann auch jene Formel nicht ernstlich in Betracht gezogen werden.

Fraglich könnte höchstens sein, ob vielleicht neben den stabilen Keto-Enol-Formen dieser Substanzen auch labile Diketo-Modifikationen existenzfähig sind.

Bereits früher ist angegeben worden, daß das Benzo-Derivat III sowohl in dünnen, feinen Nadeln, wie in derben, vierseitigen



Platten auftreten kann. Irgend welche chemische Unterschiede haben sich bei diesen beiden Modifikationen nicht feststellen lassen; auch schmelzen sie beide bei der gleichen Temperatur —

112° — vielleicht weil sich die unbeständigere Form während des Erhitzens bereits in die andere verwandelt¹⁾.

Deutlicher sind die Unterschiede der beiden Modifikationen, die beim Aceto-Derivat (IV) bestehen. Neben der früher beschriebenen Form vom Schmp. 86—87° existiert eine zweite, die bei 103—104° schmilzt, und man kann nach Belieben die eine Substanz in die andere verwandeln. Aber auch in diesem Falle spricht nichts dafür, daß die beiden Modifikationen chemisch verschieden von einander sind, sondern die Versuche, deren Einzelheiten im experimentellen Teil besprochen werden, machen es wahrscheinlich, daß auch hier nur ein Fall von Dimorphismus der Keto-Enol-Form vorliegt.

Man kann nach alledem an dem Schema (A) für diese Acyl-oxy-cumarone festhalten.

Danach können diese Verbindungen ihrer Konstitution nach einmal mit den aromatischen *o*-Oxy-ketonen und andererseits mit den Enolformen der β -Diketone vom Typus des Benzoyl-Acetons und -Benzophenons verglichen werden. Es war daher zu ermitteln, welcher von diesen beiden Körpergruppen sich jene Ketone in ihrem chemischen Verhalten anschließen.

Gegen Keton-Reagenzien verhalten sich die Körper, soweit sie überhaupt mit ihnen reagieren (vergl. die frühere Mitteilung), wie die aromatischen Oxy-ketone. Denn sie bilden, wie diese, normale und beständige Semicarbazone und Phenylhydrazone, während bekanntlich jene β -Diketone statt dessen mehr oder weniger leicht Pyrazolderivate liefern. Ob sich bei höherer Temperatur oder durch bestimmte Agenzien auch die Cumaron-Abkömmlinge in Pyrazole umwandeln lassen, ist noch nicht sicher festgestellt; nach vorläufigen Versuchen, die mit dem Phenylhydrazon des 1-Aceto-2-oxy-cumarons angestellt wurden, kann man sagen, daß jedenfalls dieses Hydrazon keine ausgeprägte Neigung zur Umlagerung in ein Pyrazolderivat besitzt.

Auch die Acylverbindungen dieses Phenylhydrazons entsprechen in jeder Beziehung den analogen Benzolderivaten. Hervorgehoben sei nur Folgendes:

Bei meinen Untersuchungen über die Wanderungsfähigkeit von Säureresten konnte ich u. a. feststellen, daß *O*-Ester der allgemeinen

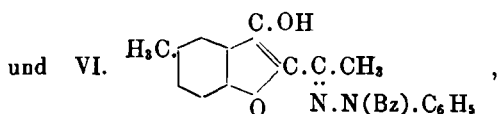
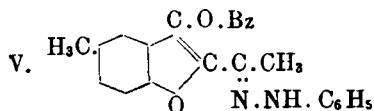
¹⁾ Bei manchen, frisch aus Alkohol umkrystallisierten Präparaten wurde beobachtet, daß sie beim Einbringen in ein Bad von 90—95° schmolzen, wieder erstarrten und darauf bei 112° zum zweitenmal schmolzen. Näher verfolgt wurde die Erscheinung nicht, da sich die beiden Modifikationen der Aceto-Verbindung bequemer untersuchen ließen.

Form A durch Erhitzen mit Eisessig in die isomeren *N*-Derivate B übergeführt werden:



Im Zusammenhang damit steht die weitere Tatsache, daß die Hydrazone A bei der reduktiven Spaltung Anilin und Säureanilid, die isomeren Verbindungen B aber nur Säureanilid liefern.

Entsprechend bestehen die beiden isomeren Verbindungen



von denen die erste bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure Anilin und Benzanilid bildet, während aus der zweiten nur Benzanilid entsteht. Wahrscheinlich geht auch der *O*-Ester beim Kochen mit Eisessig in das *N*-Derivat über, doch läßt sich dies nicht bestimmt behaupten, da das erhaltene alkalilösliche Reaktionsprodukt nur unvollkommen gereinigt werden konnte. Übrigens beweist die Tatsache, daß bei der Reduktion des *O*-Esters ein Teil der Benzoylgruppen zum Stickstoff wandert, genügend den phenolischen Charakter des Hydroxyls im Aceto-oxy-cumaron, denn am alkoholischen Sauerstoff haften die Acyle so fest, daß sie, nach den bisher vorliegenden Beobachtungen, der gleichen Wanderung nicht fähig sind.

Acyliert man das methylierte Aceto- oder Benzo-oxy-cumaron, so entstehen — nach verschiedenen Methoden — regelmäßige *O*-Ester

vom Schema $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \begin{array}{c} \text{C.O.Ac} \\ | \\ \text{C.CO.R} \end{array}$, von denen einige bereits früher

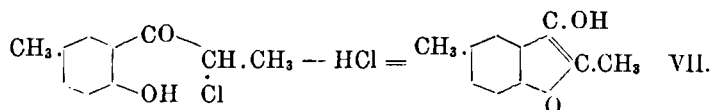
beschrieben worden sind. Die Bildung von *C*-Acyilverbindungen wurde bisher in keinem Falle beobachtet. Auch hierin stimmen diese Körper mit den aromatischen Oxyketonen überein, während bei der Acylierung von β -Diketonen je nach den Versuchsbedingungen entweder *O*-Ester oder *C*-Acyilverbindungen oder beide neben einander entstehen.

In bemerkenswertem Gegensatz zu den besprochenen Reaktionen steht das Verhalten jener Cumaronderivate bei der Alkylierung. Die Aufklärung der hier herrschenden Verhältnisse hat viel Mühe

verursacht, da die verschiedene Wirkungsweise von Halogenalkylen und Alkylsulfaten (vergl. die nachfolgende Mitteilung) bei Beginn dieser Versuche noch nicht bekannt war, und der Zufall es wollte, daß die Alkylierung zuerst gerade unter den Bedingungen untersucht wurde, unter denen der Prozeß, wie später erkannt wurde, den verwickeltesten Verlauf nimmt.

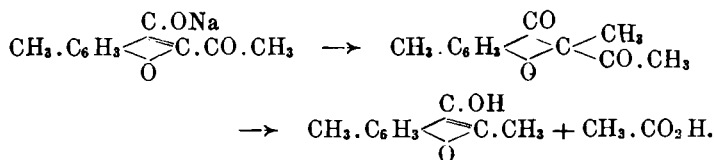
Genauer wurde nämlich zunächst die Einwirkung von Jodmethyl und Natriummethylat in Methylalkohol auf das Methyl-aceto-oxy-cumaron studiert. Alle diese Versuche, bei denen das Mengenverhältnis der Komponenten, Art und Dauer des Erhitzens und andere Versuchsbedingungen in mannigfacher Weise geändert wurden, lieferten ölige Produkte, die zwar unter vermindertem Druck leidlich konstant siedeten, aber bei den Analysen wechselnde Zahlen gaben und Gemische von indifferenten und schwach sauren Substanzen zu sein schienen. Als einziger gut charakterisierter Bestandteil ließ sich aus diesen Gemengen regelmäßig ein kristallisierter Körper vom Schmp. 63° isolieren. Dieser wurde anfangs für den gesuchten Methyläther des Ketons angesehen, bis eine Reihe von Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen unzweifelhaft erwies, daß er das Produkt einer Spaltung sein müsse. Die Ausbeute an dieser Substanz schwankte, doch bildete sie stets das Hauptprodukt der Reaktion.

Die weitere Untersuchung ergab, daß in dem Körper das 1.4-Dimethyl-cumaranon oder 1.4-Dimethyl-2-oxy-cumaron (VII) vorlag. Abgesehen von den Eigenschaften der Verbindung bewies dies vor allem ihre Synthese, die nach der Gleichung:



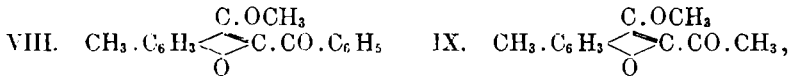
glatt verlief.

Die Entstehung dieser Substanz deutete darauf hin, daß bei der Methylierung des ursprünglichen Ketons primär der Hauptsache nach ein C-Methylderivat entstanden war, das unter dem Einfluß des vorhandenen Alkalis dann nach bekannten Analogien gespalten worden war:



Ob daneben auch O-Methyläther gebildet worden war, ließ sich nicht mit Sicherheit feststellen, ist aber wahrscheinlich.

Bestätigt wurde diese Auffassung des Reaktionsverlaufes durch analoge Versuche mit dem 4-Methyl-1-benzo-2-oxy-cumaron (III). Als beispielsweise dieses Keton mit Jodmethyl, Natriummethylat und Methylalkohol im Rohr auf 100° erhitzt wurde, bestand das Reaktionsgemisch zum allergrößten Teil aus dem Dimethyl-oxy-cumaron vom Schmp. 63° und Benzoesäure-methylester, d. h. aus den Spaltprodukten des *C*-Methylderivats vom ursprünglichen Keton. Daneben konnte in geringer Menge der isomere *O*-Äther (VIII), der



bei 77—78° schmilzt, isoliert werden.

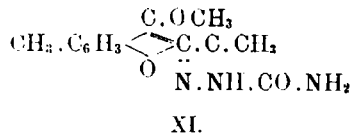
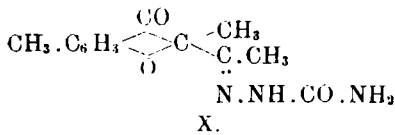
Unter den angegebenen Bedingungen verläuft also die Methylierung dieser Cumaronderivate genau wie die der β -Diketone, die gleichfalls *C*-Alkylderivate liefern, während aus den aromatischen Oxyketonen deren *O*-Äther entstehen. Auch der freiwillige Zerfall der *C*-Alkylderivate der Oxycumaron-Ketone entspricht dem Verhalten der β -Diketone mit einem aromatischen Radikal; denn wenn man z. B. Benzoylacetone mit Jodmethyl und Natriummethylat zu methylieren versucht, so erhält man, wie schon Claisen fand, an Stelle des erwarteten Methylierungsprodukts dessen Spaltderivate: hauptsächlich Phenyl-äthyl-keton und Essigsäure.

Während bei der besprochenen Methylierungsart die *O*-Äther der acylierten Oxy-cumarone nur als Nebenprodukte in ganz untergeordneter Menge auftreten, werden sie ausschließlich oder fast ausschließlich gebildet, wenn man Dimethylsulfat auf die wäßrig-alkalische Lösung der Oxyketone einwirken läßt. Ob überhaupt daneben geringe Mengen der isomeren *C*-Alkylderivate oder deren Spaltungsprodukte entstehen, ist fraglich. Bei dieser Methylierungsweise verhalten sich also die Cumaronderivate wie die aromatischen Oxyketone.

Auch die chemischen Eigenschaften dieser *O*-Äther entsprechen mehr denen der Phenoläther, denn sie sind gegen Laugen auch in der Hitze beständig und werden nur durch heiße Säuren verseift. Untersucht wurde außer dem oben erwähnten *O*-Methyläther des Benzo-Derivates die analoge Verbindung des Aceto-Körpers, die bei 98° schmilzt (IX).

Da die *C*-Alkylderivate der acylierten Oxy-cumarone wegen ihrer Empfindlichkeit gegen Alkalien direkt nicht faßbar waren, wurde versucht, ob vielleicht ihre Semicarbazone beständiger seien und isoliert werden könnten. Zu diesem Zweck behandelte man das Semicarbazone des Aceto-Derivates mit Jodmethyl und Alkali, nachdem Vorversuche mit dem Semicarbazone des *o*-Aceto-*p*-kresols

gezeigt hatten, daß in diesem das Hydroxyl glatt methyliert werden kann, ohne daß dabei der Semicarbazid-Rest eine Veränderung erleidet. Die Methylierung jenes Semicarbazons führte zu einem Gemisch verschiedener Produkte, aus dem zwei Semicarbazone und das Dimethyl-oxy-cumaron vom Schmp. 63° isoliert werden konnten. Das Auftreten dieses Körpers zeigte an, daß, wie bei der Methylierung des freien Ketons, ein Teil des entstandenen C-Methyl-Derivats Spaltung erlitten hatte. Ein anderer Teil war jedoch der Zersetzung entgangen, denn das eine der beiden Semicarbazone, das bei 223° schmolz, enthielt ein an Kohlenstoff gebundenes Methyl, da es bei der Spaltung mit Schwefelsäure das eben erwähnte Dimethyl-oxy-cumaron lieferte. Allerdings ist es fraglich, ob es das normale Semicarbazon von der Formel X darstellte; Näheres darüber findet sich im experimentellen Teil.



Das andere, in geringerer Menge entstandene Semicarbazon erwies sich als das O-Methyl-Derivat XI (vergl. unten). Die Methylierung mit Jodmethyl und alkoholischem Alkali erfolgt also auch beim Semicarbazon ganz überwiegend am Kohlenstoff. Der Umstand, daß daneben etwas O-Äther entsteht, läßt vermuten, daß dies auch bei der entsprechenden Methylierung des freien Ketons der Fall sein wird.

Die Methylierung mit Dimethylsulfat und wäßrigem Alkali führt wie beim freien Keton glatt zu einem O-Methyläther (XI). Dieses methylierte Semicarbazon kommt in zwei Modifikationen vor, von denen die eine, schwerer lösliche, bei 240°, die andere bei 173° schmilzt. Heißer Eisessig und ähnliche Mittel lagern die niedriger schmelzende Form in die höher schmelzende um. Ob es sich hier um Stereoisomerie handelt, läßt sich auf Grund der bisherigen Untersuchung nicht entscheiden. Beide Isomere geben bei der Spaltung mit heißer 30-prozentiger Schwefelsäure den O-Methyläther des Aceto-Derivats — Schmp. 98° —, doch wird bei dieser Operation möglicherweise die labilere Form zuvor in die beständigere verwandelt. Aus dem Äther (98°) und Semicarbazid wurde regelmäßig nur das Semicarbazon vom Schmp. 240° gewonnen; diese Versuche sind in dessen nur mit kleinen Mengen angestellt worden.

Erwähnt sei endlich noch, was bereits in anderem Zusammenhange mitgeteilt wurde¹⁾, daß auf Zusatz eines Phenyl Diazonium-

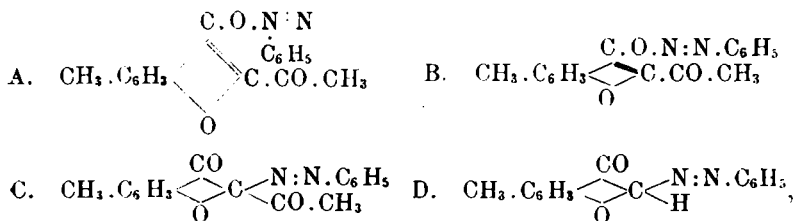
¹⁾ A. 381, 269, 274 f. [1911]. — Auf S. 274, Zeile 17 v. o. ließ statt «Diketon» »4-Methyl-keto-cumaranon«.

salzes zur alkalischen oder essigsäuren Lösung des Aceto- oder des Benzo-Derivates sofort das Acyl abgespalten und das Phenylhydrazon $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ (XII) gebildet wird.

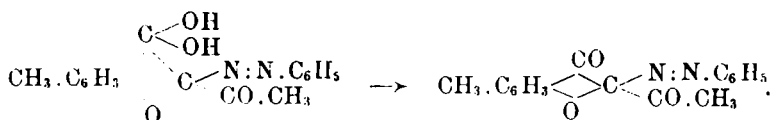
Aus den geschilderten Verhältnissen ergibt sich, daß im großen und ganzen die 1-Acyl-2-oxy-cumarone samt ihren Derivaten in ihrem chemischen Verhalten den *O*-Oxy-ketonen der Benzolreihe ähneln, also im wesentlichen »aromatischen« Charakter besitzen, so lange sie echte Cumaronderivate sind, d. h. so lange die Doppelbindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen des sauerstoffhaltigen Ringes erhalten bleibt. Trotz dieser allgemeinen Ähnlichkeit unterscheiden sich aber jene Verbindungen dadurch charakteristisch von den Benzolderivaten, daß sie mehr als diese zu Additionsreaktionen befähigt sind. Kommt aber eine solche zustande, so geht naturgemäß der aromatische Charakter verloren, und es entstehen Diketoverbindungen, die den entsprechenden Vertretern dieser Körpergruppe mit offenen Ketten an die Seite zu stellen sind.

Deshalb führt die Methylierung mit Dimethylsulfat, die als direkter Substitutionsvorgang aufgefaßt werden kann, zu den aromatischen *O*-Methyläthern, während sich das Jodmethyl anlagert und ein hydroaromatisches *C*-Methylderivat liefert.

Auch bei der zuletzt erwähnten Umsetzung mit Diazoniumverbindungen wird es direkt oder indirekt zur intermediären Bildung eines Anlagerungsproduktes kommen. Entweder vereinigen sich nämlich die Komponenten zu dem Salz A, bezw. nach Dimrothscher Auffassung zu dem *O*-Azokörper B:

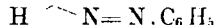


worauf nach Dimroth die Umlagerung in den *C*-Azokörper C erfolgt. Oder diese Substanz entsteht nach dem Schema:



Der auf dem einen oder anderen Wege gebildete Azokörper wird dann, wie die *C*-Alkylderivate, durch Alkali gespalten, wobei zunächst die

Azoverbindung D entsteht. Diese lagert sich endlich in das isomere Phenylhydrazon XII um. In dieser letzten Reaktion kommt wieder die Tatsache zum Ausdruck, daß die Cumaronderivate den Benzolverbindungen nicht vollkommen gleichartig sind, sondern der «aromatische» Charakter in ihnen weniger scharf ausgeprägt ist. Denn ein Benzolabkömmling mit der Atomgruppierung



würde sich nicht in das hydroaromatische Chinon-hydrazon, sondern in den aromatischen Oxyazokörper



umlagern. Bei dem Hauptteil dieser Arbeit bin ich von Hrn. Dr. R. Apitz, bei einigen abschließenden Versuchen von Hrn. Dr. G. Peters unterstützt worden. Beiden Herren sage ich besten Dank für ihre eifrige und geschickte Mitarbeit.

Experimentelles.

4-Methyl-1-aceto-2-ory-cumaron (IV).

Verschiedene Modifikationen. Der Schmelzpunkt des Ketons ist früher zu 86–87° angegeben worden. Dies gilt für Präparate, die aus Ligroin umkristallisiert worden sind; dabei wurde bei neueren Versuchen der Schmelzpunkt in der Regel noch etwas höher gefunden, nämlich bei 87–89°. Die gleiche Substanz erhält man auch, wenn man das Keton aus einer Lösung in Soda durch Mineralsäuren oder durch Essigsäure fällt; der Schmelzpunkt der getrockneten Niederschläge lag in allen Fällen ohne weiteres bei 87–89°. Diese Modifikation bildet lange, dünne, glänzende Nadeln.

Löst man dagegen das Keton in heißem Methylalkohol, so scheiden sich beim Erkalten kleine, diamantglänzende, derbe Krystalle ab, die bei 103–104° oder 104° schmelzen. Nur ein einziges Mal wurde beobachtet, daß aus einer methylalkoholischen Lösung des Ketons lange, glasglänzende Nadeln auskristallisierten, die sich aber schon nach wenigen Sekunden in jene derben Krystalle verwandelten.

Durch einmaliges Umkristallisieren aus Methylalkohol wird die niedrigschmelzende Form ebenso sicher in die hochschmelzende umgewandelt, wie diese durch einmaliges Umkristallisieren aus Ligroin in die erste. Auch wenn sich auf dem Boden der Lösung des Körpers in Ligroin einige Krystalle vom Schmp. 104° befinden, kristallisieren trotzdem die dünnen Nadeln der bei 87–89° schmelzenden Form aus.

Gemische der beiden Modifikationen schmelzen, ohne vorher zu erweichen, bei 103–104°; in Anwesenheit der hochschmelzenden Form wandelt sich also die andere beim Erhitzen in diese um. Dieselbe Veränderung findet allmählich auch bei Zimmertemperatur statt,

denn als eine Reihe von Präparaten, die ursprünglich bei 87—89° schmolzen, nach einigen Monaten wieder untersucht wurde, war der Schmelzpunkt bei allen auf 103° gestiegen. Erhitzt man aber das Keton auf noch höhere Temperatur, so schmilzt die wiedererstarre Substanz bei etwa 90°.

Beide Formen lösen sich in gleicher Weise in kohlensauren und ätzenden Alkalien; auch werden beide von Eisenchlorid violett gefärbt.

Es ist danach anzunehmen, daß die Substanz (103—104°) eine stabile, der Körper (87—89°) eine labile Modifikation des in der Überschrift genannten Oxyketons oder Keto-Enols darstellen.

Essigsäureester. Läßt man das Oxyketon mit überschüssigem Acetylchlorid in Pyridin einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen, oder kocht man es mit Essigsäureanhydrid, so wird es in normaler Weise acetyliert. Derbe, weiße Krystalle aus Ligroin. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

0.1696 g Sbst.: 0.4184 g CO₂, 0.0835 g H₂O.

C₁₃H₁₂O₄. Ber. C 67.2, H 5.2.

Gef. » 67.3, » 5.5.

Das Acetyl haftet ziemlich locker am Sauerstoff, denn bei einem Versuch, ein Semicarbazon des Körpers darzustellen, wurde das bereits beschriebene Semicarbazon der Stammsubstanz — Schmp. 199° — erhalten.

In dem entsprechenden Benzoesäureester vom Schmp. 128—129° ist der Säurerest fester gebunden, denn er läßt sich unter Schwierigkeit in ein Semicarbazon — Schmp. 220° ohne Zersetzung — überführen, das erst durch alkoholische Laugen verseift wird.

Benzalverbindung (I). 2.5 g Oxyketon und 1.5 g Benzaldehyd in wenig Alkohol werden mit 2 g 50-prozentiger wäßriger Natronlauge versetzt. Unter starker Erwärmung scheidet sich ein Brei gelber Nadeln ab, der nach mehrstündigem Stehen mit Äther gewaschen und dann mit Salzsäure versetzt wird. Das abgeschiedene Produkt wird aus Alkohol umkrystallisiert.

Gelbe Nadeln vom Schmp. 119°. Alkalilöslich. Leicht löslich in Äther und Benzol, mäßig in Eisessig, schwer in Ligroin und Petroläther.

0.1305 g Sbst.: 0.3731 g CO₂, 0.0620 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₃. Ber. C 77.7, H 5.0.

Gef. » 78.0, » 5.3.

Die Umwandlung des 4-Methyl-1-aceto- oder -benzo-2-oxycumarons in das α-Phenylhydrazon des 4-Methyl-keto-cumarons, die auf Zusatz von Diazobenzolchlorid zu einer alkalischen oder essigsäuren

Lösung der Ketone sofort erfolgt, ist schon früher (a. a. O.) besprochen worden. Erwähnt sei nur, daß die Reaktionsprodukte nach einmaligem Umkrystallisieren den richtigen Schmp. 224° besaßen. Auch wurde die Identität durch eine Stickstoffbestimmung festgestellt.

0.2171 g Sbst.: 21.3 ccm N (20° , 765 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N_2$. Ber. N 11.1. Gef. N 11.3.

Phenylhydrazon des Methyl-aceto-oxy-cumarons und Derivate.

Das Phenylhydrazon — Schmp. 128° — ist schon früher beschrieben worden; auch wurde bereits angegeben, daß die Verbindung durch längeres Kochen mit Alkohol verändert wird. Die dabei entstehende Substanz konnte noch nicht völlig rein erhalten werden. Kocht man das Hydrazon mit absolutem Alkohol statt mit gewöhnlichem, so findet gar keine Reaktion statt. Wendet man Eisessig an, so entstehen schmierige Produkte.

Läßt man das Phenylhydrazon (1 Mol.-Gew.) mit Benzoylchlorid (3 Mol.-Gew.) in Pyridin über Nacht stehen und gießt die Lösung dann in verdünnte Schwefelsäure, so scheidet sich ein fester, alkaliumlöslicher Körper aus, der sich aus Alkohol umkrystallisieren läßt und konstant bei $179-180^{\circ}$ schmilzt.

Dieselbe Verbindung erhält man aus dem früher beschriebenen Benzoat des Methyl-aceto-oxy-cumarons — Schmp. $128-129^{\circ}$ — und Phenylhydrazin, wenn man die Komponenten in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Schon nach wenigen Minuten beginnt die Abscheidung des Reaktionsproduktes, das sofort rein ist.

Der Körper ist seiner Entstehung nach das *O*-Benzoylat (V) des Phenylhydrazons. Er bildet gelbliche Nadeln und ist in den meisten Mitteln schwer löslich.

0.0857 g Sbst.: 5.6 ccm N (21° , 744 mm).

$C_{21}H_{20}O_3N_2$. Ber. N 7.3. Gef. N 7.3.

Zur reduktiven Spaltung versetzte man eine alkoholische Lösung der Substanz allmählich mit Zinkstaub und Essigsäure und erwärmte das Gemisch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade. Aus der mit Soda annähernd neutralisierten Flüssigkeit ging mit Wasserdampf Anilin über; aus dem Rückstand ließ sich ohne Mühe Benzanilid isolieren. Die oben angenommene Konstitution der Verbindung ist damit bewiesen.

Das isomere *N*-Benzoylat (VI) wurde durch gelindes Erwärmen einer alkoholischen Lösung äquimolekularer Mengen von Methyl-aceto-oxy-cumaron und *as*-Benzoyl-phenylhydrazin-Chlorhydrat gewonnen. Gelbliches, krystallinisches Pulver aus Alkohol. Schwer löslich in den üblichen Mitteln. Löslich in Alkalien. Schmp. 186° .

0.1360 g Sbst.: 9.2 ccm N (20°, 752 mm).

$C_{24}H_{30}O_3N_2$. Ber. N 7.3. Gef. N 7.6.

Bei der reduktiven Spaltung des Körpers wird keine Spur von Anilin gebildet, dagegen Benzanilid in reichlicher Menge.

Methylierungsversuche mit Dimethylsulfat.

(*O*-Methyläther des 4-Methyl-1-aceto-2-oxy-cumarons.

Schüttelt man eine Lösung des Ketons in verdünnter Natronlauge mit Dimethylsulfat, so scheidet sich allmählich ein gelblicher fester Körper ab. Man fährt, eventuell unter Nachfügen von Lauge oder Sulfat, mit Schütteln fort, bis die Ausscheidung nicht mehr zunimmt, und krystallisiert dann das Produkt aus heißem Methylalkohol um.

Glänzende, farblose Nadeln vom Schmp. 98—99°. Löst sich in der Wärme in den meisten organischen Mitteln leicht, jedoch schwer in Petroläther. Wird von heißer Natronlauge nicht angegriffen und von konzentrierter Schwefelsäure mit blaßgelber Farbe gelöst.

0.1290 g Sbst.: 0.3333 g CO_2 , 0.0692 g H_2O . — 0.3483 g Sbst.: 0.4265 g AgJ (nach Zeisel).

$C_{12}H_{12}O_3$. Ber. C 70.6, H 5.9, OCH_3 15.2.

Gef. » 70.5, » 6.0, » 16.2.

Semicarbazon. Wird aus dem Methyläther und Semicarbazid als schwach gelbliches Pulver erhalten. Aus heißem Eisessig krystallisiert der Körper in glänzenden, gelb gefärbten Nadeln; in den anderen gebräuchlichen Mitteln ist er sehr schwer löslich oder unlöslich. Schmp. 240°.

0.1259 g Sbst.: 17.7 ccm N (20°, 769 mm).

$C_{15}H_{15}O_3N_3$. Ber. N 16.1. Gef. N 16.2.

Erhitzt man das Semicarbazon auf dem Wasserbade mit 30-prozentiger Schwefelsäure und leitet darauf Wasserdampf durch die Flüssigkeit, so geht ein unscharf schmelzendes Produkt über, das aus einem alkalilöslichen und einem alkalionlöslichen Teil besteht. Die Substanzen erwiesen sich als das freie Oxyketon vom Schmp. 88° und dessen Methyläther (98°); der zurückgebildete Äther war also durch die heiße Schwefelsäure z. T. verseift worden. Glatt erhält man dagegen den Methyläther zurück, wenn man das Semicarbazon durch 1—2-stündiges Kochen mit einer wäßrigen Oxalsäure-Lösung spaltet.

Als bei einem Versuch eine Suspension des Semicarbazons 30-proz. Schwefelsäure direkt mit Wasserdampf behandelt wurde, ging eine Substanz über, die durch ihre Eigenschaften und ihr Semicarbazon

als das bekannte 4-Methyl-cumaranon, $CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{CH}_2$, vom Schmp. 51—52° erkannt wurde. Es war also in diesem Falle das

primär entstandene Methyl-aceto-oxy-cumaron weiter gespalten worden. Das ist insofern bemerkenswert, als die fertig gebildete Verbindung im Gegensatz zu ihren im Cumaron-Ring alkylierten Homologen gegen Laugen und Säuren auch in der Hitze recht widerstandsfähig ist.

Mit Phenylhydrazin liefert der Methyläther ein Phenylhydrazon, das in feinen Nadeln krystallisiert und bei 129° schmilzt. Hydroxylamin verwandelt den Äther in ein weißes Produkt, das nicht näher untersucht worden ist.

Benzalverbindung. Wurde analog wie die Benzalverbindung des freien Oxyketons dargestellt. Gelbe Nadeln aus Methylalkohol. Schmp. 131–133°¹⁾.

0.1390 g Subst.: 0.3970 g CO₂, 0.0748 g H₂O.

C₁₉H₁₆O₃. Ber. C 78.1, H 5.5.

Gef. » 77.9, » 6.0.

Methylierung des Semicarbazons vom 4-Methyl-1-aceto-2-oxy-cumaron.

Ein Vorversuch wurde mit dem Semicarbazon des 1-Aceto-*p*-kresols angestellt, das aus dem Keton in der üblichen Weise leicht erhalten wird, aus absolutem Alkohol in weißen Nadeln krystallisiert und zwischen 221° und 225°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, schmilzt.

0.1409 g Subst.: 25.6 ccm N (18°, 750 mm).

C₁₀H₁₃O₂N₃. Ber. N 20.3. Gef. N 20.6.

Schüttelt man die alkalische Lösung dieses Semicarbazons mit überschüssigem Dimethylsulfat, so scheidet sich allmählich der Methyläther des Semicarbazons ab, der erheblich löslicher in organischen Mitteln ist als die Stammsubstanz. Weiße Nadeln aus Methylalkohol. Schmp. 199°.

0.1748 g Subst.: 29.6 ccm N (16°, 751 mm).

C₁₁H₁₅O₂N₃. Ber. N 19.0. Gef. N 19.4.

Die Konstitution des Körpers wurde noch durch eine Synthese aus dem Methyläther des Aceto-*p*-kresols und Semicarbazid bewiesen. Der Methyläther war mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbade dargestellt worden. Sdp.₇₆₀ = 254°; Sdp.₁₁ = 132°.

Behandelt man das Semicarbazon des Methyl-aceto-oxy-cumarons in der gleichen Weise, so erhält man ein Rohprodukt, das aus zwei Körpern besteht; beide sind unlöslich in Alkalien, lassen sich aber durch ihre verschiedene Löslichkeit in Methylalkohol trennen. Der größere Teil bleibt beim Auskochen mit Methylalkohol ungelöst, schmilzt bei 240° und ist identisch mit dem oben beschriebenen Semicarbazon des Methyläthers (98°). Aus dem methyl-

¹⁾ Bei einem zweiten Präparat konnte dieser Schmelzpunkt nicht wieder erreicht werden; die Substanz schmolz vielmehr konstant, aber unscharf zwischen 116° und 120°.

alkoholischen Auszug scheiden sich beim Erkalten gelblich gefärbte Nadeln ab; eine weitere Menge kann durch Eindampfen der Lösung gewonnen werden. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmilzt der Körper konstant bei 172—173°. Die Substanz ist gleichfalls ein Monomethylderivat des ursprünglichen Semicarbazons und wird durch einstündiges Erwärmen mit Eisessig auf dem Wasserbade glatt in das Isomere vom Schmp. 240° umgewandelt.

0.1248 g Sbst.: 17.7 ccm N (18°, 762 mm).

$C_{13}H_{15}O_3N_3$. Ber. N 16.1. Gef. N 16.4.

O-Methyläther des 4-Methyl-1-benzo-2-oxycumarons (VIII).

Die Methylierung wird in derselben Weise durchgeführt wie bei der entsprechenden Aceto-Verbindung, doch kann man auch statt einer alkalischen Lösung des Oxyketons dessen schwer lösliches Natriumsalz in der Lauge suspendieren und mit Dimethylsulfat schütteln. Das schwere Pulver verwandelt sich allmählich in leichte Kryställchen, die nach Beendigung des Prozesses mehrfach aus Methylalkohol umkrystallisiert werden.

Feine, glänzende Nadeln vom Schmp. 77—78°. Im allgemeinen leicht löslich, mäßig in Petroläther.

0.0950 g Sbst.: 0.2670 g CO₂, 0.0513 g H₂O.

$C_{17}H_{14}O_3$. Ber. C 76.7, H 5.3.

Gef. » 76.7, » 6.0.

Bei der Behandlung nach Zeisel spaltet der Körper rasch Jodmethyl ab: eine quantitative Bestimmung, die mit sehr wenig (0.0601 g) Substanz ausgeführt wurde, lieferte 10.0% OCH₃, statt ber. 11.7%.

Methylierungen mit Jodmethyl.

a) *Methylierung des 4-Methyl-1-aceto-2-oxycumarons*.

Auf die unter wechselnden Bedingungen angestellten Methylierungsversuche braucht nicht im einzelnen eingegangen zu werden; es genügt die Angabe, daß der Prozeß am glattesten verläuft, wenn man das Oxyketon (1 Molgew.) mit Natrium (1 Atomgew.) und Jodmethyl (1½ Molgew.) in Methylalkohol 2—3 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Man verjagt das überschüssige Jodid und den Alkohol, schüttelt das hinterbliebene ölige Produkt in ätherischer Lösung einmal mit Sodalösung, trocknet über Natriumsulfat, destilliert den Äther ab und rektifiziert den Rückstand im Vakuum. In der Regel geht bei weitem die Hauptmenge unter einem Druck von 15 mm bei 125—127° über; bei nochmaliger Destillation siedet der Körper konstant bei 125°. Die Substanz neigt sehr dazu, ölig zu bleiben, und fängt mitunter erst

nach Tagen an, zu erstarren, verwandelt sich aber beim Impfen mit einem fertigen Krystall sofort in eine harte, weiße Masse.

Der Körper krystallisiert aus Ligroin in glasglänzenden Nadeln, aus Methylalkohol in kleinen, seideglänzenden Nadelchen und schmilzt konstant bei 63°. Er besitzt einen durchdringenden, lange anhaftenden, süßlichen Geruch, an dem man sofort das Auftreten der Substanz erkennt. Mit Wasserdampf ist die Verbindung flüchtig und scheidet sich aus dem Destillat in feinen, weißen Nadeln ab, doch bleibt ein Teil im Wasser gelöst; handelt es sich um den Nachweis kleiner Mengen, so muß daher das Destillat mit Äther ausgezogen werden. Wäßrige Laugen und Sodalösung nehmen den Körper fast gar nicht auf; dagegen trübt sich eine alkoholisch-alkalische Lösung beim Verdünnen mit Wasser höchstens geringfügig; auf Säurezusatz fällt die Substanz wieder aus. Die Verbindung hat sehr schwach sauren Charakter; man kann sie daher aus einer ätherischen Lösung durch Soda nur durch sehr häufig wiederholtes Ausschütteln herausziehen, und umgekehrt läßt sie sich auch aus ätzalkalischen Lösungen z. T. durch Äther ausschütteln.

Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen beweisen, daß der Körper kein Methyläther des ursprünglichen Ketons, sondern das Produkt einer Spaltung ist.

I. 0.1747 g Subst.: 0.4753 g CO₂, 0.1059 g H₂O. — II. 0.1539 g Subst.: 0.4205 g CO₂, 0.0898 g H₂O. — III. 0.2117 g Subst.: 0.5751 g CO₂, 0.1216 g H₂O.

0.0763 g Subst. in 15.48 g Benzol: 0.1700° Depression. — 0.1326 g Subst. in 15.48 g Benzol: 0.2850° Depression.

C₁₀H₁₀O₂. Ber. C 74.1, H 6.2, Molgew. 162.
Gef. » 74.2, 74.5, 74.1, » 6.8, 6.5, 6.4, » 149, 154.

Da zu vermuten war, daß in dem Körper das 1.4-Dimethyl-2-oxycumaron (VII) vorlag, wurde versucht, diese Verbindung analog wie das 4-Methyl-2-oxycumaron synthetisch darzustellen.

Ein Gemisch von 10 g *p*-Kresolmethyläther, 9.5 g α -Brompropionylbromid, 50 g Schwefelkohlenstoff und 10 g Aluminiumchlorid wurde so lange auf 50° erwärmt, bis kein Halogenwasserstoff mehr entwich. Man goß darauf den Schwefelkohlenstoff ab, zersetzte den schmierigen Rückstand mit Eis, nahm das Reaktionsprodukt in Äther auf und dunstete nach dem Trocknen ein. Der feste Rückstand, der sich als ω -[α -Chlor-propionyl]-*p*-kresol, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_3$, erwies,

ließ sich aus Ligroin oder Alkohol umkrystallisieren.

Schwach gelblich gefärbte Nadeln. Leicht löslich in warmem Alkohol und in Benzol, weniger in Ligroin, sehr schwer löslich in

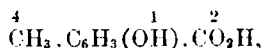
Petroläther. Schmp. 84—85.5°. Von wäßrigen Laugen wird der Körper mit gelber Farbe aufgenommen und rasch verändert.

0.1755 g Sbst.: 0.1300 g AgCl.

$C_{10}H_{11}O_2Cl$. Ber. Cl 17.9. Gef. Cl 18.3.

Wird die Substanz in alkoholischer Lösung mit der doppelten Gewichtsmenge Natriumacetat auf dem Wasserbade erhitzt, so verblaßt die anfangs gelbe Farbe der Lösung allmählich, und beim Eingießen in Wasser scheidet sich ein weißer Körper ab, der bei 63° schmilzt und auch in allen anderen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen Dimethyl-oxy-cumaron übereinstimmt. Dessen Konstitution ist damit bewiesen.

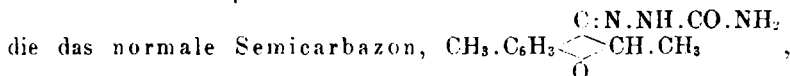
Fügt man Kaliumpermanganat zu einer Lösung der Substanz in eiskaltem Aceton, so wird Methyl-salicylsäure,



gebildet.

Mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin wurden nur schmierige Produkte erhalten, dagegen bildet das Dimethyl-oxy-cumaron mit Semicarbazid zwei gut krystallisierte Verbindungen.

Läßt man äquimolekulare Mengen Keton und Semicarbazid unter den gewöhnlichen Bedingungen in der Kälte auf einander einwirken, so entsteht der Hauptsache nach eine alkaliunlösliche Substanz,



darstellt, denn sie liefert beim Erhitzen mit 30-prozentiger Schwefelsäure glatt das dimethylierte Cumaranon (63°) zurück und besitzt den richtigen Stickstoffgehalt.

0.1207 g Sbst.: 20.7 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{11}H_{13}O_2N_3$. Ber. N 19.2. Gef. N 19.3.

Der Körper kann aus Methyl- oder Äthyl-Alkohol oder Aceton unkrystallisiert werden und schmilzt, mäßig rasch erhitzt, scharf und konstant bei 191°. Gegen kochende Laugen ist er beständig, wird aber von heißem Eisessig ziemlich rasch zersetzt.

Überschüssiges Semicarbazid verwandelt das Dimethyl-cumaron oder sein normales Semicarbazon in eine alkalilösliche Verbindung, die durch Kondensation von 1 Mol. Keton und 2 Mol. Semicarbazid hervorgegangen ist. Die nähere Untersuchung dieses Körpers steht noch aus; nur sei erwähnt, daß er bei 225° schmilzt und in den meisten organischen Mitteln sehr schwer löslich ist. Man kann daher mit seiner Hilfe noch sehr kleine Mengen Dimethyl-cumaron (63°) nachweisen, wenn man die zu prüfende Substanz in alko-

holisch-wäßriger Lösung mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat 1—2 Tage bei gelinder Wärme stehen läßt.

Von seinen niedrigeren Homologen, dem früher beschriebenen 4-Methyl-cumaranon und dem Cumaranon selbst, unterscheidet sich das Dimethylderivat durch seine größere Beständigkeit, namentlich gegen oxydierende Einflüsse. Während jene Körper schon durch kaltes Alkali unter Bildung roter Kondensationsprodukte ziemlich rasch zersetzt werden und Fehlingsche Lösung rot färben, ist die neue Verbindung gegen heiße Laugen und Säuren widerstandsfähig und wirkt auf Fehlingsche Lösung nicht ein, da der Gruppe $-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ die Reaktionsfähigkeit des Komplexes $-\text{CO}-\text{CH}_2-$ abgeht. Bemerkenswert ist auch, daß sich das Dimethyl-Derivat in konzentrierter Schwefelsäure mit grünstichig gelber Farbe löst, während die Cumaranone, die im sauerstoffhaltigen Ring nicht substituiert sind, die Schwefelsäure leuchtend rot oder rot-orange färben.

b) Methylierung des Semicarbazons vom 4-Methyl-1-aceto-2-oxy-cumaron.

Das Semicarbazon (1 Molgew.) wird in Methylalkohol mit Jodmethyl (3 Molgew.) und Natrium (1 Atomgew.) 2 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Nach dem Abtreiben des Jodmethyls und des Alkohols behandelt man mit Wasserdampf, der 1,4-Dimethyl-cumaranon (63°) mit sich reißt. Die nicht-flüchtigen Reaktionsprodukte digeriert man mit Alkohol und Natroulauge unter allmählichem Zusatz von Wasser. Ungelöst bleibt in geringer Menge ein Körper, der nach dem Auskochen mit Alkohol oder besser nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 240° schmilzt und der *O*-Methyläther des ursprünglichen Semicarbazons ist. Aus der dunkelroten alkoholisch-alkalischen Lösung fällt nach genügender Verdünnung mit Wasser auf Zusatz von Säure in ziemlich reichlicher Menge eine Verbindung aus, die anfangs rötlich-gelb gefärbt ist, aber durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Methylalkohol vollkommen farblos erhalten wird.

Glasglänzende, derbe Nadeln vom Schmp. 223° . Im allgemeinen ziemlich leicht löslich.

0.2400 g Sbst.: 0.5282 g CO_2 , 0.1326 g H_2O . — 0.0695 g Sbst.: 9.95 ccm N (22° , 770 mm).

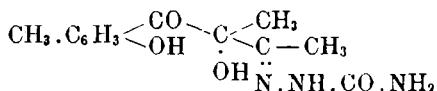
$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. C 55.9, H 6.1, N 15.0.

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$. » » 59.8, » 5.8, » 16.1.

Gef. » 60.0, » 6.2, » 16.4.

Daß die Verbindung ein *C*-Methyl-Derivat des ursprünglichen Semicarbazons ist, ergibt sich daraus, daß durch kochende Schwefelsäure aus ihr das Dimethyl-cumaranon (63°) entsteht. Wäre sie aber das normale *C*-Derivat, so sollte sie ebenso unlöslich in Alkalien

sein wie die Stammsubstanz, was nicht der Fall ist. Man vermutete daher zuerst, daß gleichzeitig eine Anlagerung von Wasser stattgefunden habe, etwa unter Bildung des Phenols



Dem widersprechen aber (s. oben) die Ergebnisse der Analysen. Man könnte allerdings annehmen, daß diese Aufspaltung erst unter dem Einfluß des Alkalis erfolgt und auf Zusatz von Säure die bicyclische Verbindung zurückgebildet wird, wie dies bei ähnlich gebauteu Substanzen tatsächlich mitunter beobachtet worden ist. Auch könnte man zugunsten dieser Annahme auführen, daß der Körper in der Kälte nur von alkoholischen, nicht von wäßrigen Laugen aufgenommen wird. Ein Versuch, die Frage durch weitere Methylierung des Körpers (223°) mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung zu entscheiden, führte nicht zum Ziele. Es wurde allerdings ein Methylierungsprodukt erhalten, das sich in flachen, glänzenden Nadeln fast rein aus der alkalischen Flüssigkeit abschied und nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 192° schmolz. Aber die Analysen erlaubten keine völlig sichere Auswahl unter den verschiedenen Formeln, und da nur geringe Mengen Substanz zur Verfügung standen, wurde von weiteren Versuchen abgesehen. Nur wurde noch festgestellt, daß auch diese Verbindung durch kochende Schwefelsäure in das oft erwähnte Dimethyl-cumaranon (63°) übergeführt wird.

Wenn somit auch die Konstitution des Körpers vom Schmp. 223° nicht völlig aufgeklärt worden ist, so trägt er doch jedenfalls ein Methyl am C₁, und dies ist für die hier in Rede stehenden Fragen das Wesentliche.

c) *Methylierung des 4-Methyl-1-benzo-2-oxycumarons.*

7 g Keton (1 Molgew.) wurden mit der einem Atomgewicht entsprechenden Menge Natrium und mehreren Molgewichten Jodmethyl in Methylalkohol 2—3 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch von Alkohol und überschüssigem Jodmethyl befreit war, wurde es in üblicher Weise gereinigt, getrocknet und dann im Vakuum destilliert. Unter einem Druck von 16 mm ging eine Fraktion von 96° bis etwa 109°, eine zweite von etwa 120—140° über. Bei der zweiten Destillation siedeten die Produkte bei 87—90° und 125—127°; dazwischen ging nur wenig über. Die Menge der ersten Fraktion betrug etwa 2.5 g, die der zweiten etwa 3 g. Außerdem war bei der ersten Destillation im Kolben eine Substanz zurückge-

blieben, die beim Erkalten sofort erstarrte. Ihre Menge wurde auf 0.5—0.75 g geschätzt.

Die Siedepunkte der beiden Destillate ließen vermuten, daß in ihnen Salicylsäuremethylester und das 1.4-Dimethyl-cumaranon vorlagen, und die nähere Untersuchung bestätigte dies. Der Rückstand schmolz nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 77—78°, war also der *O*-Methyläther des Ausgangsmaterials. Dies wurde auch durch direkten Vergleich mit einem auf anderem Wege dargestellten Präparat bestätigt.

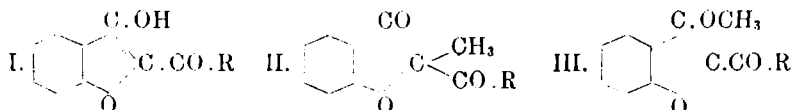
Greifswald, Chemisches Institut.

129. K. Auwers: Über Darstellung von *O*-Alkyl- und *C*-Alkyl-Derivaten.

(Eingegangen am 26. März 1912.)

Man ist im allgemeinen gewohnt, bei Anwendung von Halogenalkylen wie von Dialkylsulfaten die gleichen Alkylierungsprodukte zu erhalten, nur daß in bestimmten Fällen die Sulfate kräftiger wirken als die Haloide und manche Verbindungen liefern, die sich mit Halogenalkylen nicht gewinnen lassen.

In der vorhergehenden Mitteilung ist dargelegt worden, daß im Gegensatz zu dieser Regel aus den Oxyketonen der Formel I ver-



schiedene Methylderivate entstehen, je nachdem man die Alkylierung mit Jodmethyl und Natrium in alkoholischer oder mit Dimethylsulfat und Alkali in wäßriger Lösung vornimmt. Im ersten Falle bilden sich *C*-Methyl-Derivate (II), die sofort weiter zerfallen, im zweiten beständige *O*-Methyläther (III).

Zur Aufklärung der Konstitution einzelner Produkte, die bei dieser Untersuchung gewonnen worden waren, wurden einige Versuche zur Methylierung des Cumaranon-carbonsäureesters oder richtiger 2-Oxy-cumaron-1-carbonsäureesters angestellt. Dabei zeigte sich der gleiche Unterschied, und dies gab Veranlassung zu prüfen, wieweit es sich hier um eine allgemeine Reaktion handle, d. h. in welchen Fällen man auf die angegebene Weise nach Belieben *O*- oder *C*-Alkylderivate darstellen könne.