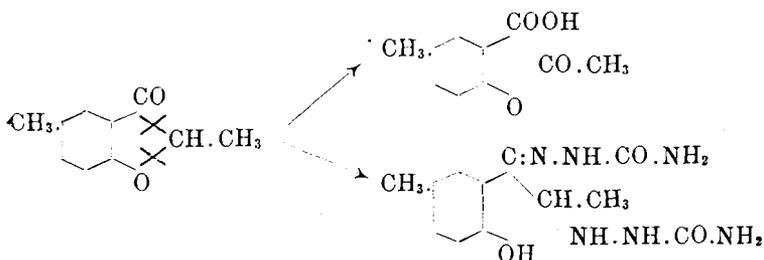




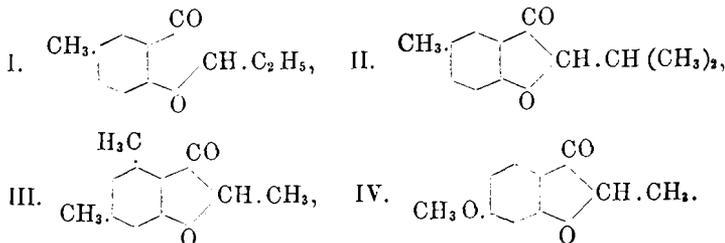
menhang damit zu untersuchen, ob umgekehrt zwischen der Leichtigkeit des Ringschlusses und der Struktur der monocyclischen Ausgangsmaterialien bestimmte Beziehungen herrschen.

Unter den Mitteln, die in manchen Fällen schon unter milden Bedingungen Cumaranone aufzuspalten vermögen, sind bereits früher<sup>1)</sup> das Semicarbazid und der Sauerstoff der Luft hervorgehoben worden, denn es konnte gezeigt werden, daß diese beiden Agenzien im 1.4-Dimethyl-cumaranon den sauerstoffhaltigen Ring an verschiedenen Stellen zerreißen können.

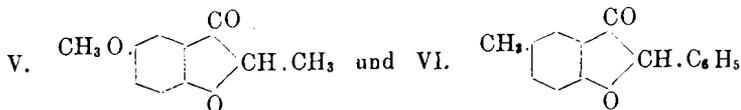


#### *Cumaranone und Semicarbazid.*

Wir haben uns daher zunächst mit der Einwirkung von Semicarbazid und verwandten Stoffen auf substituierte Cumaranone beschäftigt, insbesondere auf die Körper:



Auch mit den Verbindungen:



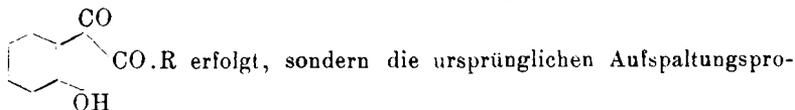
wurde gearbeitet; da aber die Gewinnung größerer Mengen dieser beiden Substanzen Schwierigkeiten bot, konnten bisher nur einige Vorversuche mit ihnen ausgeführt werden.

Von den ersten vier Cumaranonderivaten schließt sich Nr. I in seinem Verhalten gegen Semicarbazid eng an das früher beschriebene

<sup>1)</sup> Auwers, B. 47, 3292 [1914]; 49, 820 [1916].

1.4-Dimethyl-Produkt an, denn es liefert mit diesem Reagens ungefähr ebenso rasch erst ein alkalionlösliches normales Monosemicarbazon, das dann durch überschüssiges Semicarbazid allmählich völlig in das alkalilösliche monocyclische Disubstitutionsprodukt übergeführt wird.

Bei der Analyse dieses Körpers und der entsprechenden Derivate der anderen Cumaranone wurden ähnlich wie in dem früher besprochenen Fall vielfach schwankende Zahlen erhalten; namentlich deuteten die Wasserstoffwerte darauf hin, daß nicht sogleich Oxydation zu den Disemicarbazonen der Oxy-diketone vom Schema

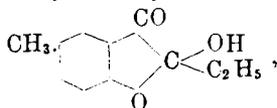


dukte, die halb Semicarbazone, halb substituierte Semicarbazide sind (vergl. Formel oben), mehr oder weniger beständig sind. Dies bindert jedoch nicht, daß sie sich bei der hydrolytischen Spaltung wie echte Disemicarbazone verhalten, denn bei der Behandlung mit Salz-

säure liefern sie die Oxy-cumaranone , die durch Iso-

merisierung der monocyclischen Oxy-diketone entstehen. Manche dieser Disemicarbazone werden am besten durch kalte oder gelinde erwärmte rauchende Salzsäure gespalten; in andern Fällen ist es zweckmäßiger, sie mit stark verdünnter Salzsäure zu erhitzen. Einzelheiten darüber finden sich im experimentellen Teil.

Das 4-Methyl-1-äthyl-1-oxy-cumaranon,



kann, wie das niedrigere Homologe, auch über das 1-Bromderivat des Methyl-äthyl-cumaranon gewonnen werden. Auch diese Verbindungen ähneln in jeder Beziehung den entsprechenden Dimethylkörpern.

Während somit der Ersatz des Methyls im sauerstoffhaltigen Ring durch Äthyl ohne Bedeutung ist, ändert sich das Bild, wenn Isopropyl an seine Stelle tritt. Auch bei mehrwöchiger Behandlung mit Semicarbazid erhält man aus dem Körper II nur äußerst geringe Mengen Monosemicarbazon und gar kein Biderivat. Daneben entstehen regelmäßig amorphe, alkalilösliche Produkte, deren Natur

nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte. Die Hauptmenge des angewandten Cumaranon wurde jedoch bei allen Versuchen unverändert zurückgewonnen.

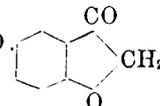
Ganz ähnlich verhält sich die Verbindung III, nur wurde bei ihr nicht das Auftreten der alkalilöslichen Nebenprodukte beobachtet. Eine kleine Menge des Ketons wurde in das Monosemicarbazon verwandelt; alles andere blieb unangegriffen.

Noch schärfer ist der Gegensatz bei den Oxy-cumaranonem. Während die 1-Oxyderivate des 1,4-Dimethyl- und des 4-Methyl-1-äthyl-cumaranon durch Semicarbazid schon in verhältnismäßig kurzer Zeit, jedenfalls viel rascher als die Stammkörper, in Disemicarbazone verwandelt werden, reagieren die Oxykörper des Methylisopropyl- und des Trimethyl-cumaranon unter den gleichen Bedingungen überhaupt nicht mit Semicarbazid, sondern bleiben unverändert.

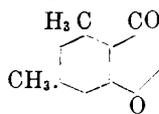
Dagegen gleicht das Cumaranon IV in seinem Verhalten gegen Semicarbazid wieder ganz dem 1,4-Dimethylderivat, denn es wird im Laufe einiger Tage und Wochen erst in sein Monosemicarbazon und dann weiter in ein alkalilösliches Biderivat übergeführt.

Noch leichter vollzieht sich der gleiche Vorgang bei der isomeren Verbindung V, bei der die Umwandlung in das Biderivat schon nach 12–24 Stunden vollendet ist. Mit dieser Reaktionsgeschwindigkeit übertrifft jener Körper alle bisher nach dieser Richtung untersuchten Cumaranone.

Im allgemeinen entsprechen die im Vorstehenden geschilderten Beobachtungen den Erwartungen, die man auf Grund der Untersuchungen über die Verwandlung der Benzal-cumaranone in Flavonole haben durfte. Namentlich die zuletzt erwähnte Tatsache ist von Bedeutung, denn das Cumaranon,

$\text{CH}_3\text{O}$    $\text{CH}_2$ , das Analogon

der Verbindung V, ist dasjenige, das bisher am glattesten in ein Flavonol übergeführt werden konnte, also gleichfalls seinen sauerstoffhaltigen Ring mit besonderer Leichtigkeit öffnet. Ebenso steht umgekehrt die große Indifferenz des 1,3,5-Trimethyl-cumaranon gegen Semicarbazid in Einklang mit der Tatsache, daß sein niedrigeres

Homologe,   $\text{CH}_2$ , sich bisher allein nicht in ein Flavonol

verwandeln ließ. Die schon früher wahrscheinliche Ansicht, daß Substituenten in *ortho*- und *para*-Stellung zum Furan-Sauer-

stoff die Festigkeit des Ringes schwächen, *meta*-ständige aber sie erhöhen, darf danach als richtig angesehen werden.

Allerdings ist der Einfluß der Substituenten im Benzolkern bei den beiden Reaktionen: Übergang in Flavonole und Bildung von Dismicarbazonen nicht ganz der gleiche, denn sonst müßte das Derivat des Resorcins, Nr. IV, weniger leicht mit Semicarbazid reagieren als es in Wirklichkeit der Fall ist. Doch ist dieser Unterschied zu verstehen, da die Entstehung von Flavonolen durch die vorzeitige Abspaltung von Halogenwasserstoff durch das Alkali beeinträchtigt und schließlich ganz gehemmt wird, während bei der Einwirkung von Semicarbazid auf den Ring eine derartige störende Nebenreaktion ausgeschlossen ist, so daß bei genügend langer Versuchsdauer schließlich in allen ursprünglich vorhandenen Molekülen des Cumaranon der Ring aufgesprengt werden kann.

Wichtiger ist ein anderer Umstand. Die geringe Reaktionsfähigkeit des dreifach methylierten Körpers III und ebenso des Isopropylderivats II gegen Semicarbazid könnte ihren Grund nicht nur in der Festigkeit der betreffenden Ringsysteme, sondern auch mehr oder weniger in sterischen Verhältnissen haben. Zunächst entsteht in allen Fällen das normale Monosemicarbazon, wozu keine Sprengung des Ringes erforderlich ist. Stößt also bereits die Bildung des Monoderivats auf Schwierigkeiten, wie bei jenen beiden Cumaranon, so wird dies auf die bekannte Wirkung von Ortho-Substituenten zurückzuführen sein.

Dafür spricht auch die Tatsache, daß beispielsweise die Verbindung II mit Hydroxylamin zwar langsam, aber leidlich glatt ein Oxim liefert, denn auch bei gewissen aromatischen Ketonen mit benachbarten Substituenten findet man, daß sie unter den gewöhnlichen Bedingungen zwar mit Hydroxylamin, nicht aber mit Semicarbazid reagieren.

Aus dem Gesagten könnte man vielleicht weiter folgern, daß in der Regel Semicarbazid bei den freien Cumaranon keine Ringsprengung bewirken kann, sondern nur bei ihren Semicarbazonen oder etwa ähnlichen Verbindungen. Dies wäre an sich verständlich, wenn man bedenkt, daß in diesen Derivaten ein leichter zu öffnender hydroaromatischer Ring vorliegt, während die Stammkörper in der Enolform widerstandsfähiger sein können. Doch ist der Schluß nicht sicher, denn die oben erwähnten amorphen, alkalilöslichen Produkte, die bei der Einwirkung von Semicarbazid auf das Methyl-isopropylcumaranon auftreten, verdanken vielleicht ihre Entstehung einer Ringsprengung ohne vorhergegangene Semicarbazon-Bildung.

Man wird daher sagen dürfen, daß für das Verhalten substituierter Cumaranone gegen Semicarbazid im allgemeinen zwei Faktoren maßgebend sind: einmal die Festigkeit des sauerstoffhaltigen Ringes, der von der Stellung und zum Teil auch der Natur der Substituenten abhängt, und zweitens von den sterischen Einflüssen, die vorhandene Ortho-Substituenten auf die Semicarbazidbildung ausüben können.

*Cumaranone und andere Keton-Reagenzien.*

Ähnlich wie Semicarbazid verhalten sich verwandte Verbindungen gegen Cumaranone und 1-Oxycumaranone, wie Hydroxylamin, Phenylhydrazin und seine Substitutionsprodukte, *o*-Phenylendiamin u. a. In ihrer spaltenden Wirkung übertreffen manche dieser Agenzien das Semicarbazid; andere bleiben hinter ihm zurück. Beispielsweise liefert nach den bisherigen Versuchen Hydroxylamin mit den Cumaranonon nur normale Monoxime, scheint aber 1-Oxycumaranone aufspalten zu können. *o*-Phenylendiamin verwandelt die 1-Oxyderivate der Cumaranone unter Ringsprengung leicht in

alkalilösliche Chinoxaline von der Form 
$$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C} \text{---} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \text{:} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \quad \text{R} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$$

Diese Reaktion läßt sich z. B. auch bei dem mehrfach besprochenen Isopropylderivat II durchführen, das mit Semicarbazid kaum ein Mono-, geschweige denn ein Biderivat liefert. Dagegen ließ sich zwischen den Cumaranonon selbst und Phenylendiamin keine glatte Umsetzung erzielen.

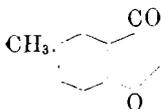
Auch die 1-Bromderivate der Cumaranone lieferten mit diesem Reagens wider Erwarten nicht die aus den Oxykörpern so leicht erhältlichen Chinoxaline. Dies gab Veranlassung, auch ein ähnlich gebautes monocyclisches Keton, das  $\alpha$ -Brom-propio-phenon,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ , mit *o*-Phenylendiamin zu behandeln, doch war auch in diesem Fall von glatter Bildung eines Chinoxalins keine Rede. Die Halogenderivate aromatisch-aliphatischer und rein aliphatischer Ketone scheinen sich also in dieser Hinsicht verschieden zu verhalten, denn aus letzteren hat man ohne Schwierigkeit Chinoxaline gewonnen.

Unter den Phenylhydrazinen wirkt das *p*-Nitroderivat energisch spaltend, denn schon in der Kälte vermag es nicht nur 1-Alkyl-cumaranone, sondern auch die im allgemeinen widerstandsfähigeren Cumaranone ohne Substituenten im sauerstoffhaltigen Ring rasch in Dinitro-osazone monocyclischer Oxydiketone überzuführen. Die Reaktion hat bisher noch in keinem Fall versagt, auch nicht in solchen, wo mit Semicarbazid und anderen Mitteln keine Spaltung zu erzielen war. *p*-Brom-phenylhydrazin wirkt schwächer.

Es wurden viele Einzelversuche angestellt, um den Mechanismus der Reaktion aufzuklären, namentlich festzustellen, ob auch bei der Umsetzung von Cumaranon oder 1-Oxy-cumaranon und Phenylhydrazinen in allen Fällen zunächst einfache Hydrazonebildung erfolgt, oder ob unter Umständen zuerst Sprengung des Ringes stattfinden kann. Da noch einige Zweifel geblieben sind, soll über diese Versuche erst später berichtet werden. Wir beschränken uns daher vorläufig darauf, im experimentellen Teil die aus den verschiedenen Cumaranonderivaten dargestellten Semicarbazone, Oxime und Chinoxaline aufzuführen und, soweit es nötig erschien, Beweise für ihre Konstitution beizufügen.

#### *Autoxydation von Cumaranon.*

Während die Untersuchungen über die Aufspaltung der Cumarone durch Keton-Reagenzien die Schlüsse über die Festigkeit des Furanringes in den einzelnen Verbindungen, die man aus der Flavonbildung gezogen hatte, im wesentlichen bestätigt haben, ist es zurzeit noch zweifelhaft, ob zwischen der Neigung der Cumarone zur Autoxydation und ihrer Struktur ähnliche Beziehungen bestehen. Bemerkenswert ist hier vor allem, daß das 1.4-Dimethyl-Derivat,



an dem diese Erscheinung zuerst beobachtet

wurde, sich von allen bisher daraufhin untersuchten Cumaranon weit aus am leichtesten oxydiert. Selbst die ihm sonst so ähnliche 1-Äthyl-4-methyl-Verbindung ist viel beständiger, denn während kleine Mengen, etwa 2 g, der ersten Substanz an der Luft in wenigen Wochen vollkommen in den Acetylcumaronester der Salicylsäure übergehen, waren von der gleichen Menge der homologen Verbindung nach 6 Monaten erst etwa 80 % oxydiert. Noch weit langsamer verläuft der Prozeß beim entsprechenden 1-Isopropyl-Derivat, von dem in derselben Zeit erst ungefähr 4 % zur Säure geworden waren. Die höheren Alkyle in der 1-Stellung üben also eine schützende Wirkung aus.

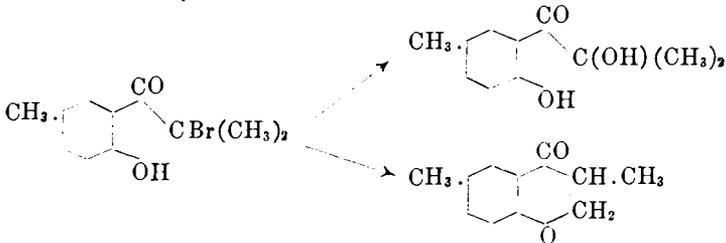
Daß auch das 1.3.5-Trimethyl-cumaranon (III) kaum irgend welche Neigung zur Oxydation zeigt, ist gleichfalls verständlich, da auch in dieser Substanz der Furanring durch Festigkeit ausgezeichnet ist. Auffallend erscheint es dagegen, daß ebenso das Resorcin-Derivat IV bei monatelangem Liegen an der Luft so gut wie unverändert bleibt, obwohl sein sauerstoffhaltiger Ring durch Semicarbazid und ähnliche Reagenzien ohne besondere Schwierigkeit aufgesprengt wird.

Von besonderem Interesse wäre es gewesen, die isomere, vom Hydrochinon abstammende Verbindung V auf ihre Fähigkeit zur Autoxydation prüfen zu können; da sie aber noch nicht in einwandfreier Reinheit gewonnen wurde, mußte dieser Versuch noch verschoben werden. Auch andere Cumaranone mit einem Substituenten in der 4-Stellung sollen noch untersucht werden.

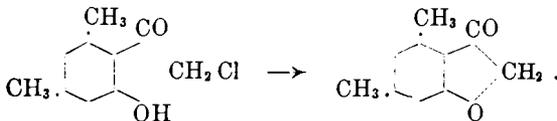
Von praktischer Bedeutung ist vorläufig die Autoxydation nur beim 1.4-Dimethyl-cumaranon, das wegen seiner Veränderlichkeit entweder bald weiter verarbeitet oder in zugeschmolzenen Gefäßen aufbewahrt werden muß.

*Bildung von Cumaranonem aus Halogenketonen und Alkali.*

Da der sauerstoffhaltige Ring der Cumaranone mit ungleicher Leichtigkeit aufgespalten wird, so ist es von vornherein wahrscheinlich, daß auch umgekehrt seine Bildung mit ungleicher Leichtigkeit erfolgt. Einige hierher gehörende Beobachtungen wurden schon früher gemacht. Nur an die äußersten Gegensätze sei hier erinnert! Auf der einen Seite steht das  $\alpha$ -Brom-isobutyro-*p*-kresol, das sich auf keine Weise auch nur einigermaßen glatt in das 1.1.4-Trimethyl-cumaranon verwandeln läßt, sondern entweder in das  $\alpha$ -Oxy-isobutyro-*p*-kresol oder in das 3.6-Dimethyl-chromanon übergeht<sup>1)</sup>:



Auf der anderen Seite ist beim *o*-Chloraceto-*symm.*-*m*-xylene die Neigung zum Ringschluß so groß, daß es schon während seiner Darstellung aus dem Chloracetat des Xylenols in das 3.5-Dimethyl-cumaranon verwandelt wird:



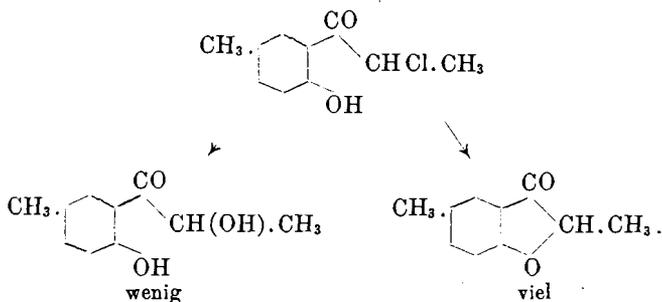
Ähnlich erhält man auch bei der Behandlung des *o*-Chlor-propionats des *symm.*-*m*-Xylenols mit Aluminiumchlorid ein Produkt, das bereits zu 60—70% aus 1.3.5-Trimethyl-cumaranon besteht.

<sup>1)</sup> Auwers, B. 47, 2334 [1914]; 50, 221 [1917].

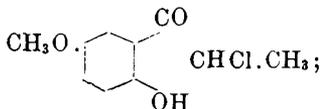
Im ersten Fall bildet offenbar die *gem.*-Dimethylgruppe ein Hemmnis für den Ringschluß; in den beiden anderen befördern die beiden *meta*-ständigen Substituenten die Bildung des Ringes, dem sie, wie oben erwähnt, anscheinend auch eine besondere Festigkeit verleihen.

In den zwischen diesen Extremen liegenden Fällen führt die Einwirkung von Laugen auf passende Halogenketone zu Gemischen von Cumaranonon und monocyclischen Oxyketonen, in denen jedoch die ersteren regelmäßig überwiegen, mitunter sogar so sehr, daß sie praktisch das einzige Produkt der Reaktion darstellen.

Beispielsweise verläuft die Umsetzung von  $\alpha$ -Chlorpropio-*p*-kresol mit Natronlauge unter bestimmten Bedingungen nach dem Schema:

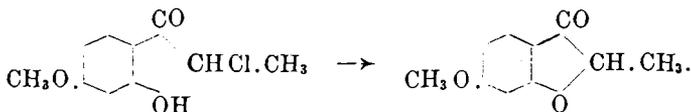


Ähnliches gilt für das analog gebaute Keton aus dem Monomethyläther des Hydrochinons,



nur ist in diesem Fall die Menge des monocyclischen Reaktionsproduktes verhältnismäßig etwas größer.

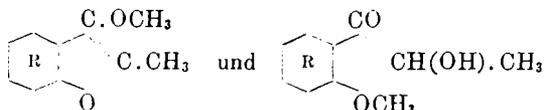
Dagegen liefert das entsprechende Resorcin-Derivat fast ausschließlich ein Cumaranon:



Vergleicht man diese Angaben mit dem, was oben über die Spaltbarkeit der verschiedenen Cumaranone berichtet wurde, so ergibt sich volle Übereinstimmung. Denn die *para*-Substituenten, die die Festigkeit des Ringes vermindern, wirken auch seiner Bildung bis zu einem gewissen Grade entgegen, und zwar kommt in beiden Fällen dem Methoxyl vor dem Methyl der stärkere Einfluß zu. Entsprechend festigt *meta*-ständiges Methoxyl den Ring und befördert seine Bildung.

Wir haben uns bemüht, die Mengen der verschiedenen Produkte, die bei der Umsetzung der halogenierten Ketone mit Alkali entstehen, quantitativ zu bestimmen, um auf diese Weise den Einfluß der Substituenten auf den Verlauf der Reaktion zahlenmäßig schärfer vergleichen zu können, haben uns aber schließlich mit rohen Werten begnügen müssen. Es ist uns nämlich nicht gelungen, eine Methode zur glatten Trennung der Reaktionsprodukte aufzufinden. Kondensationsprodukte mit Semicarbazid oder *p*-Nitrophenylhydrazin kamen für diesen Zweck nicht in Betracht, da je nach der Dauer der Versuche wechselnde Mengen des vorhandenen Cumaranonens durch Aufspaltung in die gleichen Verbindungen übergeführt werden konnten, die aus den Oxyketonen zu erwarten waren. Ausgeschlossen waren ferner alle Verfahren, bei denen das Reaktionsgemisch längere Zeit mit stärkeren Laugen hätte in Berührung bleiben müssen, da nach Kohlers Untersuchungen die Oxyketone vom Typus  $C_6H_5.CO.CH(OH).R$  sehr empfindlich gegen Alkalien sind, durch die sie zu Diketonen und einfachen Ketonen oxydiert und reduziert werden, wozu noch die Spaltungsprodukte jener Diketone treten. Fraktionierte Destillation erwies sich gleichfalls als ungeeignet, da einigermaßen konstant siedende Fraktionen nicht zu gewinnen waren, vielmehr schien sich bei jeder neuen Destillation ein Gleichgewicht zwischen Cumaranon und Oxyketon zu bilden.

Um die Möglichkeit einer nachträglichen Bildung von Cumaranon auszuschließen, haben wir schließlich die ursprünglichen Reaktionsgemische zunächst mit Natronlauge und Dimethylsulfat methyliert. Wurde hierbei für möglichste Beschleunigung des Prozesses durch kräftiges Schütteln gesorgt und nicht mehr Alkali als nötig verwendet, so wurden während des Versuchs keine nennenswerten Mengen von Diketon und anderen Produkten gebildet, wenigstens konnte in keinem Fall Diketon nachgewiesen werden. Die angewandte Art der Methylierung führt bei Cumaranon zu Bildung von *o*-Äthern; die Reaktionsprodukte mußten also im wesentlichen aus Gemischen der Verbindungen:



bestehen. Hier schien nun eine Trennung mit Hilfe von Keton-Reagenzien möglich zu sein, doch wurde diese Erwartung getäuscht, denn Semicarbazid wirkte auch auf die Oxyketone nicht ein, und *p*-Nitrophenylhydrazin reagierte umgekehrt auch mit den Äthern der Oxycumarone. Im ersten Fall verhindert die *ortho*-ständige Me-

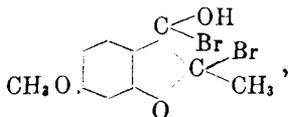
thoxylgruppe die Umsetzung, denn es war uns bereits von anderen Versuchen her bekannt, daß in bestimmten Fällen zwar die freien *o*-Oxyketone, nicht aber deren Äther Semicarbazone zu bilden vermögen. Im anderen Fall wird umgekehrt die Reaktion durch die Empfindlichkeit jener Äther gegen Säuren ermöglicht, denn sie werden auch in verdünnter Lösung durch schwache Säuren allmählich in die Stammsubstanzen verwandelt, die sich dann sofort mit dem Nitrophenylhydrazin umsetzen.

So blieb nichts anderes übrig, als jene Gemische durch fraktionierte Destillation in ihre Bestandteile zu zerlegen, was zwar nicht glatt, aber doch leidlich gelang. Zum Schluß wurden durch wiederholte Fraktionierung kleine Mengen der beiden Äther nach Möglichkeit gereinigt und mit Präparaten, die auf anderen Wegen dargestellt worden waren, verglichen und identifiziert.

Einzelheiten über diese Versuche finden sich z. T. im experimentellen Teil, z. T. in der Dissertation<sup>1)</sup> des einen von uns.

Beim Vergleich der einzelnen Cumaranone mit einander fiel ihr verschiedenes Verhalten gegen Alkalien auf. Daß das 1,4-Dimethyl-Derivat nur sehr schwach sauren Charakter besitzt, wurde schon früher erwähnt<sup>2)</sup>. Immerhin löst sich der Körper in wäßrigen Lauge von passender Konzentration, z. B. in doppelt-normaler Natronlauge, annähernd vollständig auf. Noch leichter wird die entsprechende 1-Methyl-4-methoxyl-Verbindung von wäßrigem Alkali aufgenommen. Dagegen sind das Methyl-isopropyl-Derivat II, das 1,3,5-Trimethyl-cumaranon III und die aus Resorcin hervorgegangene Verbindung IV in kalter wäßriger Natronlauge kaum löslich und werden aus alkoholisch-alkalischer Lösung durch Zusatz von Wasser oder wäßriger Lauge mehr oder weniger vollständig ausgefällt. Daß die Löslichkeit der ersten Verbindungen nicht etwa auf einer Öffnung ihres sauerstoffhaltigen Ringes beruht, wurde bereits früher nachgewiesen.

Über die 1-Brom- und 1-Oxy-Derivate, die aus den verschiedenen Cumaranonon dargestellt wurden, ist nichts Besonderes zu bemerken, denn diese Substanzen gleichen in ihrem Verhalten durchaus den früher beschriebenen Vertretern dieser Körpergruppen. Erwähnung verdient nur die Tatsache, daß es bei diesen Versuchen gelang, ein Enolbromid, nämlich die Verbindung



<sup>1)</sup> Marburg 1917.

<sup>2)</sup> B 45, 990 [1912].

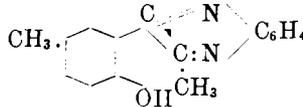
in fester Form zu isolieren, doch ist die Substanz, die sich rasch zersetzt, noch nicht analysiert worden.

### Experimenteller Teil.

#### Reihe des 1.4-Dimethyl-cumaranons.

*Chinoxalin-Derivat.* Als das Cumaranon mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge *o*-Phenylendiamin 2 Stdn. in Eisessig gekocht worden war, wurde es unverändert zurückgewonnen. Auch bei einstündigem Erhitzen eines Gemisches ohne Verdünnungsmittel auf 120°–130° blieb es zum allergrößten Teil unangegriffen.

Dagegen lieferte das 1-Oxy-dimethyl-cumaranon mit Phenylendiamin in siedendem Eisessig schon nach wenigen Minuten glatt das  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -[*p*-kresyl]-chinoxalin,



Der Körper scheidet sich beim Erkalten der Lösung in großen, farblosen, glänzenden Prismen ab; aus Methylalkohol krystallisiert er in feinen Nadeln. Schmp. 194–195°.

0.1920 g Sbst.: 19.1 ccm N (17°, 767 mm).

$C_{16}H_{14}ON_2$ . Ber. N 11.2. Gef. N 11.6.

Von Laugen wird der Körper mit tiefgelber Farbe aufgenommen, ebenso von Salzsäure und Schwefelsäure. Beim Verdünnen der sauren Lösungen scheidet er sich unverändert wieder ab. Auch seine Lösung in Benzol sieht gelb aus.

Um zu beweisen, daß bei der Reaktion tatsächlich unter Sprengung des Furanringes eine Verbindung von der angegebenen Konstitution entstanden war, stellte man ihren Methyläther auf doppelte Weise dar. Einmal wurde er aus der Stammsubstanz in guter Ausbeute durch Methylierung mit Natronlauge und Dimethylsulfat gewonnen; das zweite Mal durch kurzes Kochen des Methyläthers vom Methyl-*p*-kresyl-diketon<sup>1)</sup>,  $CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{OCH}_3 \end{matrix} \text{---} \text{CO} \cdot CH_3$ , mit Phenylendiamin in Eisessig. Beide Präparate stimmten in ihren Eigenschaften völlig überein und gaben gemischt keine Schmelzpunkterniedrigung.

Feine, verfilzte, seidenglänzende Nadelchen aus verdünntem Methylalkohol. Schmp. 96–97°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich. Wird von Mineralsäuren mit gelber Farbe gelöst und fällt beim Verdünnen wieder aus.

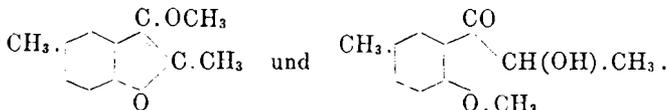
<sup>1)</sup> B. 47, 3320 [1914].

0.1649 g Sbst.: 15.4 ccm N (17°, 766 mm).

$C_{17}H_{16}ON_2$ . Ber. N 10.6. Gef. N 10.9.

Bei Versuchen, aus *o*-[ $\alpha$ -Chlor-propionyl]-*p*-kresol und Phenylendiamin ein Chinoxalin darzustellen, entstanden ölige Produkte; ein Körper vom Chinoxalincharakter wurde nicht erhalten.

*Methyläther des 1.4-Dimethyl-2-oxycumarons* und des *o*-[ $\alpha$ -Oxy-propionyl]-*p*-kresols:



20 g Chlorpropionyl-*p*-kresol schüttelte man kurz mit 2*n*-Natronlauge, bis fast alles mit goldgelber Farbe in Lösung gegangen war. Um Reste ungelöster Substanz zu entfernen, zog man einmal mit Äther aus und fügte darauf unter kräftigem Schütteln in kleinen Anteilen Dimethylsulfat hinzu, bis alles methyliert war. Das ausgeschiedene Öl nahm man in Äther auf, trocknete die Lösung über Chlorcalcium und rektifizierte das Produkt mehrfach im Vakuum. So wurde eine Hauptfraktion von 10–11 g erhalten, die unter 19 mm Druck bei 126–126.5° überging und den Methyläther des Dimethyl-oxy-cumarons darstellte.

Da die Substanz etwas nicht-methyliertes Cumaranon enthalten konnte, ließ man sie 8 Tage mit 2 Äquivalentgewichten Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in alkoholisch-wässriger Lösung stehen, um jene mögliche Verunreinigung in Gestalt des aus ihr entstehenden sehr schwer löslichen Dimesemicarbazons zu entfernen. Es bildete sich in der Tat etwas davon, doch war die Menge so gering, daß sie vielleicht nur infolge einer geringen Verseifung des Äthers entstanden war. Den zurückgewonnenen Methyläther destillierte man nochmals und bestimmte dann seine Konstanten (siehe unten).

Zur Darstellung eines Vergleichspräparates verrieb man 20 g 1.4-Dimethyl-cumaranon (1 Mol.) mit wenig Methylalkohol und fügte dazu nach und nach 5 Molg. 8-prozentige wässrige Natronlauge. Der größte Teil des Cumaranons ging rasch in Lösung, der Rest erst nach längerem Schütteln. Zur klaren Lösung setzte man nun 4 Molg. Dimethylsulfat, schüttelte das Gemisch etwa 12 Stdn. auf der Maschine und wiederholte dasselbe mit den halben Gewichtsmengen Lauge und Methylsulfat. Das in Äther aufgenommene Reaktionsprodukt wurde darauf zwölfmal mit 8-prozentiger Natronlauge durchgeschüttelt, mehrfach mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum rektifiziert.

Bei der zweiten Destillation siedete der *O*-Methyläther unter 18 mm Druck bei 124–126°, stimmte also hierin mit dem anderen Präparat überein.

Farbloses Öl von eigenartigem, angenehmem Geruch.

0.2486 g Sbst.: 0.6783 g CO<sub>2</sub>, 0.1514 g H<sub>2</sub>O.

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

Gef. » 74.4, » 6.8.

Von den Präparaten, deren Konstanten hier folgen, war Nr. I das aus Chlorpropionyl-*p*-kresol gewonnene, Nr. II das oben beschriebene, Nr. III ein bereits früher auf dem gleichen Wege — durch Methylierung von Dimethyl-cumaron — dargestelltes.

I.  $d_4^{19.1} = 1.0805$ ; daraus  $d_4^{19.0} = 1.0806$ . —  $d_4^{20} = 1.080$ . —  $n_\alpha = 1.53828$ ,  $n_D = 1.54403$ ,  $n_\beta = 1.56052$ ,  $n_\gamma = 1.57635$  bei 19.0°. —  $n_D^{20} = 1.5436$ .

II.  $d_4^{17.6} = 1.0856$ . —  $d_4^{20} = 1.083$ . —  $n_\alpha = 1.54134$ ,  $n_D = 1.54715$ ,  $n_\beta = 1.56389$ ,  $n_\gamma = 1.58001$  bei 17.6°. —  $n_D^{20} = 1.5461$ .

III.  $d_4^{13.5} = 1.0850$ ; daraus  $d_4^{13.4} = 1.0851$ . —  $d_4^{20} = 1.079$ . —  $n_\alpha = 1.54237$ ,  $n_D = 1.54861$ ,  $n_\beta = 1.56469$ ,  $n_\gamma = 1.58032$  bei 13.4°. —  $n_D^{20} = 1.5456$ .

	M <sub>α</sub>	M <sub>D</sub>	M <sub>β</sub> -M <sub>α</sub>	M <sub>γ</sub> -M <sub>α</sub>
Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> (176.10)	49.67	50.01	1.12	1.81
Gef. { I . . . . .	51.00	51.45	1.74	2.96
II . . . . .	51.00	51.46	1.75	2.99
III . . . . .	51.10	51.58	1.74	2.95
EM (Mittel) . . . . .	+ 1.36	+ 1.49	+ 0.62	+ 1.16
EΣ » . . . . .	+ <b>0.77</b>	+ <b>0.85</b>	+ <b>55%</b>	+ <b>64%</b>

Die Übereinstimmung zwischen den Konstanten der verschiedenen Präparate genügt, um an ihrer Identität keinen Zweifel zu lassen.

Aus den höheren Fraktionen des ursprünglichen Methylierungsgemisches wurden schließlich einige Gramme eines gelblichen Öles gewonnen, das unter 16 mm Druck bei 154—156° siedete und der Analyse zufolge ein Monomethyläther des Oxypropionyl-*p*-kresols war.

21.435 mg Sbst.: 52.710 mg CO<sub>2</sub>, 13.705 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 68.0, H 7.3.

Gef. » 67.1, » 7.2.

$d_4^{19.2} = 1.0994$ . —  $d_4^{20} = 1.099$ . —  $n_\alpha = 1.52158$ ,  $n_D = 1.52630$ ,  $n_\beta = 1.53963$  bei 19.2°<sup>1)</sup>. —  $n_D^{20} = 1.5259$ .

	M <sub>α</sub>	M <sub>D</sub>	M <sub>β</sub> -M <sub>α</sub>
Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	52.24	52.57	1.08
Gef. . . . .	53.81	54.22	1.55
EM . . . . .	+ 1.57	+ 1.65	+ 0.47
EΣ . . . . .	+ <b>0.81</b>	+ <b>0.85</b>	+ <b>44%</b>

<sup>1)</sup>  $n_\gamma$  konnte nicht bestimmt werden.

Auch die spektrochemischen Konstanten, namentlich die »spezifischen« Exaltationen, beweisen die angenommene Struktur des Körpers, denn für das nächstliegende Analogon, den Methyläther des *o*-Propionyl-*p*-kresols,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , wurden seinerzeit die ähnlichen Werte

$E\Sigma_\alpha = +0.81$ ,  $E\Sigma_D = +0.86$  und  $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +52\%$  gefunden<sup>1)</sup>.

Auch in diesem Fall wurde ein Vergleichspräparat dargestellt.

Zu diesem Zweck ließ man zunächst zu einer Lösung von 10 g *o*-Propionyl-*p*-kresol-methyläther im gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff unter Eiskühlung 2.7 ccm Brom im gleichen Mittel zutropfen, saugte nach beendeter Bromwasserstoff-Entwicklung den Schwefelkohlenstoff im Luftstrom ab, trocknete den Rückstand über Chlorcalcium und destillierte zum Schluß im Vakuum.

Der so gewonnene Methyläther des *o*-[ $\alpha$ -Brom-propionyl]-*p*-kresols (20 g), der unter 14 mm Druck bei 161—163° überging, wurde darauf in absolut-alkoholischer Lösung 2 Stunden mit Kaliumacetat (15 g) gekocht, wobei das sich abscheidende Bromkalium von Zeit zu Zeit abfiltriert und gewogen wurde. Sobald die Umsetzung vollendet war, destillierte man den Alkohol zum größten Teil ab, goß den Rückstand in Wasser, nahm das ausgeschiedene Produkt in Äther auf, trocknete über Chlorcalcium und verjagte den Äther. Es hinterließ eine halb feste Masse, die sich beim Verreiben mit eiskaltem Methylalkohol in einen Krystallbrei verwandelte. Zum Schluß wurde die Substanz aus Petroläther umkrystallisiert.

Der Methyläther des *o*-[ $\alpha$ -Acetoxy-propionyl]-*p*-kresols,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{OCH}_3 \end{matrix} \text{CH}(\text{O} \cdot \text{COCH}_3) \cdot \text{CH}_3$ , bildet feine, glasglänzende, durchsichtige Nadelchen und schmilzt bei 70—71°. In den gewöhnlichen organischen Mitteln ist er leicht löslich.

20.505 mg Sbst.: 49.615 mg CO<sub>2</sub>, 13.295 mg H<sub>2</sub>O. — 20.460 mg Sbst.: 49.875 mg CO<sub>2</sub>, 12.960 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 66.1, H 6.8.  
Gef. » 66.0, 66.5, » 7.3, 7.1.

Die Verseifung des Acetats suchte man zuerst durch Barytwasser zu bewirken, doch wurde nach 8-stündigem Kochen das Ausgangsmaterial fast unverändert zurückerhalten. Da auch Salzsäure nicht nach Wunsch wirkte, mußte zur Verseifung Natronlauge benutzt werden. Man ließ zu einer alkoholischen Lösung von

<sup>1)</sup> A. 408, 225 [1915].

4 g Acetat, die mit etwas Phenolphthalein versetzt war, allmählich 8 ccm 2*n*-Natronlauge zutropfen und sorgte dafür, daß niemals ein größerer Überschuß von Lauge vorhanden war. Das Reaktionsprodukt wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet und im Vakuum rektifiziert.

Das erhaltene farblose Öl siedete unter 16 mm Druck bei 160° und lieferte bei der Analyse auf die Formel des *o*-Lactyl-*p*-kresolmethyläthers stimmende Werte.

21.130 mg Sbst.: 52.715 mg CO<sub>2</sub>, 13.325 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 68.0, H 7.3.

Gef. » 68.0, » 7.1.

$d_4^{15.4} = 1.1231$ ; daraus  $d_4^{15.3} = 1.1232$ . —  $d_4^{20} = 1.119$ . —  $n_D = 1.52988$ ,  $n_1 = 1.53464$ ,  $n_\beta = 1.54765$ ,  $n_\gamma = 1.55965$  bei 15.3°. —  $n_D^{20} = 1.5325$ .

	M <sub>α</sub>	M <sub>β</sub>	M <sub>β</sub> — M <sub>α</sub>	M <sub>γ</sub> — M <sub>α</sub>
Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	52.24	52.57	1.08	1.74
Gef. . . . .	53.37	53.77	1.49	2.48
EM . . . . .	+ 1.13	+ 1.20	+ 0.41	+ 0.74
EΣ . . . . .	+ 0.58	+ 0.62	+ 38 %	+ 43 %

Die Konstanten stimmen mit denen des auf andere Weise dargestellten Präparats nicht so gut überein, wie es bei den Konstanten des oben beschriebenen *o*-Methyläthers der Fall war, genügen aber, um die Identität der beiden Produkte sicherzustellen. Allem Anschein nach ist die durch Verseifung des Acetats gewonnene Probe, die wegen ihrer geringen Menge nicht mehrfach destilliert werden konnte, weniger rein gewesen.

#### Reihe des 1-Äthyl-4-methyl-cumaranons.

*o* [*α*-Chlor-butyl]-*p*-kresol. Zu einer Auflösung von 100 g *α*-Brombutyrylbromid und 53 g *p*-Kresolmethyläther in 500 g trockenem Schwefelkohlenstoff gibt man allmählich unter Umschütteln 57 g Aluminiumchlorid und erhält zum Schluß das Ganze 5—6 Stunden in gelindem Sieden, bis kein Halogenwasserstoff mehr entweicht. Dann wird der Schwefelkohlenstoff verjagt und der Rückstand mit Eis und Salzsäure zersetzt. Meist scheidet sich dabei das Reaktionsprodukt als feste Masse ab, die nach dem Verreiben mit etwas Methylalkohol für die weitere Verarbeitung genügend rein ist. Bleibt das Keton zunächst flüssig, so nimmt man es in Äther auf, trocknet über Natriumsulfat und destilliert darauf den Äther ab. Das zurückbleibende Öl wird dann durch Reiben mit dem Glasstab oder Impfen zum Erstarren gebracht.

Der Körper krystallisiert aus Petroläther oder Ligroin in derben, glasglänzenden Prismen vom Schmp. 61—62° und besitzt, wie die meisten dieser halogenierten Ketone, einen eigentümlichen scharfen, zu Tränen reizenden Geruch. Die Substanz siedet unzersetzt bei 159—160° unter 12 mm Druck. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Ligroin.

0.1894 g Sbst.: 0.1294 g AgCl.

$C_{11}H_{13}O_2Cl$ . Ber. Cl 16.7. Gef. Cl 16.9.

Die Ausbeute pflegt etwa 80 % d. Th. zu betragen.

*4-Methyl-1-äthyl-cumaranon* (I). Man löst das Chlorbutyro-*p*-kresol — beispielsweise 60 g — und die doppelte Gewichtsmenge Natriumacetat in einem Gemisch von Wasser und Alkohol und erhitzt  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunden auf dem Wasserbade, bis die anfangs gelb gefärbte Flüssigkeit farblos geworden ist. Alsdann verjagt man unter vermindertem Druck den größten Teil des Alkohols und gießt den Rückstand in Wasser. War das angewandte Keton sehr rein, so erstarrt das ausgefallene Methyl-äthyl-cumaranon zu weißen Flocken und kann abgesaugt werden. Scheidet es sich ölig ab, so nimmt man es in Äther auf, trocknet die Lösung und rektifiziert zum Schluß im Vakuum. Das Destillat, ein gelbliches Öl, pflegt rasch zu einer farblosen Krystallmasse zu erstarren.

Au reinem Produkt erhält man etwa die Hälfte vom Gewicht des angewandten Ketons oder rd. 60 % d. Th.

0.1922 g Sbst.: 0.5267 g CO<sub>2</sub>, 0.1195 g H<sub>2</sub>O.

$C_{11}H_{13}O_2$ . Ber. C 75.0, H 6.8.

Gef. » 74.7, » 7.0.

Der Körper krystallisiert aus Alkohol in langen, flachen, glasglänzenden Prismen, riecht süßlich, schmilzt bei 41° und siedet unter 14 mm Druck bei 140—142°, unter 18 mm Druck bei 147—148°. Von den meisten organischen Mitteln wird er schon in der Kälte leicht aufgenommen. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit roter Farbe und fällt beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder aus. Von Laugen wird er bei längerem Reiben allmählich mit gelber Farbe aufgenommen.

Das Acetat der Verbindung, das sich von deren Enolform ableitet, erhält man, wenn man das Cumaranon 2—3 Stunden mit überschüssigem Acetylchlorid digeriert und nach Beendigung der Salzsäure-Entwicklung das Ganze im Vakuum rektifiziert.

Farbloses, stark lichtbrechendes Öl von schwachem, eigenartigem Geruch. Sdp.<sub>12</sub> = 160—161°. Wird von Laugen fast augenblicklich verseift.

0.1571 g Sbst.: 0.4080 g CO<sub>2</sub>, 0.0926 g H<sub>2</sub>O.

$C_{13}H_{14}O_3$ . Ber. C 71.5, H 6.5.

Gef. » 70.8, • 6.6.

*Semicarbazone.* Eine Auflösung von 20 g Methyl-äthyl-cumaranon, 38 g Semicarbazidchlorhydrat und 46 g Natriumacetat in mäßig verdünntem Alkohol blieb in gelinder Wärme — etwa bei 40—50° — stehen. Nach 8—10 Stunden begann die Ausscheidung eines Krystallmebels, die nach etwa ebenso viel Tagen nicht mehr zunahm. Man saugte darauf ab und verrieb die Masse mehrfach mit dünner Natronlauge, bis alles Alkalilösliche ausgezogen war. Der Rückstand wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Dieses Produkt, das normale Semicarbazon des alkylierten Cumaranons, bildet farblose, durchsichtige, glasglänzende Nadeln und schmilzt, langsam erhitzt, bei 195° unter vorübergehendem Erweichen. Mäßig löslich in Methyl- und Äthylalkohol; fast unlöslich in Benzol und ähnlichen Mitteln.

0.2748 g Sbst.: 43.4 ccm N (17°, 754 mm).

$C_{12}H_{15}O_2N_3$ . Ber. N 18.0. Gef. N 18.2.

Die alkalilösliche Verbindung, das Disemicarbazon des Äthyl-*p*-kresyl-diketons, oder die entsprechende Semicarbazon-Semicarbazido-Verbindung, die man durch Ansäuern des alkalischen Auszuges gewinnt, ist bereits annähernd rein. Zur völligen Reinigung kann man sie mit starkem Alkohol auskochen oder aus viel heißem Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisieren. Aus diesen Mitteln scheidet sie sich in farblosen, feinen Nadeln ab, die bei 223—224° schmelzen. In Benzol und Ligroin ist der Körper fast unlöslich.

0.1356 g Sbst.: 0.2552 g CO<sub>2</sub>, 0.0842 g H<sub>2</sub>O. — 0.0802 g Sbst.: 19.7 ccm N\* (22°, 741 mm).<sup>1)</sup>

$C_{13}H_{18}O_3N_6$ . Ber. C 51.0, H 5.9, N 27.4.

$C_{13}H_{20}O_3N_6$ . » » 50.6, » 6.5, » 27.3.

Gef. » 51.3, » 6.9, » 27.7.

*α-Chlorbutyro-p-kresol und Natronlauge.* Zu einer alkoholischen Lösung von 10 g Keton ließ man in der Kälte allmählich ein Äquivalentgewicht Lauge tropfen. Zum Schluß färbte sich die ursprünglich hellgelbe Flüssigkeit tief gelb. Man neutralisierte die Lösung, destillierte den Alkohol unter vermindertem Druck ab, goß den Rückstand in Wasser und nahm das ausgeschiedene Öl in Äther auf. Als diese Lösung zweimal mit doppelt-normaler Natronlauge durchgeschüttelt worden war, schied sich aus dem alkalischen Auszug nur eine sehr geringe Menge — etwa 0.2—0.3 g — eines gelblichen Öls aus. Das im Äther gebliebene Produkt erwies sich bei der Destillation als Methyl-äthyl-cumaranon.

<sup>1)</sup> N\* bedeutet, daß das Gas nicht wie sonst im feuchten, sondern im trocknen Zustand gemessen wurde.

Falls bei diesem Versuch überhaupt monocyclisches Oxyketon gebildet worden war, blieb seine Menge jedenfalls hinter der zurück, die bei dem analogen Versuch mit dem  $\alpha$ -Chlorpropionyl *p*-kresol entstanden war.

*4-Methyl-1-äthyl-1-brom-cumaranon-2.* Zu einer Auflösung von Methyl-äthyl-cumaranon in Schwefelkohlenstoff ließ man langsam die äquimolekulare Menge Brom, die mit dem gleichen Mittel verdünnt war, hinzutropfen. Ungefähr die Hälfte des Broms wurde schnell und ohne Entwicklung von Bromwasserstoff verscheucht. Dann erfolgte die Aufnahme langsamer, während sich gleichzeitig bereits Bromwasserstoff abspaltete. Nachdem der Schwefelkohlenstoff in einem Strom von trockner Luft abgesaugt worden war, hinterblieb ein schweres Öl, das beim Verreiben rasch zu einem Brei gelblicher Nadeln erstarrte. Zum Schluß wurde der Körper mehrfach aus Petroläther umkrystallisiert.

Lange, feine, seidengänzende Nadeln. Schmp. 44—45°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich. An feuchter Luft zersetzt sich die Substanz ziemlich rasch.

0.1658 g Sbst.: 0.1222 g AgBr.

$C_{11}H_{11}O_2Br$ . Ber. Br 31.4. Gef. Br 31.4.

*4-Methyl-1-äthyl-1-oxy-cumaranon-2.* Der Körper wird in guter Ausbeute aus dem Bromderivat erhalten, wenn man dieses in wäßrig-acetonischer Lösung kocht und solange Soda hinzugibt, bis die Flüssigkeit dauernd alkalisch reagiert. Das nach Verjagen des Acetons hinterbleibende Öl erstarrt zu weißen Krystallen, die man aus Benzin umkrystallisiert.

0.1688 g Sbst.: 0.4241 g  $CO_2$ , 0.0932 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{12}O_3$ . Ber. C 68.7, H 6.3.

Gef. » 68.5, » 6.2.

Feine, glasglänzende Nadelchen vom Schmp. 95—96°. Schwer löslich in Ligroin und Petroläther, leicht in den meisten anderen organischen Mitteln. In Laugen löst sich die Substanz mit gelber Farbe.

Der Körper entsteht auch bei der hydrolytischen Spaltung des oben beschriebenen Disemicarbazons. Beispielsweise löste man 3.5 g Semicarbazon in 15 cem *2n*-Natronlauge und fügte zu der heißen Lösung so viel verdünnte Salzsäure, daß der erst entstandene Niederschlag sich wieder auflöste. Nach dem Erkalten schüttelte man die Flüssigkeit mehrfach mit Äther durch und ließ den über Natriumsulfat getrockneten Auszug über Nacht eindunsten. Es hinterblieben etwa 2 g schöne, große Krystalle, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 94—96° schmolzen, den Schmelzpunkt des auf anderem Wege erhaltenen Präparates nicht erniedrigten und in Aussehen, Löslichkeitsverhältnissen usw. mit ihm übereinstimmten.

Reihe des 1-Isopropyl-4-methyl-cumaranons.

*o*-[ $\alpha$ -Chlor-isovalero]-*p*-kresol. Der Körper wurde aus  $\alpha$ -Bromisovalerylbromid (100 g) und *p*-Kresol-methyläther (50 g) wie das entsprechende Buttersäurederivat dargestellt. Da das Rohprodukt ölig zu sein pflegte, nahm man es in Äther auf, trocknete die Lösung über Natriumsulfat und verdampfte dann den Äther. Der Rückstand pflegte nunmehr rasch zu erstarren und konnte nach dem Waschen mit etwas Methylalkohol weiter verarbeitet werden. Zur völligen Reinigung des Ketons genügte einmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol.

Derbe, durchsichtige, glasglänzende, gelbe Nadeln. Ähnelt in seinen Eigenschaften den niederen Homologen. Schmp. 75–76°.

0.1865 g Subst.: 0.1184 g AgCl.

$C_{12}H_{15}O_2$  Cl. Ber. Cl 15.7. Gef. Cl 15.7.

*1-Isopropyl-4-methyl-cumaranon-2*. Die Darstellung entsprach der des Äthylderivates. Das Produkt war zunächst stets ölig und wurde daher durch Destillation im Vakuum gereinigt. Folgende Siedepunkte wurden an verschiedenen Präparaten beobachtet: Sdp.<sub>16</sub> = 147–148°; Sdp.<sub>18</sub> = 148–149°; Sdp.<sub>24</sub> = 154–156°.

Bei längerem Stehen erstarrt das citronengelbe Öl in gut ausgebildeten, farblosem, flächenreichen, prismatischen Krystallen. Aus niedrig siedendem Petroläther scheidet sich der Körper bei starker Abkühlung in langen Prismen ab, die konstant bei 25–26.5° schmelzen. Sehr leicht löslich in allen gebräuchlichen organischen Mitteln.

0.1370 g Subst.: 0.3789 g CO<sub>2</sub>, 0.0894 g H<sub>2</sub>O.

$C_{12}H_{14}O_2$ . Ber. C 75.8, N 7.4.

Gef. » 75.4, » 7.3.

Von wäßrigen Laugen wird die Verbindung nur schwierig aufgenommen; entsprechend wird sie aus alkoholisch-alkalischer Lösung durch Wasser zum Teil ausgefällt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich dieses Cumaranon mit grünlich-gelber Farbe und grünlicher Fluoreszenz. Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung oxydiert den Körper glatt zu *p*-Kresotinsäure, die durch Schmelzpunkt, Mischprobe und Färbung mit Eisenchlorid identifiziert wurde.

Das aus der Substanz durch Erwärmen mit Acetylchlorid entstehende Acetat ähnelt in jeder Beziehung der entsprechenden äthylierten Verbindung. Sdp.<sub>13</sub> = 162–163.5°.

0.1551 g Subst.: 0.4096 g CO<sub>2</sub>, 0.0989 g H<sub>2</sub>O.

$C_{14}H_{16}O_2$ . Ber. C 72.4, H 6.9.

Gef. » 72.0, » 7.1.

*Einwirkung von Semicarbazid*. Von verschiedenen Versuchen, die im wesentlichen gleich verliefen, diene der folgende als Beispiel:

10 g Isopropyl-methyl-cumaranon, 18 g Semicarbazidchlorhydrat und 22 g Natriumacetat blieben in wäßrig-alkoholischer Lösung etwa 14 Tage bei einer Temperatur von 40—50° stehen. Da die Ausscheidung, die nach einigen Tagen begonnen hatte, nicht mehr zuzunehmen schien, filtrierte man den Niederschlag, ein gelbliches, fein krystallinisches Pulver, ab. Seine Menge betrug nur 1—1.5 g. In Natronlauge war das Produkt unlöslich; von siedendem Methylalkohol wurde nur ein geringer Teil aufgenommen. Der ungelöste Rückstand erwies sich als Hydrazodicarbonamid.

Aus dem alkoholischen Filtrat wurde durch Wasser etwa 0.4—0.5 g eines weißen, krystallinischen Körpers gefällt, der in den meisten organischen Mitteln, sowie in heißem Wasser schwer löslich war und bei 170—171° schmolz. Einer Stickstoffbestimmung zufolge stellte er vermutlich das normale Monosemicarbazon des Isopropyl-methyl-cumaranons dar.

0.1623 g Sbst.: 24.0 ccm N (21°, 746 mm).

$C_{13}H_{17}O_2N_3$ . Ber. N 17.0. Gef. N 16.4.

Aus der von dem ursprünglichen Niederschlag abfiltrierten Flüssigkeit konnten durch gespannten Wasserdampf 5—6 g eines gelblichen Öles übergetrieben werden. Es wurde in ätherischer Lösung getrocknet, von Äther befreit und im Vakuum destilliert. Das übergegangene Öl erstarrte beim Impfen mit Isopropyl-methyl-cumaranon, war also mit diesem identisch, wofür auch alle Eigenschaften der Substanz sprachen.

Die bei der Wasserdampf-Destillation im Kolben zurückgebliebenen braunen Schmierer nahm man mit Natronlauge auf; beim Einleiten von Kohlendioxyd schied sich die Substanz in amorphen, braunen Flocken wieder aus. Man kochte nunmehr das Produkt in methylalkoholischer Lösung mit Tierkohle und fällte es dann durch Wasser. Dieses Lösen und Fällern wurde mehrfach wiederholt, bis die Eigenschaften des Niederschlages sich nicht mehr änderten. So wurde schließlich in geringer Menge ein lichtgraues, amorphes, stickstoffhaltiges Pulver erhalten, das unscharf bei etwa 100° schmolz, von Alkali mit tiefgelber Farbe aufgenommen wurde und sich in den meisten organischen Mitteln spielend leicht löste.

Eine Substanz von gleichen Eigenschaften erhielt man, als man eine alkoholische Lösung von *a*-Chlorisovalero-*p*-kresol (1 Molg.), Semicarbazidchlorhydrat (2 Molg.) und Natriumacetat (2 Molg.) 8—10 Tage stehen ließ und dann mit Wasser versetzte. Auch dieses Produkt war amorph, mit gelber Farbe in Alkali löslich und schmolz für sich und mit dem anderen gemischt gegen 100°.

*Oxim.* Ein Gemisch von Isopropyl-methyl-cumaranon (1 Molg.), Hydroxylaminchlorhydrat (2 Molg.) und Ätznatron (6 Molg.) in alkoholischer Lösung blieb 5 Tage in gelinder Wärme stehen. Man goß dann in Wasser,

schüttelte die Lösung mit Äther durch, um etwa unverändertes Cumaranon zu entfernen, und fällte dann das Oxim durch Kohlensäure.

Feine, glasglänzende Nadeln aus Alkohol. Schmp. 142—143°.

0.1845 g Sbst.: 11.1 ccm N (15°, 748 mm).

$C_{12}H_{15}O_2N$ . Ber. N 6.8. Gef. N 6.9.

Als eine konzentrierte alkoholische Lösung von 1 Molg. Isopropyl-methyl-cumaranon und 3 Molg. salzsaurem Hydroxylamin einige Tage schwach erwärmt wurde, krystallisierte allmählich das gleiche Oxim aus.

*1-Brom-1-isopropyl-4-methyl-cumaranon*. Darstellung entsprechend der des niedrigeren Homologen. Das Reaktionsprodukt bildet nach dem Absaugen des Schwefelkohlenstoffs zunächst ein gelbes Öl, erstarrt aber bald zu fast farblosen Krystallen und kann aus niedrigsiedendem Petroläther umkrystallisiert werden.

Feine, seidige Nadelchen vom Schmp. 65.5—66.5°. Im allgemeinen sehr leicht löslich.

0.1368 g Sbst.: 0.0954 g AgBr.

$C_{12}H_{13}O_2Br$ . Ber. Br 29.7. Gef. Br 29.7.

*1-Oxy-1-isopropyl-4-methyl-cumaranon*. Wurde wie das Äthylderivat gewonnen.

Feine, weiße, verfilzte Nadelchen aus Benzol. Schmp. 118—119°. Mäßig löslich in Benzol, schwer in Petroläther, leicht in Alkohol. Löst sich in Alkali mit tiefgelber Farbe.

0.1659 g Sbst.: 0.4276 g  $CO_2$ , 0.1015 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{14}O_3$ . Ber. C 69.9, H 6.8.

Gef. » 70.3, » 6.8.

Eine alkoholisch-wäßrige Lösung von 1 g dieses Körpers, 1.5 g Semicarbazidchlorhydrat und 2 g Natriumacetat blieb bei 40—50° stehen. Nach etwa 8 Tagen zeigte sich die erste Ausscheidung; nach 14 Tagen nahm sie nicht mehr zu. Beim Verreiben des abfiltrierten Krystallmehls mit Natronlauge ging nichts in das Alkali hinein. Der Rückstand war reines Hydrazodicarbonamid. Aus der Mutterlauge wurde durch Wasserdampf-Destillation die Verbindung vom Schmp. 118—119° zurückgewonnen.

*Chinoxalin-Derivat*. Mit *o*-Phenylendiamin setzt sich das Oxy-isopropyl-methyl-cumaranon um, doch verläuft die Reaktion wesentlich langsamer als beim 1.4-Dimethyl-Derivat, denn sie war erst nach 2-stündigem Kochen der essigsäuren Lösung vollendet.

Der Körper krystallisiert aus Benzol in feinen, durchsichtigen Nadelchen und gleicht in seinen Eigenschaften dem niedrigeren Homologen. Schmp. 161—162°.

0.1311 g Sbst.: 11.2 ccm N (16°, 756 mm).

$C_{18}H_{18}ON_2$ . Ber. N 10.1. Gef. N 9.9.

## Reihe des 1.3.5-Trimethyl-cumaranons.

1.3.5-Trimethyl-cumaranon-2 (III). Läßt man den Methyläther des *symm. m*-Xylenols,  $\alpha$ -Brom-propionylbromid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff auf einander einwirken, so geht das zu erwartende halogenierte Keton bereits zum größten Teil freiwillig in das Cumaron-derivat über. Beispielsweise ergab eine Titration mit Alkali, daß das bei einem Versuch erhaltene gelbe Öl zu 60–70% aus dreifach methyliertem Cumaranon bestand. Um derartige Gemische vollständig in das Cumaranon überzuführen, läßt man zu ihrer siedenden alkoholischen Lösung so lange 2*n*-Natronlauge tropfen, bis die Flüssigkeit dauernd alkalisch reagiert, und treibt dann das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf über.

Die so gewonnenen Präparate stellten wasserhelle Öle dar, die konstant siedeten, aber nicht zum Erstarren gebracht werden konnten und auch bei der Verbrennung nicht ganz stimmende Zahlen lieferten. Die Natur der offenbar in geringer Menge vorhandenen Verunreinigung konnte nicht ermittelt werden. Völlig rein erhielt man die Verbindung erst auf dem Umwege über ihr Acetat (s. unten), das durch alkoholische Lauge verseift wurde.

Das reine Trimethyl-cumaranon siedet unter 14 mm Druck bei 142.5–143°. Das Destillat erstarrt bald zu großen, durchsichtigen Krystallen, die nach dem Abpressen auf Fließpapier und Verreiben mit eiskaltem Petroläther bei 25–27° schmelzen. In allen gebräuchlichen organischen Mitteln ist die Substanz sehr leicht löslich, wird dagegen von wäßrigen Laugen auch bei längerem Erhitzen nicht aufgenommen.

0.0877 g Sbst.: 0.2410 g CO<sub>2</sub>, 0.0559 g H<sub>2</sub>O.

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

Gef. » 75.0, » 7.1.

Das durch Kochen mit Acetylchlorid erhaltene Acetat siedet unter 14 n.m Druck bei 163.5–164°. Es stellt auch anfangs ein farbloses Öl dar, erstarrt aber bei längerem Stehen zu langen, glasglänzenden Nadeln, die sich aus Petroläther umkrystallisieren lassen. Der Schmelzpunkt liegt verhältnismäßig hoch, nämlich bei 60–61°. Die Substanz ist in den meisten Mitteln leicht löslich.

0.0919 g Sbst.: 0.2409 g CO<sub>2</sub>, 0.0566 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 71.5, H 6.5.

Gef. » 71.5, » 6.9.

Um das Trimethyl-cumaranon vollständig in dieses Acetat zu verwandeln, muß man es länger mit Acetylchlorid erhitzen, als dies für die gleiche Reaktion bei den anderen Cumaron-derivaten erforderlich ist. Auch die Verseifung des Acetats erfolgt erst bei längerem Kochen mit Laugen, während die analogen Acetylverbindungen fast augenblicklich gespalten werden. Beide

Erscheinungen sind wohl auf den Einfluß des *ortho*-ständigen Methyls im Benzolkern zurückzuführen, das sterisch hindernd wirkt.

**Semicarbazon.** Als ein Gemisch des Cumaranon<sup>s</sup> mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in verdünntem Alkohol bei gelinder Wärme stehen gelassen wurde, begann nach etwa 5 Tagen die Abscheidung eines feinen Krystallmehls, die nach 12 Tagen nicht mehr zuzunehmen schien. Das Produkt, dessen Menge nur gering war, erwies sich als vollkommen unlöslich in Alkali, enthielt also kein Biderivat, sondern bestand lediglich aus dem normalen Monosemicarbazon. Die Hauptmenge des Cumaranon<sup>s</sup> wurde unverändert zurückgewonnen, als man das ursprüngliche Filtrat des Reaktionsproduktes mit Wasserdampf behandelte.

Das Semicarbazon krystallisiert aus Eisessig in glänzenden Nadeln, die nach geringem Erweichen bei 231—232° schmelzen. Schwer löslich in den meisten gebräuchlichen Mitteln.

0.1490 g Sbst.: 23.8 ccm N (18°, 749 mm).

$C_{12}H_{15}O_2N_3$ . Ber. N 18.0. Gef. N 18.1.

**1-Oxy-1.3.5-trimethyl-cumaranon-2.** Bei der Bromierung der Stammsubstanz, die in bekannter Weise ausgeführt wurde, erhielt man das 1-Bromderivat in nicht ganz reinem Zustande als gelbes Öl. Das Rohprodukt wurde in siedendem, wäßrigem Aceton mit Soda behandelt, das Aceton dann verjagt und der Oxykörper durch Wasser ausgefällt. Trotz mehrfachen Umkrystallisierens aus Petroläther konnte die Verbindung nicht ganz halogenfrei gewonnen werden, da vermutlich das rohe Bromid etwas Substanz, die auch im Benzolkern bromiert war, enthielt. Aus diesem Grunde wurde bei der Verbrennung zu wenig Kohlenstoff gefunden.

20.570 mg Sbst.: 49.750 mg  $CO_2$ , 11.570 mg  $H_2O$ .

$C_{11}H_{12}O_3$ . Ber. C 68.7, H 6.3.  
Gef. » 66.0, » 6.3.

Der Körper bildet feine, glasglänzende Nadelchen vom Schmp. 115—117°. In Petroläther und Benzol ist er mäßig löslich, leicht in Methyl- und Äthylalkohol.

Semicarbazid wirkt unter den üblichen Bedingungen auch bei 14-tägigem Stehen nicht auf die Substanz ein, denn nach dieser Zeit wurden lediglich Hydrazodicarbonamid und unverändertes Oxyderivat gefunden.

Reihe des 1-Methyl-5-methoxy-cumaranon<sup>s</sup>.

**1-Oxy-5-methoxy-2-[ $\alpha$ -chlor-propio]-phenol (IV).** Zu einer Lösung von 15 g Resorcin-dimethyläther im gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff gab man unter Eiskühlung 15 g Aluminiumchlorid und ließ dann bei Zimmertemperatur 23 g  $\alpha$ -Brom-propionylbromid, die mit dem gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff verdünnt waren, hinzutropfen. Zum Schluß erhitze man auf dem Wasserbad bis zur Beendigung der Ha-

logewasserstoff-Entwicklung, goß den Schwefelkohlenstoff ab und zersetzte den Rückstand mit Eis und Salzsäure. Das feste, bräunlich gefärbte Rohprodukt wurde mit Methylalkohol gewaschen und darauf ein- bis zweimal aus Petroläther umkrystallisiert. Die Ausbeuten waren gut.

Kurze, derbe, glasglänzende, gelbe Prismen vom Schmp. 84—85°. Leicht löslich in den meisten organischen Mitteln.

0.1430 g Sbst.: 0.0949 g AgCl.

$C_{10}H_{11}O_3Cl$ . Ber. Cl 16.5. Gef. Cl 16.4.

*1-Methyl-5-methoxy-cumaranon-2*. Wurde in üblicher Weise durch Kochen des gechlorten Ketons mit Natriumacetat gewonnen. Nachdem aus dem Reaktionsgemisch der Alkohol zum größten Teil entfernt war, schied sich das Cumaranon beim Eingießen in Wasser zuerst als gelbliches Öl aus, erstarrte aber bald zu weißen Krystallen, die aus Methylalkohol umkrystallisiert wurden. Aus 8 g Ausgangsmaterial wurden 5 g reines Produkt erhalten, also rd. 70 % der Theorie.

7.045 mg Sbst.: 17.40 mg  $CO_2$ , 3.38 mg  $H_2O$ . — 5.910 mg Sbst.: 14.57 mg  $CO_2$ , 3.03 mg  $H_2O$ .

$C_{10}H_{10}O_3$ . Ber. C 67.4, H 5.6.

Gef. > 67.4, 67.2, > 5.4, 5.7.

Lange, durchsichtige, glasglänzende Nadeln. Schwer löslich in Petroläther, leichter in Benzol, leicht in Methyl- und Äthylalkohol. Schmp. 60—61°.

*Semicarbazone*. Als das Cumaranon in der gewöhnlichen Weise mit überschüssigem Semicarbazid behandelt wurde, schied sich schon im Verlauf von wenigen Tagen ein reichlicher Niederschlag aus, der durch Verreiben mit Natronlauge in alkaliunlösliches Monoderivat und alkalilösliches Biderivat zerlegt wurde.

Das Monosemicarbazon krystallisiert aus Methylalkohol in kleinen, glasglänzenden Nadeln und schmilzt unter vorhergehendem Erweichen bei 194—195°. In den gebräuchlichen organischen Mitteln ist es in der Hitze mäßig löslich.

0.4946 g Sbst.: 77.6 ccm  $N^*$  (18°, 748 mm).

$C_{11}H_{13}O_3N_3$ . Ber. N 17.9. Gef. N 18.1.

Das Biderivat kann gleichfalls aus siedendem Methyl- oder Äthylalkohol umkrystallisiert werden, ist aber erheblich schwerer löslich. Es bildet lange, feine Nadeln, die bei langsamem Erhitzen bei 235—236° schmelzen, jedoch auch vorher etwas erweichen.

0.1076 g Sbst.: 24.4 ccm  $N^*$  (12°, 744 mm).

$C_{12}H_{16}O_4N_6$ . Ber. N 27.3. Gef. N 26.6.

*1-Brom-1-methyl-5-methoxy-cumaranon-2*. Das auf dem üblichen Wege gewonnene Rohprodukt wird so lange an der Luft schwach erwärmt,

bis sich kein Bromwasserstoff mehr entwickelt, und dann aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Büschelförmig verwachsene, farblose, seidige Nadelchen vom Schmp. 74–75°. Mäßig löslich in Petroläther; im übrigen leicht löslich.

0.1820 g Sbst.: 0.1328 g AgBr.

$C_{10}H_9O_3Br$ . Ber. Br 31.1. Gef. Br 31.1.

Läßt man zu einer konzentrierten Lösung des Cumaranon in Schwefelkohlenstoff Brom, das mit dem gleichen Volumen dieses Mittels verdünnt ist, zutropfen, so scheidet sich das primäre Additionsprodukt in schönen, rosaroten Krystallen ab. Der Körper raucht stark an der Luft, zerfließt bei längerem Stehen und erstarrt dann wieder, indem er nunmehr in das Monobromderivat übergegangen ist.

*1-Oxy-1-methyl-5-methoxy-cumaranon-2*. Dieser Körper entsteht, wenn man die wäßrig-acetonische Lösung des Bromsubstitutionsproduktes mit Soda behandelt, oder durch Spaltung des oben beschriebenen Disemicarbazons mit verdünnter, heißer Salzsäure.

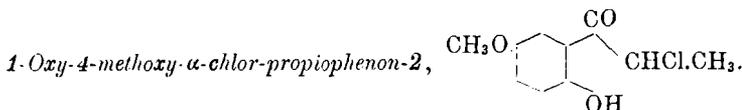
Farblose, glasglänzende Prismen aus Benzol. Schmp. 115–116°. Leicht löslich in den meisten organischen Mitteln. Wird von Laugen mit gelber Farbe aufgenommen.

0.1956 g Sbst.: 0.4450 g  $CO_2$ , 0.0954 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{10}O_4$ . Ber. C 61.8, H 5.2.

Gef. » 62.1, » 5.5.

Reihe des 1-Methyl-4-methoxy-cumaranons.



Die sichere Darstellung größerer Mengen dieser Substanz in guter Ausbeute und reinem Zustand ist uns nicht gelungen, vielmehr ließ sich bei gleicher Arbeitsweise aus den öligen Rohprodukten bald mehr, bald weniger von der reinen, festen Verbindung isolieren. Doch verhielten sich auch die öligen, mit Wasserdampf übergetriebenen und einmal im Vakuum destillierten Produkte chemisch im wesentlichen so wie der reine Körper. Vermutlich wurden sie also nur durch verhältnismäßig geringe Beimengungen fremder Substanz flüssig gehalten.

Leidliche Ausbeuten wurden regelmäßig bei folgender Arbeitsweise erzielt:

Eine Lösung von 15 g Hydrochinon-dimethyläther in der 6-fachen Menge Schwefelkohlenstoff versetzt man unter Kühlung allmählich mit 16 g möglichst wirksamen Aluminiumchlorids und schwenkt das Gemisch um, bis sich der

größte Teil des Chlorids gelöst hat. Dazu tropft man bei Zimmertemperatur 26 g  $\alpha$ -Brom-propionylbromid, verdünnt mit demselben Volumen Schwefelkohlenstoff und läßt das Ganze bis zum völligen Aufhören der Entwicklung von Halogenwasserstoff, d. h. 10—15 Stunden, mäßig sieden. Man gießt dann den Schwefelkohlenstoff ab, versetzt den Rückstand mit Eis und konzentrierter Salzsäure und treibt darauf das Keton mit Wasserdampf über. Das übergegangene gelbe Öl, das zuvor in ätherischer Lösung über Natriumsulfat getrocknet wird, bringt man in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung zum Erstarren und befreit nötigenfalls die Krystallmasse durch Aufstreichen auf Ton von ölig gebliebenen Bestandteilen. Ohne Impfmateriale dauert es mitunter lange, bis die Krystallisation beginnt.

Das so erhaltene Produkt ist für die weitere Verarbeitung genügend rein. Völlig rein gewinnt man den Körper durch Destillation im Vakuum, wobei er unter 13 mm Druck bei 181—183° siedet, oder durch Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Petroläther.

Tiefgelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 47—49°. Sehr leicht löslich in allen organischen Mitteln.

0.1316 g Sbst.: 0.0882 g AgCl.

$C_{10}H_{11}O_3Cl$ . Ber. Cl 16.5. Gef. Cl 16.6.

Um sicher zu sein, daß der Körper wirklich die angenommene Konstitution besaß und nicht etwa eine Methylgruppe mehr oder weniger enthielt, reduzierte man ihn mit Zinkstaub und Eisessig. Das halogenfreie Reaktionsprodukt fiel beim Eingießen der Lösung in Wasser in Flocken aus und wurde aus Petroläther umkrystallisiert. Der Körper besaß, wie erwartet, die Zusammensetzung eines Propionyl-hydrochinon-monomethyläthers.

0.1639 g Sbst.: 0.3998 g  $CO_2$ , 0.1011 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{12}O_3$ . Ber. C 66.6, H 6.7.

Gef. » 66.5, » 6.9.

Der Körper krystallisiert in langen, glasglänzenden, durchsichtigen Nadeln und ist in den meisten organischen Mitteln leicht löslich. Er schmilzt bei 47—49° und siedet unter 19 mm Druck bei 158—160°.

*1-Methyl-4-methoxy-cumaranon* (V). Kocht man das chlorierte Keton in bekannter Weise etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. mit Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung, so erhält man beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches ein gelbes Öl, das inkonstant siedet und sich nach der Destillation wie ein Gemenge von Cumaranonderivat und monocyclischem Oxyketon verhält. Behandelt man diese Produkte mit dünner Natronlauge, so pflegt nur ein Teil rasch in Lösung zu gehen, doch kann man keine Trennung auf diesem Wege erzielen, denn das aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern ausfallende Öl verhält sich, wenn es einige Zeit gestanden hat, gegen Lauge ähnlich wie die ur-

sprüngliche Substanz. Diese Verhältnisse bedürfen also noch weiterer Klärung.

Erwähnt sei nur, daß sowohl der sofort in Alkali hineingehende Teil des ursprünglichen Produktes wie der zunächst zurückbleibende mit Semicarbazid glatt und rasch dasselbe Disemicarbazon vom Schmp. 207—208° liefern.

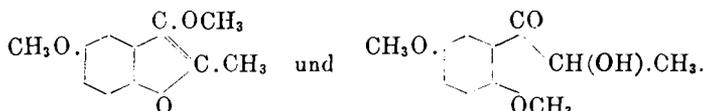
0.1620 g Subst.: 37.2 ccm N\* (20°, 764 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>. Ber. N 27.3. Gef. N 26.5.

Der Körper ist in den meisten Mitteln sehr schwer löslich, kann aber aus heißem Wasser in kleinen, farblosen, glänzenden Nadelchen gewonnen werden. Auch aus Eisessig läßt er sich umkrystallisieren. Von verdünnten Laugen wird er leicht aufgenommen.

Ein Monosemicarbazon konnte in keinem Fall nachgewiesen werden.

Methyläther des 1-Methyl-4-methoxy-cumarons und Dimethyläther des  $\alpha$ -Oxypropionyl-hydrochinons,



50 g öliges Kondensationsprodukt aus Hydrochinondimethyläther und  $\alpha$ -Brompropionylbromid wurden in der 1 $\frac{1}{2}$ -fachen molekularen Menge 8-prozentiger Natronlauge gelöst und durch 1 $\frac{1}{2}$ -tägiges Schütteln mit Dimethylsulfat methyliert. Bei der ersten Destillation im Vakuum wurden zwei Hauptfraktionen gewonnen: die erste ging zwischen 153° und 160° unter 16 mm Druck über und wog gegen 25 g; die zweite siedete bei 172—174° und betrug etwa 20 g. Für die Analysen und optischen Bestimmungen wurden Präparate verwendet, die nach mehrfacher Rektifikation unter 15 mm Druck bei 150—150.5° (I) und bei 172—175° (II) übergegangen waren.

Die erste Fraktion erwies sich als das oben genannte Cumaronderivat.

0.1550 g Subst.: 0.3883 g CO<sub>2</sub>, 0.0871 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 68.7, H 6.3.

Gef. > 68.3, > 6.3.

$d_4^{17.5} = 1.1469$ ; daraus  $d_4^{17.4} = 1.1470$ . —  $d_D^{20} = 1.144$ . —  $n_\alpha = 1.54711$ ,  $n_D = 1.55313$ ,  $n_\beta = 1.57057$ ,  $n_\gamma = 1.58791$  bei 17.4°. —  $n_D^{20} = 1.5520$ .

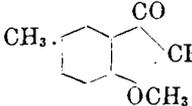
	M <sub><math>\alpha</math></sub>	M <sub>D</sub>	M <sub><math>\beta</math></sub> —M <sub><math>\alpha</math></sub>	M <sub><math>\gamma</math></sub> —M <sub><math>\alpha</math></sub>
Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> (192.10)	51.31	51.66	1.14	1.83
Gef. . . . .	53.12	53.61	1.88	3.24
EM . . . . .	+ 1.81	+ 1.95	+ 0.74	+ 1.41
E $\Sigma$ . . . . .	+ 0.94	+ 1.02	+ 65 %	+ 77 %

Daß die spezifischen Exaltationen dieser Substanz etwas höher sind als die des analogen Derivats vom 1,4-Dimethyl-cumaranon, entspricht der Regel, daß kernständiges Methoxyl das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen kräftiger steigert als Methyl<sup>1)</sup>.

In der höher siedenden Fraktion lag der Lactyl-hydrochinon-dimethyläther vor.

$d_4^{13.5} = 1.1485$ ; daraus  $d_4^{13.4} = 1.1486$ . —  $d_4^{20} = 1.142$ . —  $n_D = 1.53031$ ,  $n_D = 1.53527$ ,  $n_p = 1.54999$  bei  $13.4^{\circ}$ ). —  $n_D^{20} = 1.5323$ .

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{14}O_2(O')_3(210.11)$	53.88	54.22	1.09
Gef. . . . .	56.53	56.97	1.74
EM . . . . .	+ 2.65	+ 2.75	+ 0.65
EΣ . . . . .	+ 1.26	+ 1.31	+ 60%

Für das ähnlich gebaute Keton, , wurde

gefunden:

$E \Sigma_\alpha = + 0.81$ ,  $E \Sigma_D = + 0.86$ ,  $E \Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = + 52\%$ <sup>2)</sup>.

Bei dem Hydrochinonderivat macht sich also wiederum der exalta-tionssteigernde Einfluß von Methoxyl im Vergleich zu Methyl geltend. Marburg, Chemisches Institut.

## 157. K. v. Auwers: Über einige Derivate des Propiophenons.

(Eingegangen am 21. Juni 1917.)

Bei der in der voranstehenden Arbeit geschilderten Untersuchung über Abkömmlinge des Cumaranons war es in verschiedenen Fällen erwünscht, vergleichende Versuche mit ähnlich gebauten einfachen Benzolderivaten anzustellen. Einige der dabei gemachten Beobach-tungen seien hier kurz mitgeteilt.

### *α*-Brom-propiophenon.

Diese, schon mehrfach auf verschiedenen Wegen dargestellte Sub-stanz wurde aus 50 g *a*-Brom-propionylbromid, 36 g Benzol und 31 g

<sup>1)</sup> Vergl. Auwers, A. 408, 219 ff. [1915].

<sup>2)</sup>  $n_\gamma$  konnte wegen der gelben Farbe des Öles nicht bestimmt werden.

<sup>3)</sup> A. 408, 225 [1915].