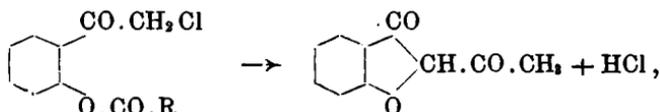


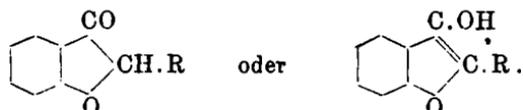
459. K. v. Auwers: Über Ringsprengung und Ringschluß bei Derivaten des Cumaranon und des Acetyl-benzoyls und die Desmotropie solcher Verbindungen.

(Eingegangen am 30. November 1914.)

Bei Untersuchungen über die Bildung von 1-Acylderivaten der Cumaranone aus *o*-Chlor-acetophenolen¹⁾:

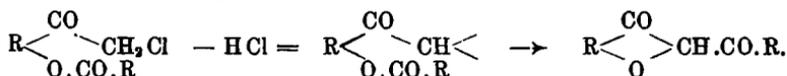


sowie später bei Versuchen über die Alkylierung zweikerniger heterocyclischer Verbindungen²⁾, erhielt ich neben andren Substanzen auch eine Anzahl von 1-Alkyl-cumaranon oder 1-Alkyl-2-oxycumaronen:



Diese Körper zeigten gewisse Eigentümlichkeiten, die bei andren Abkömmlingen des Cumaranon noch nicht beobachtet waren. Namentlich fiel ihr Verhalten gegen Semicarbazid auf. Denn während das Cumaranon selber und seine durch Substitution im Benzolkern entstandenen Derivate mit jenem Reagens als Ketone glatt normale Semicarbazone liefern, entstehen aus den 1-Alkyl-cumaranon in der Regel Gemische alkali-unlöslicher Monosemicarbazone und alkali-löslicher Substanzen, die durch Einwirkung von 2 Molekülen Semicarbazid gebildet werden. Dagegen verhalten sich die

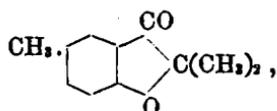
¹⁾ B. 43, 2192 [1910]; 45, 976 [1912]. — In Ergänzung der früheren Ausführungen (B. 43, 2196 [1910]) über den mutmaßlichen Verlauf dieser Reaktion sei bemerkt, daß ich jetzt folgendes Schema für das wahrscheinlichste halte:



Danach würde aus der ursprünglichen Verbindung unter dem Einfluß der Pottasche zunächst ein unbeständiges Gebilde mit freien Valenzen entstehen, das sich sofort in das stabile Cumaronderivat umlagert. In ähnlicher Weise hat man bekanntlich neuerdings eine ganze Reihe von Umlagerungsprozessen gedeutet.

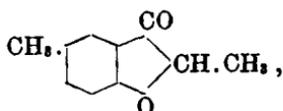
²⁾ B. 45, 994 [1912]; A. 393, 338 [1912].

1.1-Dialkyl-cumaranone gegen Semicarbazid wieder normal, wie das Beispiel des kürzlich beschriebenen 1.1.4-Trimethyl-cumaranons,



zeigt¹⁾, denn diese Substanz liefert auch bei einem Überschuß von Semicarbazid in guter Ausbeute ein alkaliunlösliches Monosemicarbazon.

Am eingehendsten ist von den 1-Alkyl-cumaranonen bisher das 1.4-Dimethyl-Derivat,



untersucht worden; es soll daher vorläufig nur über die Versuche berichtet werden, die mit dieser Substanz in Zusammenhang stehen.

Das Monosemicarbazon jenes Ketons ist schon früher²⁾ beschrieben worden. Es schmilzt bei mäßig raschem Erhitzen scharf bei 191—192°, ist unlöslich in Alkalien, auch in der Wärme, und wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Erwärmen mit starker Salzsäure glatt in das 1.4-Dimethyl-cumaranon zurückverwandelt. Es stellt mithin das normale Reaktionsprodukt dar, was auch die Verbrennungen, die zur Ergänzung der früheren Stickstoffbestimmung ausgeführt wurden, bestätigen.

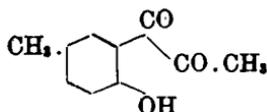
Neben diesem Körper bildet sich regelmäßig ein Biderivat, und zwar um so reichlicher, je mehr Semicarbazid auf 1 Mol.-Gew. Keton angewendet wird. Jedoch entsteht dieses zweite Produkt nur langsam, so daß man, um gute Ausbeuten zu erzielen, bei Verarbeitung größerer Mengen das Reaktionsgemisch 1—2 Wochen, am besten bei einer Temperatur von 40—50°, stehen lassen muß. Auch aus fertigem Monosemicarbazon erhält man den Körper auf die gleiche Weise.

Die Verbindung, die bei 225—226° schmilzt, besitzt einen mäßig stark sauren Charakter, denn sie wird nicht nur von verdünnten Laugen, sondern auch von Sodalösung aufgenommen, jedoch durch längeres Einleiten von Kohlendioxyd wieder ausgeschieden. Es ist danach anzunehmen, daß sich an das Molekül des primär entstandenen

¹⁾ Auwers, B. 47, 2334 [1914].

²⁾ Auwers, B. 45, 991 [1912].

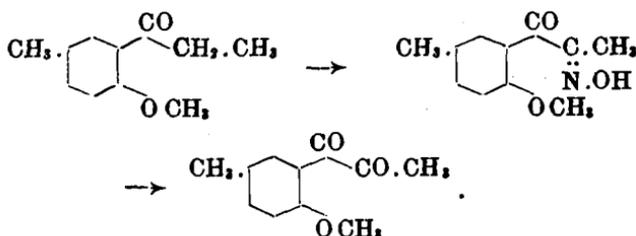
Der nächstliegende Schluß aus den angeführten Tatsachen ist der, daß in dem Spaltungsprodukt die Verbindung:



vorliegt, die man als Acetyl-[2-oxy-5-methyl-benzoyl] oder Methyl-*p*-kresyl-diketon bezeichnen kann. Daraus würde aber weiter folgen, daß dem Disemicarbazon von den beiden oben angegebenen Formeln die zweite zukommt, also bei der Einwirkung des überschüssigen Semicarbazids auf das Monoderivat neben der Ringsprengung eine Oxydation stattfindet.

Durch alkalisches Wasserstoffsperoxyd wird das Spaltungsprodukt glatt zu *p*-Kresotinsäure oxydiert. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert es eine Monoacetylverbindung vom Schmp. 85°, die durch Laugen leicht in den Stammkörper zurückverwandelt wird. Durch Behandlung mit Dimethylsulfat und Alkali läßt sich ein Methyläther gewinnen, der ein farbloses Öl ist und bei 143—145° unter 20 mm Druck siedet.

Wenn auch alle diese Tatsachen für die Richtigkeit der für den Körper angenommenen Formel sprachen, erschien es doch notwendig, wenn möglich auch auf dem Wege der Synthese seine Konstitution zu beweisen. Es wurden daher die Reaktionen, die vom Äthyl-phenylketon zum Acetyl-benzoyl führen, auf den *o*-Propio-*p*-kresol-methyläther übertragen:



Den Äther wählte man an Stelle des freien Phenols, um Nebenreaktionen, die vielleicht bei der Einwirkung der naszierenden salpetrigen Säure eintreten konnten, zu vermeiden.

Sowohl das — bei 91° schmelzende — Oxim, das nach der Methode von Claisen und Manasse¹⁾ mit Amylnitrit und konzentrierter Salzsäure in eisessigsaurer Lösung dargestellt wurde, wie das Diketon — nach H. Müller und v. Pechmann²⁾ durch Kochen mit

¹⁾ B. 22, 526 [1889].

²⁾ B. 22, 2128 [1889].

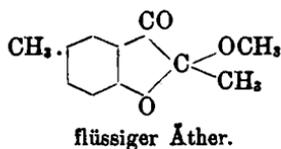
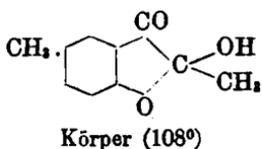
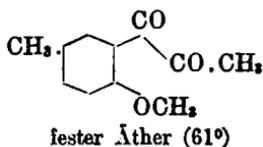
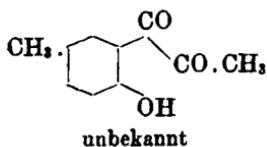
verdünnter Schwefelsäure bereitet — wurden in befriedigender Ausbeute gewonnen. Jedoch erwies sich dieses Endprodukt als nicht identisch mit dem Methyläther des Spaltungsproduktes vom Schmp. 108°, denn es war ein fester Körper, der bei 60–61° schmolz; auch siedete es bedeutend höher — Sdp.₃₀ = 166–169° — und seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure war orangerot gefärbt, während sich jener Äther mit rein gelber Farbe in der Säure löst. Doch besaßen beide Produkte die gleiche empirische Zusammensetzung; es lagen also zwei isomere Methyläther vor.

Zur Aufklärung dieser Verhältnisse war es von Interesse, den Stammkörper des festen Methyläthers kennen zu lernen. Verseifungsversuche fielen im allgemeinen wenig befriedigend aus, da der Äther sowohl gegen starke Säuren, wie gegen kräftige Laugen in der Hitze zu empfindlich ist. Dies ist nicht verwunderlich, denn schon H. Müller und v. Pechmann (a. a. O.) haben gefunden, daß die Körper vom Typus des Acetyl-benzoyls unter verschiedenen Bedingungen sehr leicht unter Wasseraufnahme in ein Molekül Säure und ein Molekül Aldehyd zerfallen. Nur in einem Fall gelang die Abspaltung des Methyls leidlich glatt, nämlich als eine Lösung des Äthers in Schwefelkohlenstoff mit Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad längere Zeit erwärmt wurde. Der alkalilösliche Bestandteil des Reaktionsgemisches stellte jedoch keine neue Substanz dar, sondern war identisch mit dem bei 108° schmelzenden Spaltungsprodukt des Disemicarbazons.

Bestätigt wurde dieses Ergebnis durch den nunmehr angestellten Versuch, das Methyl-*p*-kresyl-diketon unmittelbar aus dem freien *o*-Propio-*p*-kresol darzustellen. Als das Oxyketon in eisessigsaurer Lösung mit überschüssigem Amylnitrit und etwas konzentrierter Salzsäure über Nacht in der Kälte gestanden hatte, ließ sich ohne vorhergehendes Kochen mit Schwefelsäure aus dem Reaktionsprodukt in leidlicher Ausbeute wiederum der Körper vom Schmp. 108° isolieren. Ein isomeres Produkt wurde nicht erhalten.

Danach mußte entweder das mehrfach erwähnte Oxydiketon bei der Methylierung mit Dimethylsulfat und Natronlauge in abnormer Weise reagieren, oder der Körper vom Schmp. 108° war nicht jenes Diketon, sondern irgend ein Umlagerungsprodukt dieser Substanz. Unter Berücksichtigung der Eigenschaften des Körpers und der im Vorstehenden mitgeteilten Tatsachen kam für die zweite Annahme nur eine Möglichkeit in Betracht: durch Wanderung des Hydroxyl-Wasserstoffs an die vom Kern aus gerechnet zweite Ketogruppe und gleichzeitigen Ringschluß konnte aus dem Oxydiketon das 1.4-Dimethyl-

1-oxy-cumaranon-2 entstanden sein. Dann wären die bisher besprochenen Körper folgendermaßen zu formulieren:



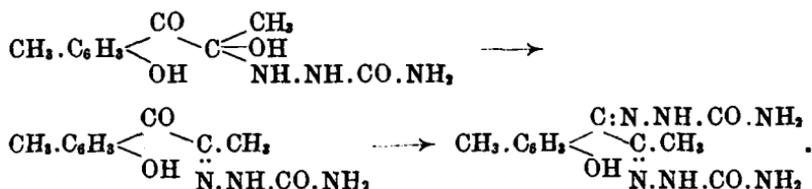
Daß der feste Methyläther die ihm zugewiesene Formel wirklich besitzt, kann schon nach seiner Bildungsweise kaum einem Zweifel unterliegen, denn die Wanderung eines Methyls bei der hydrolytischen Spaltung des Monoxims, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{OCH}_3 \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{N.OH} \end{matrix}$, wäre ein sehr

unwahrscheinlicher Vorgang. Überdies ist aber das chemische Verhalten des Körpers mit jener Formel durchaus im Einklang, denn er liefert je nach den Versuchsbedingungen ein Mono- und ein Di-*p*-nitrophenylhydrazon — Schmp. 212—213° und über 280° — ein Dioxim, das bei 201—202° schmilzt und auch aus dem oben erwähnten Monoxim — Schmp. 101—102° — gewonnen werden kann, und endlich ein Disemicarbazon — Schmp. 239° — von normaler Zusammensetzung.

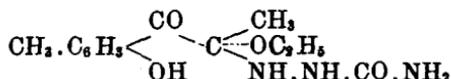
Danach bleibt für den isomeren öligen Methyläther nur die bicyclische Formel übrig, nach der er als normales Methylierungsprodukt des gleichfalls bicyclischen Körpers (108°) erscheint. Dazu stimmt die Tatsache, daß die Substanz im Gegensatz zu ihrem Isomeren durch kochende verdünnte Schwefelsäure leicht verseift wird und das Ausgangsprodukt zurückliefert, denn es ist eine allgemeine Eigenschaft der Äther heterocyclischer Carbinole, die sich vom Cumaron und verwandten Verbindungen ableiten, daß sie gegen heiße Mineralsäuren empfindlich sind.

Gegen die eben entwickelte Auffassung von der Konstitution des Körpers vom Schmp. 108° könnte die Tatsache angeführt werden, daß er, wie oben erwähnt, leicht ein Disemicarbazon bilden kann. Hierbei findet jedoch wahrscheinlich zunächst eine Aufspaltung des Ringes unter Anlagerung von einem Molekül Semicarbazid statt, ähnlich wie beim Monosemicarbazon des 1.4-Dimethyl-cumaranons. Dieses

Produkt spaltet alsdann Wasser ab und bildet mit einem zweiten Molekül Semicarbazid das bekannte Disemicarbazon vom Schmp. 225°:



Gestützt wird diese Ansicht durch die Tatsache, daß der dem flüssigen Methyläther entsprechende Äthyläther (s. unten) mit Semicarbazid gleichfalls das Disemicarbazon vom Schmp. 225° liefert. In diesem Fall wird primär das Anlagerungsprodukt



entstehen, das alsdann Alkohol abspaltet.

Für die hier angenommene Konstitution des »Disemicarbazons« spricht auch folgende Beobachtung: Methyliert man die Verbindung durch Schütteln mit Natronlauge und Dimethylsulfat in der Kälte, so kann man aus dem Reaktionsprodukt eine Substanz vom Schmp. 239° isolieren, die identisch ist mit dem Disemicarbazon des festen

Methyläthers von der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{OCH}_3 \end{array} \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. An der

Natur dieses Körpers zu zweifeln, liegt kein Anlaß vor, da er auf normale Weise entsteht und sich durch die üblichen Mittel, am besten durch kalte rauchende Salzsäure, in den Methyläther des Diketons zurückverwandeln läßt. Daraus darf dann aber weiter geschlossen werden, daß die Stammsubstanz dieses Methylderivates in der Tat das Disemicarbazon des freien Oxydiketons ist.

Allerdings entstehen bei der Methylierung des »Disemicarbazons« noch andere Produkte von sehr verschiedenen Schmelzpunkten. Näher untersucht wurde keine von diesen Substanzen; nur wurde festgestellt, daß die Verbindungen mit hohen Schmelzpunkten dem Körper (239°) in ihrer Zusammensetzung ähneln oder gleichen, während niedriger schmelzende Substanzen erheblich weniger Stickstoff enthalten, also anscheinend durch eine zersetzende Wirkung des Alkalis gebildet werden.

Sehr erschwert wurde die Untersuchung dadurch, daß sich die empirische Zusammensetzung von manchen Semicarbazid-Derivaten und ähnlichen Verbindungen analytisch nicht mit der wünschenswerten Sicherheit feststellen ließ, obwohl viel Zeit und Mühe darauf ver-

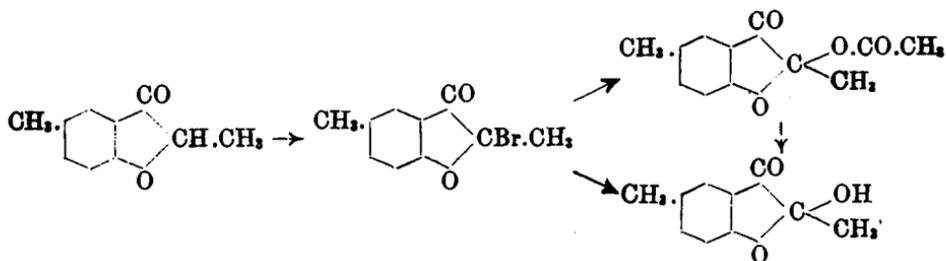
wandt worden sind. So sind z. B. von dem bei 225° schmelzenden Körper im Laufe der Zeit an verschiedenen Präparaten über 20 Analysen ausgeführt worden, ohne daß es gelungen wäre, konstante und innerhalb der üblichen Fehlergrenzen auf die angenommene Formel stimmende Werte zu erhalten. Im Durchschnitt wurde der Wasserstoff um etwa 0.8% zu hoch und der Stickstoff um reichlich ebensoviel zu niedrig gefunden. Die Werte für den Kohlenstoff waren in manchen Fällen befriedigend, wichen aber in andren Fällen um 1–2% bald nach unten, bald nach oben von der Theorie ab. Zum Teil mögen diese Differenzen von technischen Schwierigkeiten der Analyse herrühren; hauptsächlich werden sie aber durch die Beschaffenheit der Präparate bedingt sein, denn Art und Zeitdauer des Trocknens hatte einen unverkennbaren Einfluß auf den Ausfall der Analysen, namentlich auf die Kohlenstoff-Werte. Auf Einzelheiten und Vermutungen gehe ich hier nicht ein, da noch besondere Versuche hierüber angestellt werden sollen. Die Konstitution der fraglichen Verbindungen ergibt sich aus ihren Bildungsweisen und Eigenschaften in der Regel mit genügender Sicherheit, und nur in wenigen Fällen bleibt noch ein Zweifel übrig. Überdies hat die Frage, ob die eine oder andre dieser Verbindungen ursprünglich vielleicht noch ein Molekül Wasser oder Alkohol enthält, nur nebensächliche Bedeutung.

Um den Prozeß, der zur Bildung des Disemicarbazons führt, völlig aufzuklären, wäre es erwünscht gewesen, das Einwirkungsprodukt von einem Molekül Semicarbazid auf den Körper vom Schmp. 108° kennen zu lernen, doch sind die dahin zielenden Versuche bis jetzt vergeblich gewesen. Dagegen gelang es ohne Schwierigkeit eine Verbindung zu gewinnen, die aus einem Molekül des Oxykörpers und einem Molekül *p*-Nitrophenylhydrazin entsteht. Auch wenn man zwei Mol.-Gew. salzsaures *p*-Nitrophenylhydrazin auf das Keton einwirken läßt, erhält man, so lange man in der Kälte arbeitet, dieses Monoderivat, einen schönen, gelben Körper vom Schmp. 175–176°, als Hauptprodukt. Nur in untergeordneter Menge entsteht daneben ein leuchtend roter Körper, der ein Biderivat darstellt. Die nähere Untersuchung dieser Substanzen steht noch aus.

Im Gegensatz dazu liefert der monocyclische Methyläther vom Schmp. 60–61° schon in der Kälte mit *p*-Nitrophenylhydrazin reichliche Mengen des bereits erwähnten Osazons, und man muß daher, um das Monoderivat in guter Ausbeute zu erhalten, jeden Überschuß an Hydrazin vermeiden und bei niedriger Temperatur arbeiten.

War nach alledem nicht mehr daran zu zweifeln, daß der Körper vom Schmp. 108° nicht das Methyl-*p*-kresyl-diketon, sondern ein

Oxyderivat des 1.4-Dimethyl-cumaranons ist, so mußte er sich aus seiner Stammsubstanz weit einfacher auf einem der folgenden Wege gewinnen lassen:



In der Tat verläuft die Synthese auf beiden Wegen sehr glatt. Das 1.4-Dimethyl-1-brom-cumaranon entsteht in vortrefflicher Ausbeute, wenn man zu der Stammsubstanz in Schwefelkohlenstoff die äquimolekulare Menge Brom in der Kälte zufügt. Der farblose Körper schmilzt bei 63—64°. Wird dieses Bromid in essigsaurer Lösung mit Silber- oder Kaliumacetat digeriert, so wird es quantitativ in das Acetat vom Schmp. 85° übergeführt, das bereits aus dem Spaltungsprodukt des Disemicarbazons und Essigsäureanhydrid gewonnen worden war (vergl. oben). Verseifung mit alkoholischer Lauge liefert dann die freie Oxyverbindung vom Schmp. 108°.

Unmittelbar gewinnt man das Oxyderivat, wenn man zu einer siedenden, wäßrig-acetonischen Lösung des Bromids nach und nach fein gepulverte Soda gibt. Auch in diesem Fall ist die Ausbeute fast quantitativ.

Auch die Äther des 1.4-Dimethyl-oxy-cumaranons, wie der Körper vom Schmp. 108° jetzt genannt werden darf, lassen sich bequem und rasch aus dem Bromid darstellen, denn man braucht dazu dieses nur kurze Zeit mit einer Auflösung der äquivalenten Menge Natrium in dem betreffenden Alkohol zu erwärmen. Die Identität der verschiedenen Präparate des Methyläthers, die teils auf diesem Wege, teils durch Methylierung des Oxykörpers gewonnen worden waren, wurde sicher festgestellt; namentlich stimmten auch die physikalischen Konstanten vorzüglich überein. Der Äthyläther ist gleichfalls ein Öl, das bei 145.5° unter 17.5 mm Druck siedet.

Die Tatsache, daß bei der Methylierung des Oxykörpers in alkalischer Lösung das Cumaranonderivat $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix} \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ entsteht, beweist, daß bei der Auflösung des Oxy-cumaranons in Laugen

nicht etwa der Ring durch Anlagerung von Natriumhydroxyd gesprengt wird:



denn dann hätte bei der Methylierung der isomere Ester vom Schmp. 61° entstehen müssen. Dieser bildet sich aber nicht einmal als Nebenprodukt, denn bei der fraktionierten Destillation der rohen Reaktionsprodukte im Vakuum ging schon bei der ersten Destillation stets fast die ganze Menge beim richtigen Siedepunkt über und kein Tropfen bei der Temperatur, die dem Siedepunkt des monocyclischen Äthers entspricht.

Das gleiche läßt sich aus dem Verlauf der Benzoylierung des Dimethyl-oxy-cumaranons folgern. Denn wenn man die Substanz nach der Schotten-Baumannschen Methode benzoyliert, erhält man

das Benzoat $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{O} \end{array} \right\rangle \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{Bz} \\ \text{CH}_3 \end{array}$ vom Schmp. 118—119°, während

die isomere Verbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{O} \cdot \text{Bz} \end{array} \right\rangle \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (s. unten) bei 150° schmilzt.

Der saure Charakter des Oxykörpers beruht also auf der Gruppe —CO.C(OH)— im Furanring, und dem gelben Natriumsalz ist demnach die Formel

$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{O} \end{array} \right\rangle \text{C} \begin{array}{l} \text{ONa} \\ \text{CH}_3 \end{array}$ zu erteilen.

Längere Einwirkung von Laugen verträgt das Oxy-cumaranon jedoch nicht. Läßt man z. B. eine Lösung des Körpers in 8-prozentiger Lauge bei Zimmertemperatur stehen, so färbt sie sich bald dunkelrot, und wenn man nach etwa 24 Stdn. ansäuert, fallen schmierige Produkte aus. Es ist möglich, daß unter diesen Umständen der Ring doch geöffnet wird, und dann weiter unter dem Einfluß des Alkalis Kondensationen von der Art eintreten, wie sie v. Pechmann bei 1.2-Diketonen beobachtet hat.

Nachdem die Natur des Körpers vom Schmp. 108° einwandfrei bestimmt und weiter festgestellt worden war, daß er auch bei solchen Prozessen entsteht, bei denen die Bildung des isomeren monocyclischen Oxydiketons zu erwarten wäre, erhob sich die Frage, ob diese isomere Verbindung überhaupt existenzfähig sei. Wegen experimenteller Schwierigkeiten konnten die zur Beantwortung dieser Frage angestellten Versuche noch nicht bis zu dem entscheidenden Punkt geführt werden; doch läßt sich bereits jetzt einiges aussagen.

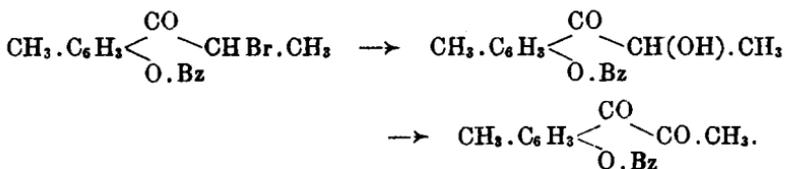
Für die Darstellung des vorläufig hypothetischen Methyl-*p*-kresyl-diketons: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, können seine Äther nicht in Frage kommen, da deren Verseifung zu gewaltsame Mittel erfordert.

Dasselbe gilt nach den bisherigen Versuchen für die zum Teil leicht zugänglichen Ketonderivate des Oxydiketons. Daß bei der hydrolytischen Spaltung seines Disemicarbazons vom Schmp. 225° das isomere Cumaranon-Derivat entsteht, ist bereits gesagt worden. Alle Bemühungen, hierbei als primäres Produkt das Diketon zu fassen, sind gescheitert, denn wenn auf die Verwendung starker Salzsäure für die Spaltung verzichtet wurde, verlief sie zu wenig glatt oder trat überhaupt nicht ein; zersetzt man aber das Semicarbazon mit dieser Säure, so erhält man selbst bei Zimmertemperatur ausschließlich das Oxy-cumaranon. Ebenfalls in annähernd quantitativer Ausbeute entsteht das Dimethyl-oxy-cumaranon, wenn man das Monoxim, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3$, vom Schmp. 91° (vergl. oben) mit 15-prozentiger Schwefelsäure kocht. Nimmt man dazu, daß auch bei der Einwirkung von Amylnitrit und wenig Salzsäure in verdünnter eisessigsaurer Lösung aus dem Keton $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ der bicyclische Oxykörper gebildet wird, so ergibt sich, daß das gesuchte Oxy-diketon jedenfalls unter dem Einfluß starker Säuren ohne weiteres in das Cumaranon-Derivat übergeht.

Eine letzte Reihe von Versuchen galt der Darstellung eines Esters des Acetyl-*p*-kresyl-diketons, denn wenn das Oxy-diketon überhaupt existenzfähig war, mußte man es erhalten, wenn man einen seiner Ester mit alkoholischer Lauge verseifte und dann das Reaktionsprodukt bei niedriger Temperatur durch Kohlensäure oder eine andre schwache Säure ausfällte.

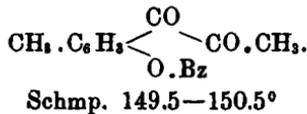
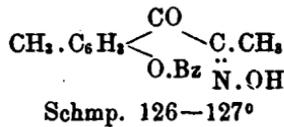
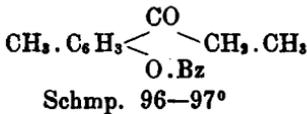
Zu diesem Zweck benzoyleerte man zuerst das Disemicarbazon vom Schmp. 225° in alkalischer Lösung und versuchte das Benzoat, das bei 221—223° schmilzt, durch Behandlung mit Salzsäure in das benzoyleerte Oxy-diketon zu verwandeln. Unter den Bedingungen, bei denen die Spaltung eintrat, fand jedoch gleichzeitig bereits Verseifung des Esters statt, so daß diese Versuche aufgegeben wurden.

Man versuchte darauf auf folgendem Wege zum Ziel zu gelangen ($\text{Bz} = \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$):



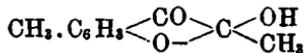
Die erste Verbindung ließ sich ohne Schwierigkeit herstellen — Schmp. 107—108° —, dagegen lieferten die weiteren Operationen Produkte, die trotz aller Reinigungsversuche keine Gewähr für Einheitlichkeit boten und daher nicht verwendbar waren. Es ist jedoch möglich, daß neue Versuche zu einem besseren Ergebnis führen werden, da man inzwischen das Endprodukt auf andrem Wege gewonnen und seine Eigenschaften kennen gelernt hat.

Behandelt man nämlich das Benzoat des *o*-Propio-*p*-kresols mit Amylnitrit und Salzsäure, so erhält man das Monoxim des gewünschten benzoilylierten Oxy-diketons und aus ihm dieses selbst:

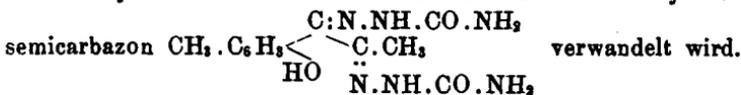


Während aber die erste Reaktion unter bestimmten Verhältnissen gute Ausbeuten an Oxim liefert, ist es leider bis jetzt nicht möglich gewesen, Bedingungen aufzufinden, unter denen der zweite Prozeß auch nur einigermaßen glatt verläuft. Es sind daher vorläufig in zahlreichen Einzelversuchen, von denen viele gänzlich mißlingen, zusammen nur wenige Zehntelgramme des Endkörpers gewonnen worden. Mit dieser geringen Menge sind außer einer Analyse einige Vorversuche ausgeführt worden, doch hat sich aus ihnen noch kein sicherer Schluß ziehen lassen. Weitere Versuche werden hoffentlich die Entscheidung bringen.

Die Tatsache, daß der Körper $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ mit größter Leichtigkeit in die bicyclische Verbindung



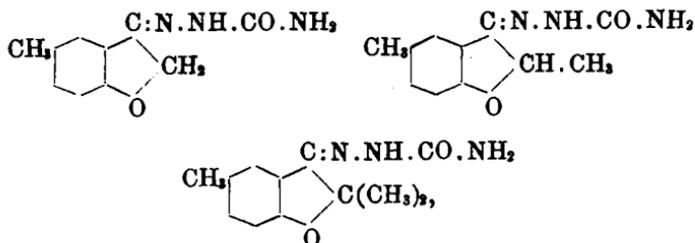
übergeht, steht in einem gewissen Gegensatz dazu, daß umgekehrt dieses Oxy-cumaranon durch Semicarbazid in das monocyclische Disemicarbazon



Man könnte daher denken, daß möglicherweise dem »Disemicarbazon« die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3$ $\begin{array}{l} \diagup \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ zukäme, und

NH.NH.CO.NH₂

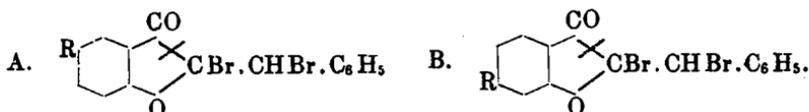
Ringes in den bisher geprüften Fällen nichts zu tun, wie einfach die Tatsache lehrt, daß von den drei Mono-semicarbazonen:



nur das zweite mit Semicarbazid leicht weiter reagiert.

Ebensowenig besteht ein erkennbarer Zusammenhang zwischen der Leichtigkeit, mit der sich die einzelnen Cumarانونe bilden, und ihrer Neigung zur Aufspaltung, denn die einfachen Cumarانونe und ihre 1-Alkyl-Derivate entstehen gleich leicht und verhalten sich verschieden gegen Semicarbazid, während die 1.1-Dialkyl-cumarانونe verhältnismäßig schwer gebildet werden, aber trotzdem mit Semicarbazid wie die Stammsubstanzen reagieren.

Erst kürzlich habe ich gemeinsam mit P. Pohl¹⁾ gezeigt, daß auch Substituenten im Benzolkern einen Einfluß auf die Spaltbarkeit gewisser Cumarانون-Derivate ausüben können, denn nach unseren Versuchen öffnen Verbindungen der Form A bei der Behandlung mit Alkali den Ring an der in der Formel angedeuteten Stelle leichter als die Isomeren vom Schema B:

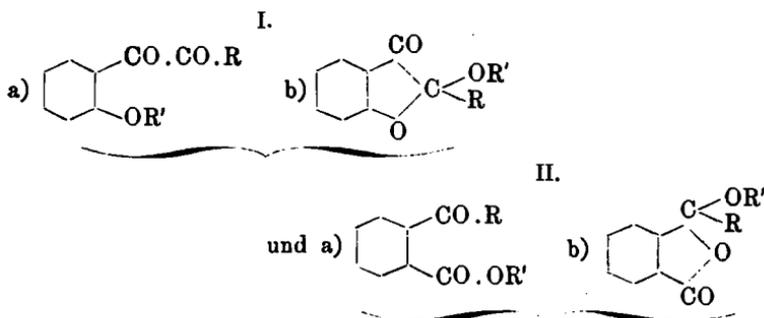


Aus alledem sieht man, daß der Eintritt von Alkylen sowohl in der einen, wie in der andren Hälfte des Moleküls die Beständigkeit und Reaktionsfähigkeit von Cumarانون-Derivaten nach verschiedenen Richtungen hin verändern kann, ohne daß sich aus unseren Formeln der Verbindungen die Gründe hierfür entnehmen lassen.

Die zweite, in dieser Arbeit festgestellte Tatsache von allgemeinerem Interesse ist die Tautomerie, die zwischen den *o*-Oxy-diketonen vom Typus des Acetyl-*p*-kresyl-diketons und den entsprechenden 1-Oxy-cumarانونen besteht oder bestehen kann. Sie erinnert am

¹⁾ A. 405, 248 [1914].

meisten an die bekannten Isomerieverhältnisse bei den aromatischen *o*-Aldehydo- und *o*-Keto-carbonsäuren, wie die Schemata:



erkennen lassen.

In beiden Fällen konnten die tautomeren Formen bisher nur dann isoliert werden, wenn R' ein Alkyl oder Acyl ist, also bei den Äthern und Estern der Paare von Stammsubstanzen. Diese Isomeren sind durchaus beständig, denn auch bei der Destillation findet keine Umlagerung statt. Die Konstitution der isomeren Äther I^a und I^b ist durch die vorstehende Untersuchung eindeutig bestimmt. Auch die Struktur der unter II verzeichneten Ester darf als festgestellt betrachtet werden, denn alle Tatsachen sprechen dafür, daß die nach den gewöhnlichen Methoden gewonnenen Ester der *o*-Aldehydo- und *o*-Ketosäuren »echte« Ester vom Typus II^a sind, während aus den mit Hilfe von Thionylchlorid dargestellten Säurechloriden und Alkoholen die »Pseudoester« II^b entstehen¹⁾.

Nicht so vollständig geklärt sind die Isomerieverhältnisse der Stammsubstanzen. Die Ansichten darüber, ob Verbindungen wie *o*-Phthalaldehydsäure, *o*-Aceto- und *o*-Benzoyl-benzoesäure usw. die ihrem Namen entsprechenden Formeln besitzen oder nicht, haben vielfach geschwankt und auch heute herrscht hierüber noch keine Einigkeit. Ich verzichte vorläufig auf eine Erörterung dieser Streitfrage und auf einen Vergleich der verschiedenen Körperklassen, da zuvor eine weitere Prüfung der Tautomerie zwischen den hier besprochenen *o*-Oxy-diketonen und den 1-Oxy-cumaranonen wünschenswert ist. Denn wenn auch in dem bisher allein genauer untersuchten Fall ohne Zweifel das bicyclische Derivat die stabile Form darstellt, so darf doch daraus nicht ohne weiteres gefolgert werden, daß dies stets zutrifft, vielmehr muß geprüft werden, ob nicht die Natur der mit der Gruppe .CO.CO. verbundenen Radikale einen Einfluß auf die Stabilität der möglichen tautomeren Formen angibt. Versuche hierüber

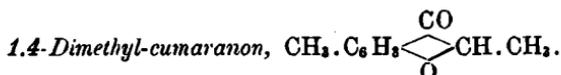
¹⁾ H. Meyer, M. 25, 475 [1904].

und über andre Fragen, die diese Cumaranone und Oxy-diketone betreffen, sind in Angriff genommen.

Erwähnt sei noch, daß auch die spektrochemische Untersuchung der verschiedenen Verbindungstypen im Gange ist, jedoch noch weiter ausgedehnt werden muß, bevor Schlüsse gezogen werden können.

Den HHrn. DDr. G. Peters, R. Heß und P. Pohl, die nach einander an diesen Untersuchungen teilgenommen haben, danke ich für ihre sorgsame und verständnisvolle Unterstützung herzlich.

Experimenteller Teil.



Eine kurze Vorschrift für die Darstellung dieses Körpers wurde schon früher gegeben; zur Ergänzung mögen folgende Angaben dienen:

Zu einer Lösung von 53 g *p*-Kresol-methyläther und 50 g α -Brom-propionylbromid in 150 ccm Schwefelkohlenstoff, die auf dem Wasserbad gelinde angewärmt wird, gibt man allmählich 50 g Aluminiumchlorid derart hinzu, daß eine gleichförmige Entwicklung von Halogenwasserstoff stattfindet. Nach etwa 5 Std. pflegt die Umsetzung beendet zu sein, worauf man den Schwefelkohlenstoff abdestilliert. Auf Zusatz von Eis scheidet sich das Reaktionsprodukt, das *o*-[α -Chlorpropionyl]-*p*-kresol¹⁾, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$, als halb-feste, gelblich-bräunliche Masse ab und erstarrt bei weiterer Eiskühlung fast vollkommen. Man entfernt durch scharfes Absaugen nach Möglichkeit die geringen öligen Beimengungen und streicht dann die Masse auf Ton. Das in vorzüglicher Ausbeute gewonnene, gelblich gefärbte Produkt hat bereits annähernd den richtigen Schmelzpunkt — beispielsweise 83°, statt 84—85.5° — und kann weiter verarbeitet werden.

Zur Umwandlung in das zweifach methylierte Cumaranon löst man dieses Zwischenprodukt (50 g) mit dem doppelten Gewicht kristallisierten Natriumacetats in der 5-fachen Menge 95-prozentigen Alkohols, kocht das Gemisch $\frac{1}{2}$ Std., destilliert den Alkohol ab, gießt den Rückstand in Wasser, nimmt das ausgeschiedene Öl, das mitunter

¹⁾ Neuerdings hat sich ergeben, daß bei der Umsetzung von *p*-Kresol-methyläther, α -Brom-propionylbromid und Aluminiumchlorid nicht, wie früher (B. 45, 990 [1912]) geglaubt wurde, das reine Chlorderivat entsteht, sondern die Reaktionsprodukte mehr oder weniger bromhaltig zu sein pflegen. Man erhält also in der Regel Gemische des Chlor- und des Brom-Substitutionsproduktes, deren Zusammensetzung von Fall zu Fall wechselt und von den Versuchsbedingungen abhängt. (Vergl. A. 405, 265 [1914]).

beim Stehen erstarrt, in Äther auf, trocknet über Natriumsulfat und verdampft den Äther. Sollte der Rückstand nicht freiwillig erstarren, so braucht man nur mit einer Spur fester Substanz zu impfen.

Die Ausbeute an diesem rohen Dimethyl-cumaranon beträgt 70—75% der Theorie. Es kann zur Darstellung des Semicarbazons und ähnlicher Derivate verwendet werden. Für andre Zwecke reinigt man es zweckmäßig durch Umkrystallisieren aus Ligroin, bis der richtige Schmelzpunkt 63° erreicht ist.

Semicarbazon des 1,4-Dimethyl-cumaranons und Disemicarbazon des Methyl-p-kresyl-diketons.

Will man sich rasch größere Mengen des Monosemicarbazons verschaffen, so arbeitet man zweckmäßig nicht mit äquimolekularen Mengen von Semicarbazid und Keton, sondern nimmt etwa das $2\frac{1}{2}$ -fache der theoretischen Menge an Semicarbazid, läßt das in üblicher Weise hergestellte Gemisch bei Zimmertemperatur stehen und unterbricht die Reaktion nach etwa 2 Tagen, da bei längerem Stehen die Menge des Biderivates mehr und mehr zunimmt. Soll das Disemicarbazon das Hauptprodukt bilden, so erwärmt man das Gemisch von vornherein auf 40—50° und läßt die Reaktion je nach der in Arbeit genommenen Menge Keton 8—14 Tage gehen, wobei man von Zeit zu Zeit kleine Mengen von Semicarbazid-chlorhydrat nachgibt. In jedem Fall wird das ausgeschiedene Rohprodukt abfiltriert, gewaschen und dann nach dem Befeuchten mit Alkohol so lange mit verdünnter Natronlauge geschüttelt oder schwach erwärmt, bis nichts mehr in Lösung geht. Der Rückstand, das Monosemicarbazon, ist nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol rein. Aus dem alkalischen Filtrat fällt man durch Säure das Disemicarbazon aus und reinigt es gleichfalls durch Umkrystallisieren oder — bei größeren Mengen — durch Auskochen mit Alkohol. Aus Eisessig läßt sich die Substanz bequemer umkrystallisieren, doch ist dabei längeres Kochen zu vermeiden.

Die Ausbeuten an beiden Produkten sind gut; das Mengenverhältnis hängt in erster Linie natürlich von den Versuchsbedingungen ab, doch scheint auch die Beschaffenheit des angewandten Dimethyl-cumaranons von gewissem Einfluß zu sein. Indessen ist dies nicht systematisch geprüft worden, und so mögen nähere Angaben unterbleiben, da auch Zufälligkeiten bei der Ausführung der Versuche eine Rolle gespielt haben mögen. Im allgemeinen besteht unter den angegebenen Arbeitsbedingungen das Reaktionsgemisch nach 2 Tagen zu etwa $\frac{1}{3}$ aus Monoderivat und zu $\frac{1}{5}$ aus Biderivat; die Menge

des letzteren läßt sich dann bei Fortdauer des Versuches nach Belieben steigern.

Die Überführung von reinem Monosemicarbazon in das Biderivat geht verhältnismäßig rasch vor sich, wenn man das Semicarbazon vollkommen in Alkohol löst, wozu allerdings viel Lösungsmittel erforderlich ist. Wird das Semicarbazon bei der weiteren Behandlung mit Semicarbazid in Alkohol nur aufgeschlämmt, so geht die Umsetzung sehr langsam vor sich.

Als Beispiel für die Umwandlung möge folgender Versuch dienen:

Eine Lösung von 40 g Monosemicarbazon in $3\frac{1}{2}$ l Alkohol wurde auf 40–50° erwärmt und zunächst mit $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Semicarbazid-chlorhydrat und dem nötigen Natriumacetat versetzt. Nach 5 Stdn. wurde die gleiche Menge Semicarbazid zugegeben und so fort, bis im ganzen 2 Mol.-Gew. zugefügt waren. Bei der Anarbeitung nach 2 Tagen wurden 33 g rohes Disemicarbazon und daraus 26 g reines Produkt gewonnen.

Wie schon früher angegeben, schmilzt das Monosemicarbazon mäßig rasch erhitzt bei 191°; bei raschem Erhitzen findet man den Schmelzpunkt höher, etwa bei 195°.

Die früher mitgeteilte Stickstoff-Bestimmung wurde durch die folgenden Analysen ergänzt. Die zweite wurde auf nassem Wege ausgeführt. Die Analysesubstanz war bei 125° getrocknet worden und hatte dabei nicht an Gewicht verloren.

0.1447 g Sbst.: 0.3219 g CO₂, 0.0796 g H₂O. — 0.1875 g Sbst.: 0.4137 g CO₂.

C₁₁H₁₂O₂N₂. Ber. C 60.3, H 6.0.

Gef. » 60.7, 60.2, » 6.2.

Durch kochende 15-prozentige Schwefelsäure wird das Semicarbazon rasch in das Dimethyl-cumaranon zurückverwandelt. Noch einfacher läßt sich die Spaltung durch rauchende Salzsäure bewirken. Schon bei gelindem Erwärmen — auf etwa 35° — entsteht eine klare, gelbe Lösung, aus der alsbald salzsaures Semicarbazid auskristallisiert, während sich gleichzeitig das Keton in Öltröpfchen abscheidet. Auf Zusatz von Eis geht das Chlorhydrat in Lösung und das Keton erstarrt. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol ist es rein.

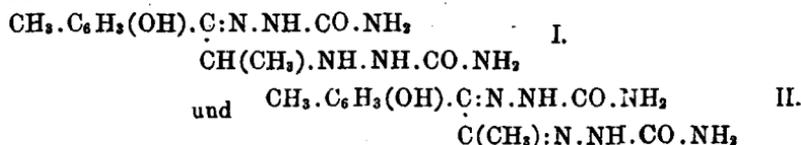
Wie durch Semicarbazid wird das Monosemicarbazon auch durch Phenylhydrazin und Hydroxylamin in alkalilösliche Produkte übergeführt, doch sind diese noch nicht untersucht worden.

Das Disemicarbazon pflegt in rohem Zustand bei ungefähr 210° zu schmelzen. Nach gründlichem Auskochen mit Alkohol liegt der Schmelzpunkt bei 225–226°, wenn mäßig rasch erhitzt wird. Bei der gleichen Temperatur schmilzt der Körper auch, wenn er aus viel siedendem Methyl- oder Äthylalkohol, Benzol oder Aceton umkristallisiert worden ist. In allen diesen Mitteln ist er auch in der

Hitze schwer löslich. Leichter wird er von heißem Eisessig aufgenommen, doch pflegen die ausgeschiedenen Krystalle etwas niedriger, etwa bei 222—223°, zu schmelzen.

Der Körper ist schneeweiß, auch seine Lösungen in Laugen oder Alkalicarbonaten sind nahezu farblos. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit tief gelber Farbe.

Von den zahlreichen Analysen (vergl. theoretischen Teil) gebe ich hier diejenigen wieder, für die die Substanz bei 100—105° getrocknet worden war. Die theoretischen Werte beziehen sich auf die Formeln:



Wie ersichtlich, stimmen die gefundenen Werte besser auf die erste Formel, die jedoch aus verschiedenen Gründen (vergl. theoretischen Teil) kaum noch in Betracht kommt.

0.1311 g Subst.: 0.2342 g CO₂, 0.0732 g H₂O. — 0.1440 g Subst.: 0.2579 g CO₂, 0.0773 g H₂O. — 0.1309 g Subst.: 32.4 ccm N (26°, 778 mm). — 0.2747 g Subst.: 68.2 ccm N (22°, 764 mm).

I.	C ₁₂ H ₁₈ O ₃ N ₆ .	Ber.	C 49.0,	H 6.2,	N 28.6.
II.	C ₁₂ H ₁₆ O ₃ N ₆ .	> >	49.3,	> 5.5,	> 28.8.
		Gef.	> 48.7, 48.9,	> 6.2, 6.0,	> 28.0, 28.1.

Über die Methylierung des Körpers vergl. unten.

Benzoylverbindung des Disemicarbazons. Die Benzoylierung des Disemicarbazons gelang am besten nach der Schotten-Baumannschen Methode, wenn 4—5-prozentige Natronlauge angewendet und ein Überschuß an Alkali vermieden wurde.

Beispielsweise löste man 5 g Disemicarbazon in soviel 10-prozentiger Natronlauge, als zur völligen Auflösung gerade erforderlich war, verdünnte mit Wasser auf das doppelte Volumen, fügte 3.5 g Benzoylchlorid hinzu und schüttelte $\frac{1}{4}$ Std. kräftig durch. Nun wurde schwach alkalisch gemacht und höchstens 2 Min. durchgeschüttelt, um etwa noch vorhandenes Ausgangsmaterial herauszuziehen. Diese Behandlung wurde nochmals wiederholt und darauf der Körper aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. An Rohprodukt wurden 84% der Theorie erhalten; der Verlust beim Umkrystallisieren war nicht bedeutend.

Man kann auch, wenn es sich um die Darstellung größerer Mengen handelt, das Rohprodukt durch Verreiben mit Äther von anhaftendem Benzoylchlorid und beigemengter Benzoesäure befreien und dann im Soxhlet-Apparat mit Alkohol ausziehen. Nach dem Abdampfen des Alkohols hinterbleibt ein fast reines Produkt.

Winzige, weiße Blättchen und flache Nadelchen. Schmilzt mäßig rasch erhitzt bei 221—223°. Im allgemeinen schwer löslich.

Die Analysen, für die der Körper auf dem Wasserbade getrocknet wurde, boten keine Schwierigkeiten, sondern stimmten gut auf die Formel eines benzoilierten Disemicarbazons.

0.2388 g Sbst.: 0.5065 g CO₂, 0.1178 g H₂O. — 0.2074 g Sbst.: 39.1 ccm N (21°, 759 mm).

C₁₈H₂₀O₄N₆. Ber. C 57.6, H 5.1, N 21.2.
Gef. » 57.8, » 5.5, » 21.3.

Durch Verreiben mit wäßriger oder alkoholischer Lauge wird die Substanz rasch verseift. Beim Ansäuern fällt das Disemicarbazon vom Schmp. 225° aus, doch darf man das Alkali nicht zu lange einwirken lassen, da sonst Produkte entstehen, die sich nur schwer völlig reinigen lassen.



Darstellung aus dem Disemicarbazon. Erwärmt man das Disemicarbazon vom Schmp. 225° auf dem Wasserbad mit verdünnter Schwefelsäure oder einer konzentrierten Lösung von Oxalsäure, so entsteht bald eine rötlich gefärbte, harzige Masse, und beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung dünne, glänzende Blättchen aus, die das genannte Cumaranon-Derivat darstellen. Die Ausbeute an diesem Produkt war jedoch regelmäßig schlecht. Auch wenn man das Disemicarbazon mit 15-prozentiger Schwefelsäure kocht und das Diketon mit Wasserdampf übertreibt, sind die Ausbeuten recht mäßig und überdies schwankend, denn der größte Teil des Semicarbazons wird unter diesen Umständen in ein mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges stickstoffhaltiges Produkt verwandelt, das bei 243—244° schmilzt.

Glatt entsteht dagegen das Dimethyl-oxy-cumaranon nach folgender Arbeitsweise:

10 g Semicarbazon werden mit 25 ccm konzentrierter Salzsäure verrieben; wobei zum Schluß, um die Auflösung zu beschleunigen, ganz gelinde erwärmt wird. Man erhält so eine klare, tiefgelbe Lösung, aus der sich alsbald — mitunter schon, bevor alles gelöst ist — glänzende Blättchen in solcher Menge ausscheiden, daß das Ganze zu einem dicken Brei geseht. Der ganze Prozeß dauert bis zu diesem Punkt etwa 2—3 Minuten. Fügt man allmählich unter Umschütteln Wasser hinzu, so löst sich der größere Teil der Krystalle auf; beim Eindampfen des Filtrates hinterbleibt annähernd reines Semicarbazidchlorhydrat. Der ungelöst gebliebene Teil der Krystalle ist reines oder fast reines 1,4-Dimethyl-1-oxy-cumaranon.

Bei einem quantitativ durchgeführten Versuch wurden aus 10 g Disemicarbazon 5.7 g Oxykörper erhalten, statt 6.1 g, also 94% der Theorie, und

7 g salzsaures Semicarbazid, statt 7.7 g, also 91% der Theorie. Das Semicarbazid wurde zur Identifizierung in das Semicarbazon des Benzaldehyds — Schmp. 215° — übergeführt.

Eigenschaften. Farblose, glänzende Nadelchen aus Benzin oder verdünntem Methylalkohol. Schmp. 108—109°. Schwer löslich in kaltem Ligroin und warmem Petroläther, mäßig in Benzin, leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig und Chloroform. Die Lösungen des Körpers in Alkoholen sind in der Kälte farblos, in der Wärme gelb; die Lösungen in den andern Mitteln sind auch in der Kälte gelb gefärbt. Auch von Laugen und Alkalicarbonaten wird die Substanz mit gelber Farbe aufgenommen.

0.2014 g Sbst.: 0.4971 g CO₂, 0.1049 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₂. Ber. C 67.4, H 5.7.

Gef. » 67.3, » 5.8.

Wasserstoffsuperoxyd entfärbt schon in der Kälte eine alkalische Lösung des Oxy-cumaranons rasch, und beim Ansäuern fällt reine *p*-Homosalicylsäure — Schmp. 151° — aus.

Als 0.5 g des Ketons mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure 2 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt wurde, blieb ein Teil unverändert, die Hauptmenge war jedoch in einen farblosen, alkaliunlöslichen Körper verwandelt worden, der bei etwa 225° schmolz. Das Produkt ist noch nicht untersucht worden.

Daß sich das Oxy-cumaranon beim Stehen mit Alkali rasch verändert, wurde schon im theoretischen Teil gesagt. Behandelt man das beim Ansäuern ausfallende schmierige Produkt mit Wasserdampf, so bleibt im Kolben eine körnige Masse zurück, mit der ebenfalls noch keine Versuche angestellt wurden.

Acetat, CH₃.C₆H₃ $\begin{matrix} \text{CO} \\ \text{C} \\ \text{O} \end{matrix}$ $\begin{matrix} \text{O} \\ \text{CO} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$. 1 g Dimethyl-oxy-cumaranon

wurde mit 2 g Essigsäure-anhydrid und ein wenig Natriumacetat 2 Stdn. auf 160° erhitzt. Beim Eingießen in Sodalösung schied sich ein Öl aus, das nach einiger Zeit erstarrte.

Derbe, farblose, säulen- und rhomboederförmige Krystalle aus Methylalkohol oder Petroläther. Schmp. 85—86°. Im allgemeinen leicht löslich. Wird durch alkoholische Lauge rasch zum Stammkörper verseift.

0.1687 g Sbst.: 0.4059 g CO₂, 0.0868 g H₂O.

C₁₂H₁₂O₄. Ber. C 65.4, H 5.5.

Gef. » 65.6, » 5.8.

Vermutlich wird sich diese Acetylverbindung schon bei kürzerer und milderer Behandlung des Oxy-diketons mit Essigsäure-anhydrid bilden; in dem beschriebenen Versuch sollte festgestellt werden, was aus dem Oxykörper bei kräftiger Acetylierung wird.

Benzoat, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \right\rangle \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array}$. Als eine Probe des methylierten

Oxy-cumaranons mit 2 Mol.-Gew. Natron in 8-prozentiger Lösung und 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid geschüttelt wurde, schied sich rasch die Benzoylverbindung als Öl ab, das über Nacht beim Stehen mit Sodalösung erstarrte. Zur Reinigung wurde die Substanz zweimal aus Benzin und einmal aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Glänzende, farblose, spießige Nadeln, die oft farnkrautartig verzweigt sind. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol, ziemlich leicht in Eisessig, schwer in kaltem Benzin und Methylalkohol. Schmp. 119–120°.

0.1253 g Sbst.: 0.3312 g CO_2 , 0.0574 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 72.3, H 5.0.

Gef. » 72.1, » 5.1.

Methyläther, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \right\rangle \text{C} \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$. Die Methylierung mit Dimethyl-

sulfat und Natronlauge verlief bereits in der Kälte rasch und quantitativ. Das erhaltene Öl ging bei der ersten Destillation unter 20 mm Druck fast vollständig zwischen 143–145° über. Bei der zweiten Destillation siedete es unter 18–19 mm Druck bei 139–142°.

0.1730 g Sbst.: 0.4361 g CO_2 , 0.1004 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 68.7, H 6.3.

Gef. » 68.8, » 6.5.

$d_4^{22.5} = 1.1300$; daraus $d_4^{22.6} = 1.1299$. — $d_4^{20} = 1.132$. — $n_D = 1.53188$, $n_D = 1.53827$, $n_\beta = 1.55672$, $n_\gamma = 1.57577$ bei 22.6°. — $n_D^{20} = 1.5394$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3 \cdot \text{O}''\sqrt[3]{8}$	50.18	50.50	1.04	1.69
Gef.	52.67	53 20	2.04	3.57
EM	+ 2.49	+ 2.70	+ 1.00	+ 1.88
ES	+ 1.30	+ 1.41	+ 96%	+ 111%

Es ist bemerkenswert, daß die spezifischen Exaltationen dieses Körpers noch höher sind als die des ähnlich gebauten 1.1.4-Trimethyl-

cumaranons, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \right\rangle \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ¹⁾.

Gegen Wasserstoffsperoxyd ist der Äther viel widerstandsfähiger als der Stammkörper, denn als eine Probe des Äthers in alkoholisch wäßriger Natronlauge mit starkem Wasserstoffsperoxyd einige Zeit auf dem Wasserbad gekocht wurde, fand keine Einwirkung statt.

¹⁾ Auwers, B. 47, 2347 [1914].

Dagegen wird er durch heiÙe verdünnte Schwefelsäure leicht zur Stammsubstanz verseift.

Disemicarbazon. Läßt man eine alkoholisch-wäßrige Lösung des Oxykörpers mit etwa $2\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat bei Zimmertemperatur stehen, so beginnt schon nach 1—2 Stdn. die Abscheidung des schwer löslichen Disemicarbazons des Methyl-*p*-kresyl-diketons vom Schmp. 225°. Auch wenn man weniger als 1 Mol.-Gew. Semicarbazid anwendet, bildet dieses Disemicarbazon das einzige Reaktionsprodukt, das bisher gefaßt werden konnte. Bei einem Versuch, der mit $2\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Semicarbazid bei 35—40° durchgeführt wurde, waren im Laufe eines Tages aus 8 g Dimethyl-oxy-cumaranon bereits 8.5 g lufttrocknes Disemicarbazon entstanden, das bei 223—225° schmolz, also fast den richtigen Schmelzpunkt besaß, obwohl es nur mit Wasser und Alkohol gewaschen worden war.

Eine Verbrennung, vor der die Substanz mehrere Tage an der Luft und schließlich 1 Std. bei 120—130° getrocknet worden war, lieferte folgende Werte:

0.1435 g Sbst.: 0.2560 g CO₂, 0.0815 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₃N₆. Ber. C 49.3, H 5.5.

Gef. » 48.7, » 6.4.

Bei Analysen auf nassem Wege, für die die Proben auf verschiedene Weise getrocknet worden waren, wurden für Kohlenstoff die Werte 48.3, 49.4 und 50.5 % erhalten; die Schwankungen waren also genau dieselben wie bei den Präparaten, die aus dem Dimethyl-cumaranon gewonnen worden waren.

Auf die vielen Einzelversuche, durch die die Identität der auf den verschiedenen Wegen erhaltenen Produkte festgestellt wurde, braucht nicht näher eingegangen zu werden. Die Schmelzpunkte für sich und in Gemischen, die Löslichkeitsverhältnisse und das Aussehen stimmten entweder sofort, oder nach der Reinigung mit Alkohol überein. Auch konnte aus sämtlichen Präparaten durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat eine — noch nicht näher untersuchte — Verbindung vom Schmp. 207—208° gewonnen werden.

p-Nitrophenylhydrazon. Versetzt man das Oxy-dimethyl-cumaranon in alkoholischer Lösung mit 1 oder 2 Mol.-Gew. salzsauren *p*-Nitrophenylhydrazins, so scheidet sich in beiden Fällen alsbald ein dunkelrot gefärbter Niederschlag ab, der aus einem Gemenge von Mono- und Biderivat besteht. Zur Trennung kocht man entweder das Rohprodukt mit einer unzureichenden Menge Alkohol aus, wobei das Osazon zum allergrößten Teil ungelöst zurückbleibt, dampft das alkoholische Filtrat ein und krystallisiert den Rückstand mehrfach aus Benzol um. Oder man zieht zunächst 1—2-mal mit siedendem Benzol aus, dampft zur Trockne und krystallisiert das Monoderivat aus Methylalkohol um.

So lange das Mono-nitrophenylhydrazon noch Biderivat enthält, ist es rötlich gefärbt. In reinem Zustand bildet es goldgelbe, rosettenförmig verwachsene Nadeln und schmilzt konstant bei 175—176°.

0.1692 g Sbst.: 0.3843 g CO₂, 0.0747 g H₂O. — 0.0838 g Sbst.: 10.0 ccm N (17°, 752 mm).

C₁₆H₁₅O₄N₃. Ber. C 61.3, H 4.8, N 13.4.
Gef. » 61.9, » 4.9, » 13.6.

Ob in dem Körper tatsächlich das normale Nitrophenylhydrazon des Oxyketons vorliegt, soll noch durch besondere Versuche festgestellt werden.

1.4-Dimethyl-1-brom-cumaranon und Umwandlungsprodukte.

1.4-Dimethyl-1-brom-cumaranon, CH₃.C₆H₃CBr.CH₃. Das

Dimethyl-cumaranon verhält sich gegen Brom sehr verschieden, je nach der Art des Lösungsmittels, in dem es sich befindet. Beispielsweise wird es in verdünnter alkoholischer Lösung von Brom, das im gleichen Mittel gelöst ist, bei Zimmertemperatur nicht angegriffen, während es in Schwefelkohlenstoff selbst in stark verdünnter Lösung sofort Brom aufnimmt. Nach den Untersuchungen von K. H. Meyer wäre daraus zu schließen, daß in Alkohol das methylierte Cumaranon wesentlich als Keton besteht, während es durch Schwefelkohlenstoff enolisiert wird. Diese Frage soll sowohl bei diesem, wie bei andren Derivaten des Cumaranons genauer studiert werden.

Zur Darstellung des Monobromderivats löst man das Dimethyl-cumaranon in trockenem Schwefelkohlenstoff und läßt unter Eiskühlung die gleiche Gewichtsmenge Brom, verdünnt durch Schwefelkohlenstoff — 1 g in 5 ccm — allmählich zutropfen. Etwa zwei Drittel des Broms werden augenblicklich verschluckt, ohne daß mehr als Spuren von Bromwasserstoff entweichen. Dann geht die Aufnahme des Broms langsamer vor sich und die Entwicklung von Bromwasserstoff wird etwas stärker. Läßt man die Lösung Zimmertemperatur annehmen, so zersetzt sich das primäre Produkt unter starker Gasentwicklung. Wird darauf der Schwefelkohlenstoff in einem Strom von Kohlendioxyd abgesaugt, so hinterbleibt das Dimethyl-brom-cumaranon in großen, derben, gelblichbräunlichen Krystallen die man mit eiskaltem, niedrig-siedendem Petroläther wäscht und aus dem gleichen Mittel umkrystallisiert. Die Ausbeuten betragen bis etwa 90 % der Theorie.

Man kann auch bei Zimmertemperatur arbeiten; es wird dann die ganze Menge des Broms rasch aufgenommen und die Abspaltung von Bromwasserstoff beginnt entsprechend früher.

Um wenn möglich das vermutlich zunächst entstehende Anlagerungsprodukt CH₃.C₆H₃CBr.CH₃ zu fassen, führte man eine Bromierung

bei —20° durch und kühlte die Lösung darauf auf etwa —100° ab. Es schied

sich ein schmieriges Produkt ab, das bei tiefer Temperatur keinen Bromwasserstoff abspaltete. Als die Masse sich aber allmählich auf Zimmertemperatur erwärmte, entwickelte sich dieses Gas heftig; das zähe Produkt zerfloß dabei zu einem leicht beweglichen Öl, das bald darauf krystallinisch erstarrte und das Monobrom-Substitutionsprodukt darstellte.

Das reine Monobromid krystallisiert aus Petroläther in farblosen, durchsichtigen, derben Krystallen; bei langsamem Verdunsten solcher Lösungen erhält man große, schön ausgebildete Individuen. Schmp. 63—64°. Leicht löslich in den meisten gebräuchlichen Mitteln. Die Substanz läßt sich auch im Vakuum nicht unzersetzt destillieren und ist überhaupt leicht veränderlich, denn beim Stehen an der Luft färbt sie sich bald, und ein Präparat, das in einem mit Korkstopfen verschlossenen Glas längere Zeit aufbewahrt worden war, hatte sich zum größten Teil in das Oxyketon vom Schmp. 108—109° verwandelt.

Auffallenderweise wurde der Bromgehalt bei frisch dargestellten Präparaten mehrfach um etwa 2% zu hoch gefunden, obwohl die Proben einen völlig sauberen Eindruck machten. Erst wenn die Präparate einige Tage im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure gestanden hatten, erhielt man richtige analytische Werte:

0.1575 g Sbst.: 0.2863 g CO₂, 0.0512 g H₂O. — 0.1653 g Sbst.: 0.1289 g AgBr.

C₁₀H₉O₂Br. Ber. C 49.8, H 3.7, Br 33.2.

Gef. » 49.6, » 3.6, » 33.2.

Acetat des 1.4-Dimethyl-1-oxy-cumaranons. Kocht man das Bromid in eisessigsaurer Lösung mit Silberacetat, so wird sehr rasch Bromsilber gebildet und beim Eingießen der Lösung in Wasser scheidet sich ein Öl ab, das beim Kratzen sofort krystallinisch erstarrt.

Ebenso verläuft der Versuch, wenn das Bromid mit Kaliumacetat etwa 1/2 Stde. in Eisessig gekocht wird.

Die Reaktionsprodukte waren nach einmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther rein und erwiesen sich als das Acetat vom Schmp. 85—86° (s. oben).

Durch Digestion mit alkoholischer Lauge erhielt man daraus das Oxyketon vom Schmp. 108°.

1.4-Dimethyl-1-oxy-cumaranon. Zu einer siedenden Lösung des Bromids in wäßrigem Aceton gibt man nach und nach 1 Mol.-Gew. fein gepulverte Soda, bis bei weiterem Kochen keine saure Reaktion mehr auftritt. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt der Oxykörper in guten Krystallen, die, wenn nötig, einmal aus Benzin umkrystallisiert werden. Schmp. 108—109°. Ausbeute fast quantitativ.

1.4-Dimethyl-1-methoxy-cumaranon. 9.6 g Bromid in sorgfältig getrocknetem und rektifiziertem Methylalkohol wurden zu einer lauwarmen, methylalkoholischen Lösung von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Natriummethylat ge-

geben. Das Gemisch kochte auf, wurde danach $\frac{1}{2}$ Stde. in gelindem Sieden erhalten und dann in Wasser gegossen. Das ausgeschiedene Öl wurde in Äther aufgenommen, mehrfach mit Wasser geschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum destilliert. Beim ersten Male ging der Methyläther ohne wesentlichen Vor- und Nachlauf zwischen 139° und 144° unter 16–17 mm Druck über; bei der zweiten Destillation siedete er bei 138.5 – 140° unter 16 mm Druck.

$d_4^{20.5} = 1.1328$. — $d_4^{20} = 1.133$. — $n_{\alpha} = 1.53286$, $n_D = 1.53938$, $n_{\beta} = 1.55781$, $n_{\gamma} = 1.57716$ bei 20.5° . — $n_D^{20} = 1.5396$.

	M_{α}	M_D	$M_{\beta} - M_{\alpha}$	$M_{\gamma} - M_{\alpha}$
Ber. für $C_{11}H_{12}O_2 \cdot O''\sqrt{3}$	50.18	50.50	1.04	1.69
Gef.	52.62	53.16	2.04	3.59
EM	+ 2.44	+ 2.68	+ 1.00	+ 1.90
E \mathcal{Z}	+ 1.27	+ 1.39	+ 96 %	+ 112 %

In seinen physikalischen Konstanten stimmt das Präparat vorzüglich überein mit dem Methylierungsprodukt des Dimethyl-oxy-cumaranons (s. oben):

	Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}
Aus Oxykörper	139 — 142° (18.5")	1.132	1.5394
» Bromid	138.5— 140° (16")	1.133	1.5396

1,4-Dimethyl-1-äthoxy-cumaranon. Zu einer alkoholischen Lösung des Bromids ließ man bei Zimmertemperatur mäßig rasch *n*-Natronlauge tropfen. Die an der Einfallstelle auftretende Gelbfärbung verschwand anfangs beim Umschütteln sofort und blieb erst deutlich bestehen, als gerade 1 Mol.-Gew. Ätznatron zugefügt war. Man gab nun nochmals die gleiche Menge Lauge hinzu, goß in Wasser und zog dreimal mit Äther aus.

Die wäßrige Schicht wurde nach dem Ansäuern mit Äther durchgeschüttelt und der Auszug über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb Dimethyl-oxy-cumaranon, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzin bei 108° schmolz. Es wurden 1.1 g aus 6.5 g Bromid gewonnen.

Das Hauptprodukt der Reaktion wurde aus dem ätherischen Auszug der alkalischen Lösung gewonnen und stellte ein schwach gelblich gefärbtes Öl dar, das unter 17–18 mm Druck bei 145.5 – 146° siedete. Es besaß denselben charakteristischen Geruch wie der Methyläther des Dimethyl-oxy-cumaranons und erwies sich bei der Analyse als der homologe Äthyläther. Das Gleiche ergab auch die optische Untersuchung, denn der Körper besitzt fast dieselben Exaltationen des spezifischen Brechungs- und Zerstreuungsvermögens wie der Methyläther.

0.1066 g Sbst.: 0.2735 g CO_2 , 0.0665 g H_2O .

$C_{12}H_{14}O_2$. Ber. C 69.9, H 6.8.

Gef. » 70.0, » 7.0.

$d_4^{18.4} = 1.0996$; daraus $d_4^{18.3} = 1.0997$. — $d_4^{20} = 1.098$. — $n_D = 1.52381$,
 $n_D = 1.52999$, $n_p = 54712$, $n_\gamma = 1.56588$ bei 18.3° . — $n_D^{20} = 1.5292$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{14}O_2 \cdot O'' \cdot \bar{3}$	54.77	55.11	1.11	1.80
Gef.	57.33	57.90	2.12	3.80
EM	+ 2.56	+ 2.79	+ 1.01	+ 2.00
EZ	+ 1.24	+ 1.35	+ 91 %	+ 111 %

*Derivate des Acetyl-2-oxy-5-methyl-benzoyls oder
Methyl-p-kresyl-diketons.*

o-Propionyl-*p*-kresol (Äthyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-keton), $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot (OH) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$, und sein Methyläther.

Für die Darstellung kleinerer Mengen des Äthers kann man *p*-Kresol mit Dimethylsulfat und Alkali methylieren, was rasch und glatt geht, und darauf den einmal überdestillierten Methyläther in Schwefelkohlenstoff mit Propionylchlorid und Aluminiumchlorid behandeln. Bei Verarbeitung von 103 g Äther und 80 g Propionylchlorid in 350 ccm Schwefelkohlenstoff fügt man allmählich 100 g Aluminiumchlorid hinzu und erwärmt dann noch etwa 5 Stunden gelinde auf dem Wasserbade. Das in üblicher Weise abgeschiedene Reaktionsprodukt ist infolge der verseifenden Wirkung des Aluminiumchlorids ein Gemisch von freiem *o*-Propio-*p*-kresol und dessen Methyläther. Hat man für das Phenol Verwendung, so trennt man das Gemisch, indem man es in ätherischer Lösung mehrfach mit dünner Natronlauge durchschüttelt und dann die alkalische Lösung des Phenols und den ätherischen Auszug für sich weiter verarbeitet. Andrenfalls schüttelt man das rohe Gemisch mit Alkali und Dimethylsulfat, bis alles methyliert ist, trocknet dann das Reaktionsprodukt in ätherischer Lösung über Chlorcalcium und rektifiziert es schließlich im Vakuum.

Für die Herstellung größerer Mengen ist folgendes billigere Verfahren zu empfehlen:

Äquimolekulare Mengen *p*-Kresol (146 g) und Propionsäure (100 g) erwärmt man auf etwa 80° und fügt dazu in kleinen Portionen $\frac{1}{3}$ Mol.-Gew. Phosphoroxchlorid (69 g) Nach etwa 2-stündiger Digestion auf einem gelinde siedenden Wasserbad hört die Entwicklung von Salzsäure auf. Man gießt in dünne, eiskalte Sodalösung, nimmt das ausgeschiedene Öl, den Propionsäureester des *p*-Kresols, in Äther auf, trocknet über Natriumsulfat, verdampft den Äther und rektifiziert den Rückstand im Vakuum. Aus den angegebenen Mengen erhielt man 168 g Ester = 76% der Theorie, die unter 12 mm Druck zwischen 100° und 108° übergangen und für die weitere Verarbeitung genügend rein waren.

Aus dem Ester gewinnt man das isomere Propio-*p*-kresol durch Behandlung mit Aluminiumchlorid nach der Methode von Fries und Finck. Da die Umsetzung bei Verarbeitung größerer Mengen leicht zu stürmisch wird, und man dann durch Verkohlungen Verluste erleidet, muß man das fein gepulverte Aluminiumchlorid — die doppelte Gewichtsmenge — unter guter Wasserkühlung allmählich zu dem Ester fügen. Ist alles eingetragen, so kühlt man noch $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden weiter und erwärmt dann die dicke Masse mehrere Stunden vorsichtig und zum Schluß noch 1 Stunde stark auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wird die Doppelverbindung mit Eis und Salzsäure zersetzt und das Oxyketon nach der Isolierung und Trocknung im Vakuum rektifiziert. Die Ausbeute an einmal destilliertem Präparat beträgt etwa 80% der Theorie.

Zur völligen Reinigung destilliert man das Propio-*p*-kresol noch einmal unter vermindertem Druck. Für die Methylierung — mit Dimethylsulfat und Alkali — verwendet man die einmal destillierte Substanz. Die Methylierung verläuft ziemlich langsam; man muß daher bei größeren Mengen 1—2 Tage auf der Maschine schütteln, bis die anfangs dunkelgelbe Lösung fast farblos geworden ist; auch gibt man zweckmäßig von Zeit zu Zeit frisches Dimethylsulfat und Alkali zu. Zum Schluß wird der Methyläther gleichfalls im Vakuum destilliert.

Bei allen Methylierungen mit Dimethylsulfat, bei denen die erhaltenen Produkte zum Schluß destilliert werden, ist sorgfältig darauf zu achten, daß vorher durch kräftiges Schütteln mit Lauge, nötigenfalls unter Erwärmen, alles noch vorhandene Dimethylsulfat zerstört wird, da sonst bei der Destillation weitgehende Zersetzung und Verkohlung eintreten kann.

Der Siedepunkt des *o*-Propio-*p*-kresols liegt unter 11 mm bei 123—124°; unter 16.5 mm bei 129—130°¹⁾. Sein Methyläther siedet unter 10 mm Druck bei 134—136°; unter 16.5 mm bei 145—146.5°. Klages²⁾ fand $Sdp_{17} = 149—151^\circ$.

β-Oxim des Methyläthers vom Methyl-*p*-kresyl-diketon (*β*-Oximino-*α*-keto-*α*-[2-methoxy-5-methyl-phenyl]-propan), $CH_3 \cdot C_6H_4(OCH_3) \cdot CO \cdot C(:NOH) \cdot CH_3$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde der *o*-Propio-*p*-kresyl-methyläther genau nach der Vorschrift von Claisen und Manasse³⁾ mit Amylnitrit und konzentrierter Salzsäure behandelt. War das Amylnitrit frisch dargestellt, so schied sich bei eintägigem Stehen des Ge-

¹⁾ Früher (B. 36, 3892 [1903]) wurde $Sdp_{17} = 135—140^\circ$ gefunden.

²⁾ B. 37, 3994 [1904]. ³⁾ B. 22, 526 [1889].

misches im Eisschrank ein großer Teil des Oxims in derben, farblosen Krystallen ab, die nach dem Waschen mit Ligroin + Benzol fast rein waren. Die Mutterlauge nahm man in Äther auf und entzog ihr durch mehrfaches Durchschütteln mit dünner Lauge den Rest des Oxims, das dann durch Säure gefällt wurde. Aus 10 g Keton erhielt man so durchschnittlich 4—5 g reines Isonitrosoketon.

Mitunter blieb das freiwillig abgeschiedene Rohprodukt auch bei längerem Stehen ölig. In solchen Fällen fügte man zu dem Reaktionsgemisch überschüssige 8-prozentige Natronlauge, trieb durch Wasserdampf den Amylalkohol ab, kochte noch kurze Zeit mit etwas Tiorkohle, filtrierte heiß und fällte nach dem Erkalten das Oxim durch Einleiten von Kohlendioxyd. Auch dieses Verfahren lieferte recht reine Präparate in befriedigender Ausbeute.

Der Körper krystallisiert aus Methylalkohol oder Ligroin in hellgelben, flachen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 91°. In den meisten Mitteln leicht löslich, schwer in Ligroin und Petroläther. In Alkalien und Alkalicarbonaten löst er sich mit kräftig gelber Farbe.

0.2509 g Sbst.: 15.8 ccm N (22°, 760 mm).

$C_{11}H_{13}O_3N$. Ber. N 6.8. Gef. N 7.1.

Wird das Oxim mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 100° erhitzt, so entsteht glatt *p*-Homosalicylsäure.

Methyläther des Methyl-p-kresyl-diketons, (α -[2-Methoxy-5-methylphenyl]- α,β -diketo-propan), $CH_3 \cdot C_6H_2(OCH_3) \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$.

Zur Umwandlung des Oxims in das Diketon wird es mit 15-prozentiger Schwefelsäure gekocht und gleichzeitig Wasserdampf durch die Flüssigkeit geleitet. War das Oxim rein, so geht das Spaltungsprodukt gleich bei der ersten Behandlung sehr rein über und erstarrt bereits im Kühler. Wird das übergetriebene Produkt nicht vollkommen fest, oder bleibt es ganz ölig, so wird es noch einmal in derselben Weise behandelt. Die Ausbeuten sind sehr gut.

Fast farblose, kleine, derbe Krystalle oder dünne, schiefwinklige, flache Nadeln. Schmp. 60—61°. In den meisten Mitteln leicht löslich. Kann aus Ligroin umkrystallisiert werden. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

0.2188 g Sbst.: 0.5514 g CO_2 , 0.1289 g H_2O .

$C_{11}H_{13}O_3$. Ber. C 68.7, H 6.3.

Gef. • 68.7, » 6.6.

Verreibt man den Körper mit wäßrigen Laugen, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und das Diketon verschwindet allmählich. Filtriert man vom Ungelösten ab und säuert an, so scheidet sich eine zähe, halb flüssige Masse ab.

Dioxim des Diketons, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3) \cdot \text{C}(\text{:N.OH}) \cdot \text{C}(\text{:N.OH}) \cdot \text{CH}_3$.

Wird das Monoxim vom Schmp. $101-102^\circ$ in alkoholischer Lösung mit der zweifach molekularen Menge Hydroxylamin-chlorhydrat einige Stunden gekocht, so scheidet sich beim Erkalten das entstandene Dioxim in schönen, großen Krystallen ab. Derselbe Körper läßt sich in ähnlicher Weise auch aus dem Diketon gewinnen.

Aus Benzol kleine, flache, glänzende Nadelchen vom Schmp. $201-202^\circ$. Im allgemeinen ziemlich schwer löslich. In Laugen löst sich der Körper ohne Färbung auf.

0.1413 g Sbst.: 15.9 ccm N (24° , 770 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 12.6. Gef. N 12.7.

Disemicarbazon des Diketons (61°), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3) \cdot \text{C}(\text{:N.NH} \cdot \text{CO.NH}_2) \cdot \text{C}(\text{:N.NH} \cdot \text{CO.NH}_2) \cdot \text{CH}_3$.

Unter den üblichen Bedingungen verläuft die Umsetzung des Diketons mit Semicarbazid schon bei Zimmertemperatur rasch, denn nach einem Tage ist bereits die größte Menge des Disemicarbazons gebildet. Die Rohprodukte pflegten bei etwa 220° zu schmelzen; kochte man die Substanz mit Alkohol aus, so stieg der Schmelzpunkt auf 230° oder 232° und konnte schließlich auf 239° erhöht werden, als die Verbindung aus siedendem Wasser umkrystallisiert wurde.

Kleine, glänzende Krystalle. Im allgemeinen schwer löslich, kann jedoch auch aus viel Methyl- oder Äthylalkohol umkrystallisiert werden.

Zwei Kohlenstoffbestimmungen auf nassem Wege fielen etwas zu niedrig aus; desgleichen wurde etwas zu wenig Stickstoff gefunden. Dagegen stimmte eine nach dem gewöhnlichen Verfahren ausgeführte Analyse befriedigend.

0.2217 g Sbst.: 0.4088 g CO_2 . — 0.2083 g Sbst.: 0.3839 g CO_2 . — 0.1514 g Sbst.: 0.2856 g CO_2 , 0.0823 g H_2O . — 0.1595 g Sbst.: 38.2 ccm N (20° , 748 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_6$. Ber. C 51.0, H 5.9, N 27.4.

Gef. » 50.3, 50.3, 51.4, » 6.1, » 26.8.

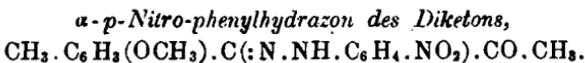
Die gleiche Verbindung konnte neben andren Substanzen auch durch Methylierung des Disemicarbazons vom Schmp. 225° gewonnen werden, wenn man dieses mit einem großen Überschuß von Dimethylsulfat in alkalischer Lösung schüttelte.

Das meist etwas klebrige, farblose Rohprodukt wurde zunächst mit Alkohol ausgekocht. Aus dem Filtrat schied sich ein gut krystallisierter Körper ab, der bei etwa 200° schmolz. Die Schmelzpunkte verschiedener Präparate schwankten zwischen $198-199^\circ$ und $202-203^\circ$. Wie mehrere Analysen bewiesen, enthält diese Substanz noch beide Semicarbazidreste und stellt vielleicht ein mehrfach methyliertes Derivat des Stammkörpers dar, doch läßt sich darüber vorläufig nichts Bestimmtes aussagen.

Aus dem Filtrat dieser Substanz konnte durch Wasser eine Verbindung gefällt werden, die aus Wasser in langen, farblosen Nadeln krystallisierte und bei 130° schmolz. Sie enthielt etwa 10% Stickstoff weniger als das Ausgangsmaterial, war also das Produkt einer Zersetzung der Stammsubstanz. Irgendwelche Versuche sind mit dem Körper noch nicht angestellt worden.

Der Rückstand endlich, der beim Auskochen des Rohproduktes mit Alkohol ungelöst hinterblieb, bestand zum größten Teil aus dem oben beschriebenen Disemicarbazon vom Schmp. 239° und stellte somit das normale Methylierungsprodukt der Verbindung vom Schmp. 225° dar. Der Körper wurde durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt; seine Identität mit dem auf andre Weise gewonnenen Präparat ergab sich aus den Löslichkeitsverhältnissen, der Krystallform und aus dem unveränderten Schmelzpunkt eines Gemisches beider Produkte.

Als man dieses Semicarbazon mit rauchender Salzsäure auf 30°—40° erwärmte, entstand eine gelbe Lösung, die sich im Lauf einiger Minuten rot färbte. Man verdünnte darauf mit Wasser, leitete Dampf durch die Masse und schüttelte das Destillat mehrfach mit Äther aus. Beim Verdunsten hinterblieb reiner Methyläther des Methyl-*p*-kresyl-diketons vom Schmp. 60—61°.

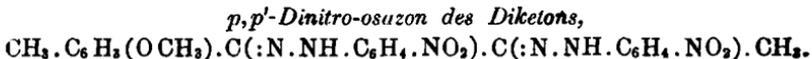


Fügt man zu einer kalten alkoholischen Lösung des Diketons etwas mehr als die äquimolekulare Menge salzsaures *p*-Nitrophenylhydrazin in Wasser, so begiint fast augenblicklich die Abscheidung eines gelben Niederschlages. Man läßt 24 Stunden stehen, filtriert ab und krystallisiert aus wäßrigem Aceton oder Alkohol um. Die Ausbeute ist gut.

Lange, glänzende, rein gelbe Nadeln vom Schmp. 212—213°.

0.1387 g Sbst.: 15.7 ccm N (17°, 743 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. N 12.8. Gef. N 13.0.



Kocht man ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Diketon und 2½ Mol.-Gew. *p*-Nitrophenylhydrazin in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade, so verwandelt sich der anfangs abgeschiedene gelbe Niederschlag allmählich in eine dunkelrote Substanz. Sobald keine weitere Vertiefung der Farbe zu bemerken ist — etwa nach 5 Stunden —, kocht man das Reaktionsprodukt mit Eisessig aus und krystallisiert es aus Nitrobenzol um.

Schöne rote Nadelchen, die über 280° schmelzen. Sehr schwer löslich.

0.1233 g Sbst.: 19.0 ccm N (19°, 743 mm).

$C_{23}H_{29}O_5N_6$. Ber. N 18.2. Gef. N 17.6.

β-Oxim des Benzozats vom Methyl-p-kresyl-diketon (β-Oximino-α-keto-α-[2-benzoxo-5-methyl-phenyl]-propan),
 $CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$.

Das zur Darstellung dieses Körpers zunächst erforderliche Benzoat des *o*-Propio-*p*-kresols erhält man leicht, wenn man das Oxyketon mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid einige Stunden bis zum Aufhören der Salzsäure-Entwicklung auf 160—170° erhitzt. Beim Erkalten erstarrt das Reaktionsprodukt zum größten Teil. Man verreibt mit etwas Methylalkohol und krystallisiert kleinere Mengen aus Methyl- oder Äthylalkohol, größere aus Eisessig um. Die Ausbeute ist gut.

Glasglänzende, lange, derbe Prismen vom Schmp. 96—97°. In der Kälte in den meisten organischen Mitteln schwer löslich.

0.1657 g Sbst.: 0.4624 g CO₂, 0.0898 g H₂O.

$C_{17}H_{16}O_3$. Ber. C 76.1, H 6.0.

Gef. > 76.1, > 6.1.

Zur Umwandlung in die Isonitrosoverbindung löst man das Keton in Eisessig, fügt unter gelinder Kühlung tropfenweise Amylnitrit und konzentrierte Salzsäure hinzu und läßt je nach der Menge in Arbeit genommener Substanz über Nacht oder 1—2 Tage stehen. Gießt man alsdann in Wasser, so scheidet sich ein farbloses Öl ab, das mehr oder weniger rasch zu erstarren pflegt. Löst man das Rohprodukt in wenig warmem Methylalkohol und verdünnt vorsichtig mit Wasser, so fällt das Oxim in reinem Zustande aus.

Bei Versuchen in kleinerem Maßstab — 5 bis 15 g — wurden auf diese Weise mehrfach annähernd theoretische Ausbeuten erhalten, während bei Verarbeitung größerer Mengen die Ausbeuten schwankten. Sehr gute Ausbeuten wurden bei genauer Einhaltung folgender Vorschrift erzielt:

Zu einer Auflösung von 5 g Benzoat (1 Mol.-Gew.) in 120 g Eisessig setzt man unter schwacher Kühlung abwechselnd im Laufe von etwa 10 Stunden 2.8 g frisch destilliertes Amylnitrit (1 $\frac{1}{3}$ Mol.-Gew.) und genau 1 Mol.-Gew. konz. Salzsäure. Man läßt die Lösung, die sich zum Schluß dauernd orange gefärbt hat, noch 6 Stunden stehen und erwärmt schließlich so lange auf 35—40°, bis eine ausgespritzte Probe sich klar in 3-prozentiger Natronlauge löst, was etwa nach 3 Stunden der Fall ist.

Verfilzte, feine, weiße Nadelchen vom Schmp. 126—127°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, jedoch schwer in kaltem wie heißem Ligroin und Petroläther. Löst sich in Laugen mit tiefgelber Farbe und wird dabei rasch verseift.

0.2635 g Sbst.: 11.0 ccm N¹⁾ (17°, 731 mm).

$C_{17}H_{15}O_4N$. Ber. N 4.7. Gef. N 4.7.

¹⁾ Über 50-prozentiger Kalilauge getrocknet.

β-Oxim des Methyl-p-kresyl-diketons,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3.$

Diesen Körper erhält man, wenn man eine alkalische Lösung des eben beschriebenen Benzoats kurze Zeit stehen läßt und dann ansäuert. Aus Petroläther oder verdünntem Methylalkohol läßt er sich leicht umkrystallisieren.

Dünne, gelbe, glänzende Prismen. Schmp. 90.5—91.5°. Im allgemeinen leicht löslich.

0.2130 g Sbst.: 14.4 ccm N¹⁾ (21°, 732 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 7.3. Gef. N 7.6.

Benzoat des Methyl-p-kresyl-diketons,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3.$

Um in dem bei 126—127° schmelzenden Benzoat die Oximino-Gruppe durch Sauerstoff zu ersetzen und so zu dem zugehörigen Diketon zu gelangen, wandte man die verschiedenen von Claisen und Manasse²⁾ empfohlenen Verfahren in mannigfacher Abänderung an. So wurde die Substanz in Eisessig oder Aceton oder unverdünnt mit Äthylnitrit oder Amylnitrit oder Natriumnitrit + Salzsäure oder in ätherischer Lösung mit einem Gemisch von Stickoxyden unter wechselnden Bedingungen behandelt, doch konnte in keinem Falle eine auch nur einigermaßen glatte Umsetzung in dem gewünschten Sinne erzielt werden; vielmehr wurden nur hin und wieder geringe Mengen des Diketons erhalten. Schließlich blieb man bei folgender Arbeitsweise stehen, nach der wenigstens in den meisten Fällen etwas von dem gewünschten Körper gewonnen wurde, während man bei den andren Methoden ganz von Zufälligkeiten abhängig war.

Eine Lösung von 2 g Benzoat vom Schmp. 126—127° in 60—70 ccm eiskaltem Äthylnitrit läßt man nach Zusatz von 5—6 Tropfen konzentrierter Salzsäure unter öfterem Umschütteln erst 4—6 Stunden in Eiswasser und dann noch 24—36 Stunden an einem kühlen Ort stehen. Nach dem Verdunsten des Äthylnitrits hinterbleibt ein hellgrünes Öl, das erst mit Eiswasser und dann mit eiskalter 1-prozentiger Natronlauge so lange verrieben wird, bis das Produkt knetbar geworden ist. Man wäscht nochmals mit Wasser und kurz mit Alkohol und löst dann in so viel heißem Alkohol, daß beim Erkalten keine ölige Abscheidung stattfindet. Bei längerem Kratzen pflügt sich dann das Diketon krystallinisch abzuscheiden und kann nunmehr ohne Schwierigkeit durch Umkrystallisieren aus Alkohol völlig gereinigt werden. Im besten Fall wurde aus 2 g Substanz 0.1 g Diketon erhalten.

¹⁾ Über 50-prozentiger Kalilauge getrocknet.

²⁾ B. 21, 2176 [1888]; 22, 526, 530 [1889].

Farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 149.5—150.5°. Im allgemeinen schwer löslich.

0.1197 g Subst.: 0.1368 g CO₂, 0.0506 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₄. Ber. C 72.3, H 5.0.

Gef. » 72.2, » 4.7.

Bei den mit sehr kleinen Mengen angestellten Verseifungsversuchen konnte die Natur des oder der entstandenen Produkte nicht sicher festgestellt werden, da sie durch die längere Einwirkung des Alkalis anscheinend weiter verändert worden waren. Hier sind weitere Versuche notwendig.

Verschiedene Versuche zur Darstellung des Acetyl-p-kresyl-diketons.

1. Die Entstehung des 1.4-Dimethyl-1-oxy-cumaranons an Stelle des Diketons aus dem Disemicarbazon des Oxy-diketons und dessen Benzoat ist schon oben besprochen worden.

2. Aus dem Methyläther des Oxy-diketons erhielt man gleichfalls das Cumaranon-Derivat, als man ihn in Schwefelkohlenstoff mit Aluminiumchlorid digerierte. Nach 5 Stunden wurde das Lösungsmittel verdampft, der Rückstand mit Eis und Salzsäure zersetzt und dann mit Wasserdampf behandelt. Der ätherische Auszug aus dem Destillat hinterließ nach dem Trocknen und Verdunsten Krystalle, die mit etwas Öl durchsetzt waren und sich nach dem Abpressen auf Ton als fast reines Dimethyl-oxy-cumaranon erwiesen. Der Schmelzpunkt lag bei 104°, ein Gemisch mit reinem Oxykörper schmolz bei 106°. Die Ausbeute war mäßig.

3. 5 g *o*-Propio-*p*-kresol wurden nach der Claisen-Manasseschen Vorschrift allmählich mit 3.6 g Amylnitrit und etwas mehr als der berechneten Menge Salzsäure versetzt. Nachdem das braun gefärbte Gemisch über Nacht im Eisschrank gestanden hatte, verdünnte man es mit Äther, zog mit überschüssigem Alkali aus und verdunstete den Äther. Neben Amylalkohol wurde unverändertes Ausgangsmaterial zurückerhalten. Aus der alkalischen Lösung fiel auf Zusatz von Schwefelsäure ein Öl aus, das sich nach dem Reinigen und Trocknen als stickstoffhaltig erwies, also jedenfalls Isonitrosoketon enthielt. Über Nacht erstarrte es zum Teil und hinterließ beim vorsichtigen Verreiben mit etwas Benzol schöne, blättrige Krystalle von reinem Dimethyl-oxy-cumaranon. Die Ausbeute war etwas besser als bei dem vorigen Versuch, jedoch gleichfalls nicht gut.

4. 1.15 g β -Oxim des Methyl-*p*-kresyl-diketons kochte man kurze Zeit mit 15-prozentiger Schwefelsäure und leitete dann so lange Wasserdampf durch die Flüssigkeit, bis nichts mehr überging. Das Destillat wurde mehrfach mit Äther durchgeschüttelt und der Auszug über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieb festes 1.4-Dimethyl-oxy-cumaranon, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzin den richtigen Schmp. 108—109° besaß. In diesem Fall war der Prozeß glatt verlaufen, denn die Menge des Oxykörpers betrug 1 g.

5. Die verschiedenen Versuche, die angestellt wurden, um vom Benzoat des *o*-[α -Brom-propio]-*p*-kresols, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{Bz}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$, zu der Benzoylverbindung des Diketons und von dieser weiter zu diesem selbst zu gelangen, brauchen nicht beschrieben zu werden, da sie nicht zum Ziel führten und die Zwischenprodukte nicht in reinem Zustande erhalten wurden.

Das erwähnte Benzoat gewinnt man in guter Ausbeute, wenn man das Brompropio-*p*-kresol 2—3 Stunden mit der äquimolekularen Menge Benzoylchlorid auf 165—175° erhitzt und das feste Reaktionsprodukt einige Male aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Derbe, glasglänzende Nadeln und Prismen. Schmp. 107—108°.

0.1293 g Sbst.: 0.0699 g Ag Br.

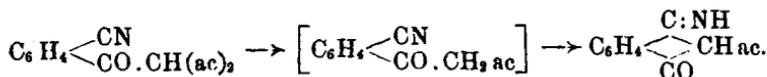
$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Br}$. Ber. Br 23.0. Gef. Br 23.0.

Erwähnt sei, daß die Verbindung auch bei langem Stehen nicht mit Semicarbazid reagierte.

Greifswald und Marburg, Chemische Institute.

460. Johannes Scheiber und Friedrich Haun:
Über eine Umwandlung *o*-cyan-benzoylierter Diacyl-methane.
 [Mitteilung aus dem Labor. für angew. Chem. u. Pharm. der Univ. Leipzig.]
 (Eingegangen am 1. Dezember 1914.)

Setzt man *o*-Cyan-benzoylchlorid¹⁾ mit den Natriumsalzen von Diacylmethanen um, so erhält man in normaler Reaktion *o*-cyan-benzoylierte Produkte. Diese sind aber zum Teil nicht beständig, sondern erfahren, unter gleichzeitiger Abspaltung eines Acyls, Umwandlung in β -acylierte Imido-keto-hydrindene:



Dieser Prozeß ist bei allen *o*-cyan-benzoylierten Diacylmethanen beobachtet worden, welche Acetyl enthielten. Dieses selbst erfuhren regelmäßig Abspaltung, was mit den Beobachtungen bei anderen Triacylmethanen übereinstimmt. *o*-Cyanbenzoyl-acetylaceton konnte überhaupt nicht erhalten werden, *o*-Cyanbenzoyl-acetessigester nur unter besonderen Bedingungen; selbst *o*-Cyanbenzoyl-benzoylaceton ist nicht ganz beständig. Nicht umgelagert wurde hingegen *o*-Cyanben-

¹⁾ Wir sind Hrn. Prof. R. Scholl, welcher das *o*-Cyan-benzoylchlorid vor einiger Zeit dargestellt hat (M. 33, 193 [1912]), für seine liebenswürdige Zustimmung zu Versuchen mit dem Chlorid sehr verbunden.