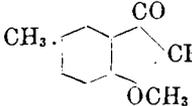


Daß die spezifischen Exaltationen dieser Substanz etwas höher sind als die des analogen Derivats vom 1,4-Dimethyl-cumaranon, entspricht der Regel, daß kernständiges Methoxyl das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen kräftiger steigert als Methyl<sup>1)</sup>.

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 $C_{11}H_{14}O_2(O^{13.4})_3$ (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>  $n_D$  konnte wegen der gelben Farbe des Öles nicht bestimmt werden.

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

Aluminiumchlorid bereitet. Zum Schluß erwärmte man das Gemisch gelinde. Das fast farblose Öl siedete unter 16 mm Druck bei 136–137°; Collet<sup>1)</sup> fand den gleichen Siedepunkt unter 20 mm Druck.

$d_4^{19.9} = 1.4298$ ; daraus  $d_4^{19.6} = 1.4302$ . —  $d_4^{20} = 1.430$ ; Collet:  $d^0 = 1.439$  und  $d^{15} = 1.42$ . —  $n_\alpha = 1.56617$ ,  $n_D = 1.57175$ ,  $n_\beta = 1.58770$ ,  $n_\gamma = 1.60204$  bei 19.6°. —  $n_D^{20} = 1.5716$ .

|   | $M_\alpha$ | $M_D$  | $M_\beta - M_\alpha$ | $M_\gamma - M_\alpha$ |
|---|------------|--------|----------------------|-----------------------|
| Ber. für $C_9H_9O''Br\frac{1}{3}$ . . . | 47.48      | 47.81  | 1.10                 | 1.77                  |
| Gef. . . . .                            | 48.59      | 48.98  | 1.51                 | 2.50                  |
| EM. . . . .                             | + 1.11     | + 1.17 | + 0.41               | + 0.73                |
| EΣ. . . . .                             | + 0.52     | + 0.55 | + 37 %               | + 41 %                |

Der Überschuß des Brechungsvermögens ist der bei Körpern vom Typus des Acetophenons ohne exaltationsteigernde Substituenten übliche. Die Erhöhung des Zerstreuungsvermögens ist etwas größer als man sie durchschnittlich bei jenen Substanzen findet.

Die Umsetzung des bromierten Ketons und seiner Homologen mit basischen Stoffen und Keton-Reagenzien kann sich in verschiedener Weise abspielen. So entstehen mit Ammoniak Pyrazine, mit Hydroxylamin Dioxime von Diketonen, mit aromatischen Basen erst Anilino-ketone und weiter Indolderivate<sup>2)</sup>. An all diesen Reaktionen beteiligt sich das Halogenatom mit gleicher, zum Teil sogar größerer, Leichtigkeit wie das Carbonyl.

Etwas anders verläuft dagegen unter gewissen Bedingungen die Einwirkung von *p*-Nitro-phenylhydrazin, das bekanntlich ein besonders energisches Ketonreagens ist. Kocht man das Keton mit einem Überschuß des salzsauren Salzes jener Base in alkoholischer Lösung, so erhält man allerdings der Hauptsache nach das *p,p*-Dinitro-osazon des Acetyl-benzoyls vom Schmp. 264° (s. unten), ebenso wie man unter ähnlichen Bedingungen mit Hydroxylamin das Dioxim dieses Diketons erhält. Läßt man aber eine alkoholische Lösung von äquimolekularen Mengen Brompropiofenon und salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin in gelinder Wärme (etwa 40°) stehen, so scheidet sich zunächst ein gelbes Öl ab, und darauf krystallisiert bei weiterem Stehen aus der abgegossenen Lauge ein gelber Körper aus, der nach den Analysen das *p*-Nitro-phenylhydrazon des  $\alpha$ -Äthoxy-propiofenons,  $C_6H_5.C(:N.NH.C_6H_4.NO_2).CH(OC_2H_5).CH_3$ , ist.

0.0904 g Subst.: 0.2160 g  $CO_2$ , 0.0527 g  $H_2O$ . — 0.0940 g Subst.: 10.6 ccm N (13°, 760 mm).

<sup>1)</sup> Bl. [3] 15, 716 [1896]; 17, 69 [1897].

<sup>2)</sup> Literatur vergl. Collet, a. a. O., S. 70 ff.

$C_{17}H_{19}O_3N_3$ . Ber. C 65.2, H 6.1, N 13.4.  
Gef. » 65.2, » 6.5, » 13.3.

Der Körper krystallisiert aus Methylalkohol in glasglänzenden, hellgelben, durchsichtigen Nadeln, schmilzt bei 97—98° und ist in Methyl- und Äthylalkohol mäßig, in Petroläther schwer löslich.

Weit glatter als in diesem Fall, wo das Äthoxyderivat nur ein Nebenprodukt bildet, vollzieht sich der gleiche Prozeß beim [ $\alpha$ -Brom- oder Chlor-propionyl]-*p*-kresol,  $\text{CH}_3$   (Cl). Ver-

föhrt man, wie oben angegeben, so beginnt nach etwa 24 Stunden die Abscheidung gut ausgebildeter, glänzender, rotgelber Nadeln, und nach einigen Tagen ist der größte Teil des Ketons in dieses Produkt verwandelt. Um die Substanz von etwas beigemengtem Osazon zu befreien, erwärmt man sie gelinde mit Benzol, wobei die Verunreinigung als roter Rückstand hinterbleibt. Das aus dem Filtrat gewonnene *p*-Nitro-phenylhydrazon des *o*-[ $\alpha$ -Äthoxy-propionyl]-*p*-kresols krystallisiert man aus viel Alkohol oder zweckmäßiger aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther um.

Glänzende, goldgelbe, flache Nadeln vom Schmp. 178—180°. Mäßig löslich in Benzol, schwer in Alkohol. Wird von wäßrigen Laugen nur schwer aufgenommen, leicht auf Zusatz von wenig Alkohol, wobei die ursprünglich rote Farbe der Lösung in Blauviolett umschlägt.

0.1677 g Sbst.: 0.3848 g  $CO_2$ , 0.0951 g  $H_2O$ . — 0.1615 g Sbst.: 17.0 ccm N (12°, 751 mm).

$C_{18}H_{21}O_4N_3$ . Ber. C 62.9, H 6.2, N 12.2.  
Gef. » 62.6, » 6.3, » 12.3.

Während das ursprüngliche Bromketon in siedender alkoholischer Lösung mit salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin leicht ein Osazon liefert, wird das fertige Monohydrazon des Äthoxyderivats bei weiterem Kochen mit salzsaurem Nitrophenylhydrazin nur sehr langsam in das Osazon übergeführt.

#### *$\alpha$ -Oxy-propiofenon.*

Zur Darstellung des Acetats,  $C_6H_5.CO.CH(O.CO.CH_3).CH_3$ , kochte man 20 g Brom-propiofenon (1 Molg.) und 18.4 g Kaliumacetat (2 Molg.) 2 Stunden in absolutem Alkohol und arbeitete das Reaktionsgemisch in bekannter Weise auf.

Der ölige Körper siedete unter 17 mm Druck bei 143—147°; der größere Teil ging gelb gefärbt über, erst gegen Schluß wurde das Destillat farblos.

0.1522 g Sbst.: 0.3833 g CO<sub>2</sub>, 0.0843 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. » 68.7, » 6.2.

$d_4^{20.3} = 1.1120$ ; daraus  $d_4^{19.7} = 1.1126$ . —  $d_4^{20} = 1.112$ . —  $n_\alpha = 1.51120$ ,  
 $n_D = 1.51533$ ,  $n_\beta = 1.52729$  bei 19.7°. —  $n_D^{20} = 1.5152$ .

|   | M <sub>α</sub> | M <sub>D</sub> | M <sub>β</sub> — M <sub>α</sub> |
|---|----------------|----------------|---------------------------------|
| Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> " | 50.73          | 51.07          | 1.09                            |
| Gef. . . . .  | 51.74          | 52.09          | 1.37                            |
| EM . . . . .  | + 1.01         | + 1.02         | + 0.28                          |
| E $\mathcal{L}$ . . . . .                                 | + 0.53         | + 0.53         | + 26 %                          |

Die optischen Werte entsprechen der Konstitution der Verbindung.

Durch 4-stündiges Kochen mit der 50-fachen Menge Wasser und einem Überschuß von frisch gefälltem Bariumcarbonat wurde das Acetat zum freien  $\alpha$ -Oxy-propioiphenon verseift. Dieses stellte ein gelbes Öl dar, das unter 14 mm Druck bei 125—126° siedete.

0.1518 g Sbst.: 0.3968 g CO<sub>2</sub>, 0.0921 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 72.0, H 6.7.

Gef. » 71.3, » 6.8.

Durch gemäßigte Oxydation des *symm.* Methyl-phenyl-äthylenglykols haben Zincke und Zahn<sup>1)</sup> ein Oxyketon erhalten, das möglicherweise identisch mit dem  $\alpha$ -Oxy-propioiphenon sein konnte, wenn auch die genannten Autoren mehr geneigt waren, in ihm das isomere [ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-methyl-keton, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH(OH).CO.CH<sub>3</sub>, zu erblicken. Dieser Körper ist bekannt<sup>2)</sup>, doch lassen die Angaben über ihn und über die Verbindung von Zincke und Zahn keine sichere Entscheidung über ihr Verhältnis zu.

Die fragliche Substanz wurde daher aus dem Methylphenylglykol<sup>3)</sup> dargestellt und mit dem aus Brompropioiphenon gewonnenen Produkt verglichen. Der Siedepunkt des Zinckeschen Körpers wurde etwas höher, als angegeben, gefunden, nämlich bei 250—252° statt 240—242°. Unter 18 mm Druck siedete das Präparat bei 130—130.5°, was gut zu dem Siedepunkt des  $\alpha$ -Oxy-propioiphenons stimmt.

Auch die sonstigen physikalischen Konstanten der beiden Proben stimmten befriedigend überein.

I. ( $\alpha$ -Oxy-propioiphenon).  $d_4^{22.8} = 1.1044$ . —  $d_4^{20} = 1.107$ . —  $n_\alpha = 1.53104$ ,  
 $n_D = 1.53558$ ,  $n_\beta = 1.54873$ , bei 22.8°. —  $n_D^{20} = 1.5368$ .

<sup>1)</sup> B. 43, 855 [1910].

<sup>2)</sup> Carapella, G. 33, II, 261 [1903]; Wren, Soc. 95, 1592 [1909].

<sup>3)</sup> Für gütige Überlassung einer Probe dieses Ausgangsmaterials danke ich Hrn. Zincke verbindlichst.

II. (Zinckes Verbindung).  $d_4^{17.6} = 1.1085$ ; daraus  $d_4^{18.0} = 1.1081$ . —  $d_4^{20} = 1.106$ . —  $n_\alpha = 1.53051$ ,  $n_D = 1.53514$ ,  $n_\beta = 1.54784$ ) —  $n_D^{20} = 1.5342$ .

|  | $M_\alpha$ | $M_D$  | $M_\beta - M_\alpha$ |
|--|------------|--------|----------------------|
| Ber. für $C_9H_{10}O'O''j_3^+$ . . . . . | 41.41      | 41.70  | 0.93                 |
| Gef. { I . . . . .                       | 42.05      | 42.35  | 1.16                 |
| II . . . . .                             | 41.87      | 42.18  | 1.14                 |
| EM (Mittel) . . . . .                    | + 0.55     | + 0.57 | + 0.22               |
| EΣ . . . . .                             | + 0.37     | + 0.38 | + 24 %               |

Die Identität beider Produkte ist durch diese Zahlen genügend bewiesen, zumal die isomere Verbindung, in der das Carbonyl nicht am Benzolkern haftet, spektrochemisch normal sein müßte. Von den beiden CH.OH-Gruppen des Glykols wird also die dem Phenyl benachbarte zuerst oxydiert.

Um die Identifizierung auch auf chemischen Wege durchzuführen, stellte man aus beiden Proben das Semicarbazon, das *p*-Nitrophenylhydrazon und das *p,p*-Dinitroosazon dar. Alle zusammengehörigen Präparate erwiesen sich als gleich.

Das Semicarbazon schmilzt bei 188—189° (Z. u. Z.: 184—185°). Auch als das Oxyketon längere Zeit mit einem Überschuß (3 Molg.) Semicarbazid behandelt wurde, entstand nur das Mono-, kein Biderivat.

39.795 mg Sbst.: 7.8 ccm N (20°, 714 mm).

$C_{10}H_{13}O_2N_3$ . Ber. N 20.3. Gef. N 20.9.

*p*-Nitro-phenylhydrazon. Läßt man eine wäßrig-alkoholische Lösung von Oxyketon und salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin in der Kälte stehen, so scheidet sich allmählich ein rötliches Öl aus, das zu einer zähen, mehr oder weniger festen Masse erstarrt. Beim Verreiben mit Methylalkohol hinterbleibt ein gelber, pulveriger Rückstand, den man aus dem gleichen Mittel umkrystallisiert.

Glasglänzende, orangegelbe, flache Nadelchen vom Schmp. 179—180°. Im allgemeinen ziemlich leicht löslich.

20.280 mg Sbst.: 46.810 mg CO<sub>2</sub>, 9.360 mg H<sub>2</sub>O. — 40.335 mg Sbst.: 5.7 ccm N (19°, 713 mm).

$C_{15}H_{15}O_3N_3$ . Ber. C 63.1, H 5.3, N 14.7.

Gef. » 62.9, » 5.2, » 15.1.

*p,p*-Dinitroosazon des Acetylbenzoyls. Wendet man die doppelte Menge salzsaures Nitrophenylhydrazin an und erwärmt die Lösung, so fällt nach kurzer Zeit ein dunkelrotes Krystallpulver aus, das den genannten Körper darstellt.

Die Verbindung ist schwer löslich, kann aber aus siedendem Eisessig umkrystallisiert werden. Schmp. 256—257°.

<sup>1)</sup>  $n_\gamma$  konnte wegen der gelben Farbe nicht bestimmt werden.

20.785 mg Sbst: 45.650 mg CO<sub>2</sub>, 8.165 mg H<sub>2</sub>O. — 23.775 mg Sbst.: 4.3 ccm N (14°, 721 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 60.3, H 4.3, N 20.1.  
Gef. » 59.9, » 4.4, » 20.2.

*Methyl-phenyl-chinoxalin*. Kocht man  $\alpha$ -Oxy-propiofenon mit überschüssigem *o*-Phenylendiamin in Eisessig einige Minuten und versetzt die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Wasser, so scheidet sich eine halb feste, weiße, flockige Masse aus, die sich nach dem Abpressen auf Ton aus sehr verdünntem Methylalkohol oder Petroläther umkrystallisieren läßt.

Weit glatter gewinnt man den gleichen Körper, wenn man vom Acetyl-benzoyl ausgeht und beispielsweise 1 g dieses Diketons mit 2.4 g salzsaurem *o*-Phenylendiamin und 1.8 g kryst. Natriumacetat in wenig Eisessig kurz aufkocht. Schon beim Erkalten scheidet sich das Chinoxalinderivat in feinen Nadelchen aus; der Rest wird durch Ausspritzen der Mutterlauge mit Wasser gewonnen.

Der Körper bildet verfilzte, weiße Nadelchen vom Schmp. 57—58°. In Petroläther ist er mäßig löslich, leicht in den meisten anderen organischen Mitteln. Von konzentrierter Schwefelsäure wird er mit goldgelber Farbe aufgenommen und fällt beim Verdünnen mit Wasser, noch leichter auf Zusatz von Alkali, unverändert wieder aus.

0.1885 g Sbst.: 20.4 ccm N (17°, 756 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 12.7. Gef. N 12.4.

Marburg, Chemisches Institut.

**158. W. Madelung: Die Theorie der Benzidin-Oxydation in ihrer Bedeutung für Peroxydase-Untersuchungen. Erwiderung auf die gleichnamige Mitteilung von Frl. Woker.**

(Eingegangen am 19. Juni 1917.)

Auf meine Bemerkungen<sup>1)</sup> zu der mit dem obigen Titel veröffentlichten Abhandlung<sup>2)</sup> von Frl. Woker hat die Verfasserin im 8/9. Hefte dieser Berichte eine Antwort<sup>3)</sup> erteilt, die mich zwingt, auf den Gegenstand nochmals zurückzukommen.

Zunächst muß ich es angesichts der Darstellung der Verfasserin in Abrede stellen, daß ich jemals für das bei der Peroxydase-Reaktion entstehende blaue Oxydationsprodukt des Benzidins eine höhere Oxydationsstufe als die eines jeweils zuerst entstehenden halbchinoiden

<sup>1)</sup> B. 50, 105 [1917].

<sup>2)</sup> B. 49, 2319 [1916].

<sup>3)</sup> B. 50, 672 [1917].