

Verseifung ganz ähnlich verläuft, wie es früher für die Carbomethoxyverbindung beschrieben wurde<sup>1)</sup>, soll hier nur die saure Aufspaltung beschrieben werden.

Zur Lösung von 2 g Acetylkörper in 5 ccm warmem Eisessig werden unter Erwärmen auf dem lebhaft siedenden Wasserbad 4 ccm 5 n. Salzsäure in mehreren Portionen innerhalb weniger Minuten zugefügt. Bei weiterem Erhitzen erfolgt nach etwa 15 Minuten starke Krystallisation mikroskopischer, dünner, ganz farbloser Nadeln. Nach weiteren 15 Minuten kühlt man in Eis und filtriert, nachdem noch 5 ccm Wasser zugefügt sind. Ausbeute 1.03 g, entsprechend 74% der Theorie.

Zur Analyse wurde aus einem Gemisch von 2 Tln. Aceton und 3 Tln. Wasser krystallisiert. Beim Stehen schieden sich 1—2 mm lange, schräg abgeschnittene Tafeln ab, deren Zersetzungspunkt (260° korr.) und andere Eigenschaften ganz den früheren Angaben entsprachen. Sie enthielten Krystallwasser. Eine Probe ergab bei 110° und 15 mm einen Verlust von 7.42%, also etwas niedriger als früher gefunden war (8.3—9.1%).

0.1616 g Sbst.: 0.3423 g CO<sub>2</sub>, 0.0492 g H<sub>2</sub>O.

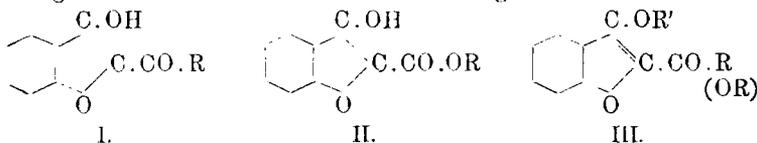
C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> (290.15). Ber. C 57.92, H 3.47,

Gef. » 57.79, » 3.41.

## 12. K. v. Auwers und H. Schütte: Über alkylierte Cumarone, insbesondere das 1.1.4-Trimethyl-cumaranon.

(Eingegangen am 21. September 1918.)

Die von den Cumaronen sich ableitenden, in der Enolform bestehenden Ketone und Säureester der allgemeinen Formeln I und



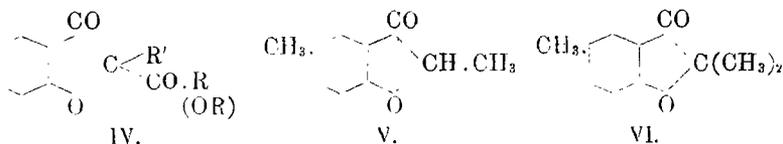
II liefern, wie früher<sup>2)</sup> gezeigt wurde, bei der Alkylierung mit Dialkylsulfaten fast ausschließlich *O*-Äther vom Schema III, während sie durch Natrium und Halogenalkyle überwiegend in die isomeren *C*-Derivate IV verwandelt werden.

Es sollte geprüft werden, ob auch die Stammsubstanzen, die Cumaranone, beider Arten von Alkylierung fähig sind. Gleich-

<sup>1)</sup> E. Fischer, B. 41, 2888 [1908].

<sup>2)</sup> Auwers, B. 45, 980, 994 [1912]; A. 393, 338 [1912].

zeitig hofften wir, durch Methylierung des 1,4-Dimethyl-cumaranons (V) zum 1,1,4-Trimethyl-cumaranon (VI) zu gelangen und



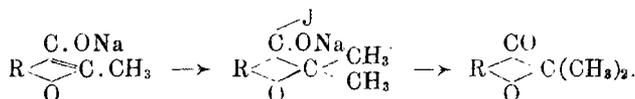
durch diese Synthese die Konstitution des unter diesem Namen beschriebenen Produktes aus  $\alpha$ -Bromisobutyro-*p*-kresols und Diäthylanilin<sup>1)</sup> endgültig zu beweisen.

Daß das genannte 1,4-Dimethyl-cumaranon beim Schütteln mit Natronlauge und Dimethylsulfat in der Hauptsache am Sauerstoff methyliert wird, ist bereits mitgeteilt worden<sup>2)</sup>. Vermutlich entsteht neben dem *O*-Äther auch eine gewisse Menge der *C*-Verbindung, doch ist dies nicht festgestellt worden.

Dieses *C*-Derivat, d. h. das 1,1,4-Trimethyl-cumaranon, erhält man dagegen als Hauptprodukt, wenn man das Ausgangsmaterial mit Natriummethylat und Jodmethyl in Methylalkohol auf dem Wasserbade kocht; doch entstehen daneben nicht unbedeutliche Mengen des isomeren *O*-Äthers. Zur Reinigung behandelt man am besten das Gemisch mit Semicarbazid und scheidet aus dem durch Umkrystallisieren gereinigten Semicarbazon das Trimethylderivat durch Erwärmen mit 30-proz. Schwefelsäure wieder ab.

Noch glatter bildet sich das Trimethyl-cumaranon, wenn man nach der Hallerschen Methode mit Natriumamid und Jodmethyl in ätherischer Lösung methyliert. Die Menge der Nebenprodukte beträgt hierbei nur etwa 5%; ob sie aus *O*-Äther oder aus unverändertem Ausgangsmaterial bestehen, wurde nicht untersucht.

Das 1,4-Dimethyl-cumaranon schließt sich somit in seinem Verhalten gegen Alkylierungsmittel eng an die oben erwähnten Keto- und Säure-Derivate der Cumaranone an, und man wird daher auch in diesem Falle annehmen dürfen, daß die Umsetzung mit Dimethylsulfat im wesentlichen eine Ionenreaktion ist, während das Jodmethyl sich zum größten Teil zunächst anlagert, und darauf erst das Endprodukt entsteht:



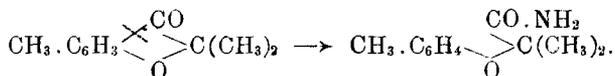
<sup>1)</sup> Auwers, B. 47, 2384 [1914].

<sup>2)</sup> Auwers und W. Müller. B. 50, 1158, 1161 [1917].



Die Methylierung des 1,4-Dimethyl- und des 1-Äthyl-4-methyl-cumaranons verläuft recht glatt; die Äthylierung des 1,4-Dimethyl-Derivates bietet schon ziemliche Schwierigkeiten; die Einführung eines zweiten Äthyls in das 1-Äthyl-Derivat gelingt unter den üblichen Versuchsbedingungen überhaupt nicht. Da auch Haller<sup>1)</sup> beobachtet hat, daß sich cyclische Ketone schwer mehrfach äthylieren lassen, unterliegt es meines Erachtens keinem Zweifel mehr, daß die von ihm vermeintlich erhaltenen Ketone mit *gem.*-Diäthylgruppen, deren ganz abnorme spektrochemische Konstanten zu Bedenken Anlaß gaben<sup>2)</sup>, nicht die angenommene Zusammensetzung besessen haben.

Zweitens haben wir die Struktur des Trimethyl-cumaranons direkt bewiesen dadurch, daß wir es nach der Methode von Haller und Bauer durch Erhitzen mit Natrium-amid in einem indifferenten Mittel zum  $\alpha$ -*p*-Kresoxy-isobuttersäure-amid aufspalteten:



Allerdings waren die Ausbeuten an Amid schlecht, da bei Verwendung von Toluol viel *p*-Kresol auftrat, die Spaltung also zu weit gegangen war, während in siedendem Benzol umgekehrt ein großer Teil des Ketons unverändert blieb.

Um das noch nicht bekannte Amid, das bei 84—85° schmilzt, zu identifizieren, verseifte man es zur *p*-Kresoxy-isobuttersäure und stellte ein Vergleichpräparat dieser Säure aus *p*-Kresolnatrium und  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureester und Verseifen des entstandenen Esters her. Beide Proben schmolzen für sich und gemischt bei 73—74°, Bischoff<sup>3)</sup> gibt 71—72° an.

Umgekehrt kann man das Chlorid der Kresoxy-isobuttersäure durch Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff in das Trimethyl-cumaranon überführen; doch sind die Ausbeuten gleichfalls mäßig, da auch bei dieser Reaktion ein Teil des Ausgangsmaterials zu *p*-Kresol abgebaut wird. Ganz rein wurde das Keton auf diesem Wege nicht gewonnen, da die erhaltenen Mengen zu einer Reinigung über das Semicarbazon nicht ausreichten, doch stimmten die Eigenschaften eines so dargestellten Präparats annähernd mit denen der reinen Verbindung überein (s. Versuche).

Semicarbazid vermag den sauerstoffhaltigen Ring des Trimethyl-cumaranons unter den üblichen Versuchsbedingungen nicht

<sup>1)</sup> C. r. 156, 1199 [1913]; 157, 179, 737 [1913].

<sup>2)</sup> Vergl. Auwers und Lange, A. 409, 162 [1915].

<sup>3)</sup> B. 33, 1259 [1900].



ihre Fähigkeit, *O*-Äther zu liefern. Auch in *O*-Ester sind die Cumarone früher nur nach der Schotten-Baumannschen Methode, also wiederum mit Hilfe von Alkali, verwandelt worden. Wir waren daher überrascht, als wir fanden, daß das freie 1.4-Dimethyl-cumaranon sich auch durch Erwärmen mit Acetylchlorid oder Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat glatt acetylieren läßt, in diesem Fall also wie ein Enol oder Phenol reagiert. Das Gleiche wurde dann bei verschiedenen anderen Cumaranonon festgestellt<sup>1)</sup>, so daß es sich um eine allgemeine Reaktion dieser Körpergruppe handelt.

Damit treten die Cumarone in die Reihe der desmotropen Verbindungen ein, die je nach der Natur der einwirkenden Stoffe als Keto- oder Hydroxyl-Verbindungen reagieren können. Gleichzeitig gewinnt die früher<sup>2)</sup> ausgesprochene Vermutung, daß es die Enolformen der Cumarone sind, die der Autoxydation unterliegen, noch mehr an Wahrscheinlichkeit.

Die Acetylderivate der Cumarone oder richtiger Oxy-cumaron sind farblose Flüssigkeiten oder niedrig schmelzende feste Körper, die bei der Behandlung mit alkoholischen Laugen die Stammsubstanzen zurückliefern. In indifferenten Mitteln, wie Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, nehmen sie 1 Molgew. Chlor oder Brom auf, doch spalten diese Anlagerungsprodukte alsbald Acetylchlorid oder -bromid ab und gehen in die Monochlor- oder -bromderivate der Cumarone über.

Das auf diesem Wege zuerst gewonnene 1-Chlor-1.4-dimethyl-cumaranon läßt sich bequem und in vortrefflicher Ausbeute unmittelbar durch Chlorierung des zweifach methylierten Cumaranon darstellen. Es geht dieselben Umsetzungen ein, wie das früher beschriebene entsprechende Bromderivat (s. oben), besitzt aber vor diesem den Vorzug, daß es leichter in großen Mengen bereitet werden kann, da es unter vermindertem Druck unzersetzt siedet und durch einmalige Destillation im Vakuum rein erhalten wird. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 35—36°.

Erwähnt sei schließlich noch, daß das 1.4-Dimethyl-cumaranon auch bei stundenlangem Erwärmen mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade unverändert bleibt; Anzeichen, die auf eine Aufspaltung oder Oxydation hindeuten könnten, wurden nicht bemerkt.

---

<sup>1)</sup> Vergl. Auwers und W. Müller, B. 50, 1149 [1917] und die nachstehende Mitteilung.

<sup>2)</sup> Auwers, B. 49, 823 [1916].

## Versuche.

## 1.4-Dimethyl-cumaranon.

Das Keton wurde nach der früher<sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift dargestellt, nur erwies es sich beim Arbeiten im Großen vorteilhaft, das Rohprodukt nicht durch Umkrystallisieren, sondern durch Destillation im Vakuum zu reinigen. Folgende Siedepunkte wurden beobachtet: Sdp.<sub>32</sub> = 138—140°, Sdp.<sub>16</sub> = 127—130°, Sdp.<sub>13</sub> = 123—126°

*Acetylderivat.* Man erwärmt das methylierte Cumaranon mit etwa der doppelten Menge Acetylchlorid auf dem Wasserbade, bis die Entwicklung von Salzsäure aufgehört hat, und rektifiziert den Rückstand im Vakuum. Schon bei der ersten Destillation geht die Hauptmenge konstant über; eine zweite liefert den völlig reinen Körper.

Die gleiche Substanz entsteht, wenn man das Keton mit dem doppelten Gewicht Essigsäure-anhydrid, dem etwas wasserfreies Natriumacetat zugesetzt ist, einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, die Masse dann in Wasser eingießt und in der üblichen Weise aufarbeitet. Die Ausbeute ist ungefähr gleich gut, doch ist das erste Verfahren bequemer.

Das 1.4-Dimethyl-2-acetoxy-cumaron wird zunächst als farbloses, stark lichtbrechendes Öl gewonnen, erstarrt aber beim Abkühlen zu derben, durchsichtigen Krystallen von starkem Glanz. Nach dem Verreiben mit eiskaltem Petroläther und Abpressen auf Ton schmilzt der Körper bei 29—30°. Der Siedepunkt liegt unter 28 mm Druck bei 170.5—171.5°, unter 17 mm bei 158—159°.

0.1994 g Sbst.: 0.5142 g CO<sub>2</sub>, 0.1050 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 70.6, H 5.9.

Gef. » 70.3, » 5.9.

Durch alkoholische Laugen wird die Verbindung sofort verseift; Chlor und Brom nimmt sie in Schwefelkohlenstoff glatt in berechneter Menge auf. Dunstet man die Lösungen ein, so hinterbleiben Öle, die entweder sofort oder beim Impfen zum 1-Chlor- oder 1-Brom-1.4-dimethyl-cumaranon erstarren.

Auch durch Säuren wird die Acetylverbindung, namentlich in der Wärme, leicht gespalten. Dies erklärt, warum das Hydrat des *p,p'*-Dinitro-osazons des Methyl-*p*-kresyl-diketons gebildet wird, wenn man das Acetat mit salzsaurem *p*-Nitro-phenylhydrazin in alkoholisch-wäßriger Lösung kocht. Erst tritt Verseifung ein, und das zurückgebildete Dimethyl-cumaranon reagiert dann mit dem Hydrazin in bekannter Weise.

<sup>1)</sup> B. 47, 3307 [1914].

Zur Kontrolle wurde ein so erhaltenes Präparat, das bei 262° schmolz und ziegelrote Schüppchen bildete, analysiert.

0.1018 g Sbst.: 16.2 ccm N (15.5°, 753 mm).

$C_{22}H_{22}O_6N_6$ . Ber. N 18.0. Gef. N 18.3.

*Chlorderivat.* Zur Darstellung im Kleinen läßt man zu einer konzentrierten Lösung des Ketons in Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung die berechnete Menge Chlor im gleichen Lösungsmittel zutropfen. Das Chlor wird rasch verschluckt und Chlorwasserstoff entweicht. Nach beendeter Reaktion verjagt man den Tetrachlorkohlenstoff auf dem Wasserbad und destilliert den Rückstand unter vermindertem Druck.

Will man den Körper im Großen herstellen, so leitet man in eine etwas verdünntere Lösung des Ketons in Tetrachlorkohlenstoff — auf 10 g Keton etwa 50 ccm Chlorid — unter guter Kühlung so lange trocknes Chlor ein, bis die berechnete Gewichtszunahme erreicht ist, und saugt darauf das Lösungsmittel in einem Strom trockner Luft ab. Nach einiger Zeit beginnen sich Krystalle abzuscheiden und zum Schluß erstarrt das Ganze in einer Kältemischung fast völlig. Man kann nun entweder die Krystalle auf Ton abpressen und nötigenfalls mit wenig eiskaltem, niedrig siedendem Petroläther waschen oder den Körper im Vakuum rektifizieren. Die Ausbeuten an reinem Produkt sind in jedem Fall vorzüglich.

0.2062 g Sbst.: 0.1514 g AgCl.

$C_{10}H_9O_2Cl$ . Ber. Cl 18.1. Gef. Cl 18.2.

Das 1-Chlor-1.4-dimethyl-cumaranon fällt aus niedrig siedendem Petroläther in derben, farblosen, durchsichtigen Krystallen von monokliner Form aus, die in ihrer Erscheinung dem entsprechenden Bromderivat gleichen. Der Körper ist in allen organischen Mitteln leicht löslich, schmilzt bei 35—36° und siedet unter 17 mm Druck bei 140—142°, unter 14 mm bei 138—139°.

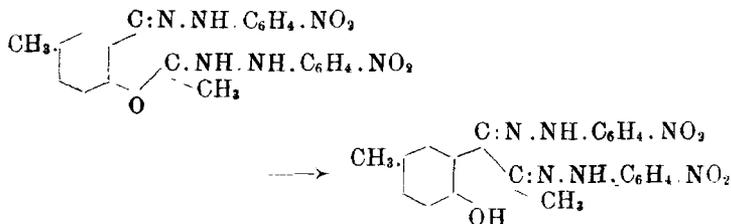
Als der Körper in alkoholisch-wäßriger Lösung mit salzsaurem *p*-Nitro-phenylhydrazin behandelt wurde, entstand eine lebhaft rot gefärbte, schwer lösliche Substanz, die je nach der Schnelligkeit des Erhitzens etwas unter oder über 260° schmolz und sich als identisch erwies mit dem ausführlich untersuchten *p,p'*-Dinitroosazon des Methyl-*p*-kresyl-diketons<sup>1)</sup>.

0.1436 g Sbst.: 23.6 ccm N (14°, 738 mm).

$C_{22}H_{20}O_5N_6$ . Ber. N 18.7. Gef. N 18.7.

<sup>1)</sup> Auwers, B. 50, 1587 ff., 1604 [1917].

Darnach erleidet vermutlich das zunächst entstandene Reaktionsprodukt eine Umlagerung im Sinne der Formeln:



Kocht man das Chlorderivat in einer Mischung von reinem Aceton und Wasser und fügt allmählich Soda bis zur dauernden alkalischen Reaktion hinzu, so erhält man<sup>1)</sup> glatt das bekannte 1-Oxy-1.4-dimethyl-cumaranon<sup>1)</sup> vom Schmp. 108—109°. Wesentlich für das gute Gelingen des Versuchs ist, daß das verwendete Aceton frei von Methylalkohol ist, da sonst Gemische von dem genannten Carbinol mit seinem Methyläther entstehen, die nicht in einfacher Weise getrennt werden können.

*Oxim.* In guter Ausbeute und sofort rein gewinnt man die Verbindung, wenn man überschüssiges Hydroxylamin in alkalischer Lösung auf das Keton einwirken läßt. Beispielsweise ließ man ein Gemisch von 3 g Keton (1 Molgew.), 3 g Hydroxylamin-chlorhydrat (2 Molgew.) und 4 g Ätznatron (6 Molgew.) in stark verdünntem Alkohol einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen, fällte das Oxim mit Salzsäure aus und krystallisierte es einmal aus verdünntem Alkohol um. Auch Petroläther und Methylalkohol sind geeignete Krystallisationsmittel.

Das 1.4-Dimethyl-cumaranon-oxim bildet feine, glänzende, verfilzte, weiße Nadelchen vom Schmp. 129° und ist in den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

0.1994 g Sbst.: 14.0 ccm N (16.5°, 750 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. N 7.9. Gef. N 8.0.

Durch konzentrierte Salzsäure wird das Oxim bei Wasserbad-Temperatur rasch in seine Komponenten gespalten.

#### 1.1.4-Trimethyl-cumaranon.

Für die Darstellung dieses Körpers nach den verschiedenen Methoden mögen die folgenden beiden Versuche als Beispiele dienen.

a) 30 g Dimethyl-cumaranon (1 Molgew.) wurden in möglichst wenig Methylalkohol gelöst und mit einer Auflösung von 4.5 g Na-

<sup>1)</sup> B. 47, 3316 [1914].

trium (1 Molgew.) in Methylalkohol versetzt. Dazu gab man 52.6 g Jodmethyl (2 Molgew.) und erhitzte das Gemisch am Rückflußkühler unter Quecksilberschluß 9–10 Stunden auf dem Wasserbade, wobei sich die anfangs tiefbraune Flüssigkeit allmählich immer heller färbte. Nach beendigter Umsetzung destillierte man das überschüssige Jodmethyl und den Methylalkohol zum größten Teil ab, goß den Rückstand in Wasser, nahm das abgeschiedene Öl in Äther auf, schüttelte den Auszug mit Wasser und trocknete ihn dann über Natriumsulfat. Nach dem Verjagen des Äthers ging unter 22 mm Druck ein mäßig großer Vorlauf zwischen 123° und 130° über, die Hauptmenge siedete bei 132–134.5°, schließlich folgte bei 165° ein Nachlauf, der tief gelb gefärbt war und beim Stehen Krystalle abschied, die bei etwa 147° schmolzen. Untersucht wurde dieser Körper nicht.

Der Hauptlauf enthielt nach einer Titration mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung etwa 20 % *O*-Methyläther. Um das *C*-Derivat von dieser Beimengung zu befreien, ließ man die Hauptfraktion mit dem doppelten Gewicht salzsaurem Semicarbazid (3 Molgew. auf 1 Molgew. Keton) und der nötigen Menge Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung etwa 8 Tage bei einer Temperatur von ungefähr 40° stehen. Der reichliche Niederschlag wurde abgesaugt und das Filtrat auf ein Viertel seines Volumens eingedampft. Beim Erkalten schied sich eine neue Menge des Semicarbazons aus; der Rest wurde aus der Mutterlauge mit Wasser ausgespritzt. In ähnlicher Weise verarbeitete man getrennt den Vorlauf und den von den ausgeschiedenen Krystallen befreiten Nachlauf auf Semicarbazon. Die einzelnen Proben schmolzen in rohem Zustand bei etwa 198°; nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem heißen Alkohol lag der Schmelzpunkt der nunmehr reinen Präparate je nach der Schnelligkeit des Erhizens zwischen 202° und 204°. Im ganzen wurden etwa 20 g an reiner Verbindung gewonnen.

Das Semicarbazon krystallisiert in sehr kleinen, feinen Nadelchen und ist im allgemeinen schwer löslich. Die Analysen von dieser Verbindung sind bereits früher mitgeteilt worden.

Zur Rückgewinnung des Ketons erwärmte man das Semicarbazon mit der 10-fachen Menge 30-proz. Schwefelsäure 2 Stunden auf dem Wasserbade, trieb das abgeschiedene Öl mit Wasserdampf über, trocknete es in ätherischer Lösung über Chlorcalcium und destillierte es schließlich im Vakuum. Die ganze Menge des Trimethyl-cumaranons ging jetzt konstant bei 126.5–126.8° unter 21 mm Druck als farbloses, stark lichtbrechendes Öl über. Von den sonstigen Konstanten seien erwähnt:  $d_4^{20} = 1.071$  und  $n_D^{20} = 1.5396$ .

Auch von dieser Substanz ist eine Analyse bereits früher veröffentlicht worden.

b) Zur Methylierung des Dimethyl-cumaranons mit Natriumamid befolgten wir genau die Vorschriften von Haller und Bauer für derartige Operationen. Auch hinsichtlich der Apparatur.

3.95 g fein gepulvertes Natriumamid (1 Molgew.) wurden in trockenem Äther aufgeschwemmt und mit einer Lösung von 16.2 g Keton (1 Molgew.) im gleichen Mittel versetzt. Unter Aufsieden des Äthers und Entwicklung von etwas Ammoniak schied sich eine gelbbraune Masse ab. Nachdem die Reaktion vorüber war, ließ man allmählich 28.4 g Jodmethyl (2 Molgew.) zutropfen, wobei man zur Einleitung der Umsetzung den Kolben anfangs mit der Hand erwärmte. Der Äther geriet wiederum ins Sieden, und es entwickelte sich ein regelmäßiger Strom von Ammoniak. Zum Schluß erwärmte man  $\frac{1}{2}$  Stunde gelinde auf dem Wasserbad, ließ dann auf Zimmertemperatur abkühlen und fügte Wasser zu dem Reaktionsgemisch, hob die ätherische Schicht ab, zog die wäßrige Schicht zweimal mit Äther aus, schüttelte die vereinigten ätherischen Lösungen mit Thiosulfat durch, trocknete über Natriumsulfat und rektifizierte den nach dem Verdampfen von Äther und Jodmethyl gebliebenen Rückstand im Vakuum. Bei einem Druck, der zwischen 15 und 17 mm schwankte, ging fast alles zwischen  $120^{\circ}$  und  $124^{\circ}$  über; nur wenige Tropfen blieben im Kolben zurück. Die Menge dieses Produktes, das nach einer Bromtitration nur etwa 5 % fremde Beimengungen enthielt, betrug 13 g = 74 % der Theorie. Für die Darstellung des Trimethyl-cumaranons ist dieses Verfahren also erheblich vorteilhafter als das zuerst beschriebene

Daß das mit Natriumamid gewonnene Produkt bereits ohne weitere Behandlung nahezu reines Trimethylderivat war, geht auch daraus hervor, daß seine Konstanten mit denen des über das Semicarbazon gereinigten Präparats fast übereinstimmten, denn es waren  $d_4^{20} = 1.072$  und  $n_D^{20} = 1.5401$ ,

*p*-Nitro-phenylhydrazon. Läßt man eine Lösung von 1 Molgew. Keton und 1 oder 2 Molgew. salzsaurem *p*-Nitro-phenylhydrazin in wäßrigem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur stehen oder erwärmt man das Gemisch auf dem Wasserbade, so scheidet sich, wenn das Ausgangsmaterial nicht ganz rein war, nach längerer oder kürzerer Zeit in geringer Menge ein ziegelroter, krystallinischer Niederschlag ab, der gegen  $260^{\circ}$  schmilzt und nichts anderes als das Hydrat des *p,p'*-Dinitro-osazons des Methyl-*p*-kresyl-diketons ist. Dies wurde durch direkten Vergleich, Mischprobe und Analyse erwiesen.

0.0392 g Sbst.: 6.4 ccm N ( $17^{\circ}$ , 742 mm).

$C_{22}H_{22}O_6N_6$ . Ber. N 18.0. Gef. N 18.4.

Sowohl beigemengter *O*-Methyläther des Dimethyl-cumaranons (vergl. oben), wie dieses selbst können den Anlaß zur Bildung dieses Osazons geben.

Ist die Abscheidung dieses Nebenproduktes beendet, so erhält man durch Eindampfen des Filtrats oder Zusatz von Wasser das eigentliche Umsetzungsprodukt, einen gelben Körper, den man durch Krystallisation aus einem Gemisch von Petroläther und etwas Benzol oder durch Ausspritzen mit Wasser aus heißer methylalkoholischer Lösung rein gewinnt.

Diese Verbindung, das normale *p*-Nitro phenylhydrazon des dreifach methylierten Cumaranon, krystallisiert in feinen, kanariengelben Nadeln vom Schmp 148° und ist in den gebräuchlichen organischen Mitteln mit Ausnahme von Petroläther leicht löslich.

20.535 mg Sbst.: 49.280 mg CO<sub>2</sub>, 9.790 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1540 g Sbst.: 18.4 ccm N (15°, 744 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 65.6, H 5.5, N 13.5.  
Gef. » 65.5, » 5.3, » 13.6.

Geht man von völlig reinem Trimethyl-cumaranon aus, so entsteht nur dieser Körper.

#### *Überführung in p-Kresoxy-isobuttersäureamid.*

a) 3 g Keton (1 Molgew.) in dem 4—5-fachen Volumen Toluol wurden zusammen mit 1.1 g fein gepulvertem Natriumamid (15 Molgew.) 4—5 Stunden unter Ausschluß von Feuchtigkeit gekocht, wobei sich allmählich eine braune Masse abschied. Man goß die Hauptmenge des Toluols ab, zersetzte den Rückstand durch Eis und trennte die fast farblose Toluolschicht von der braungefärbten wäßrigen Lösung. Nach dem Verdunsten des Toluols verblieb ein gelbbrauner Rückstand, der aus Petroläther unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wurde.

Das so gewonnene Amid der  $\alpha$ -*p*-Kresoxy-isobuttersäure bildet feine, weiße, glasglänzende Prismen, die sich leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Petroläther lösen. Der Schmelzpunkt liegt bei 84—85°.

0.1038 g Sbst.: 6.8 ccm N (15°, 748 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 7.3. Gef. N 7.5.

Die Ausbeute war gering, da viel *p*-Kresol entstanden war, das beim Ansäuern der wäßrigen Schicht ausfiel, durch Destillation gereinigt und alsdann identifiziert wurde.

b) 5 g Keton (1 Molgew.) in 20 ccm trockenem Benzol und 1.2 g Natriumamid (1 Molgew.) wurden 4—5 Stdn. gekocht, worauf man das Reaktionsgemisch wie im vorigen Versuch aufarbeitete. Kresol

war diesmal nicht oder nur in geringer Menge entstanden, doch wurde wieder nur wenig Amid erhalten, da viel Trimethyl-cumaronon unangegriffen geblieben war. Man trieb es mit Wasserdampf über, um es vom Amid zu trennen, das dem Kolbenrückstand mit Äther entzogen wurde. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb das Amid und wurde nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther durch die Mischprobe mit dem ersten Präparat identifiziert.

Durch 2-stündiges Kochen mit 20-proz. alkoholischer Kalilauge wurde das Amid zur *p*-Kresoxy-isobuttersäure verseift, die durch Vergleich mit einem auf anderem Wege hergestellten Präparat als solche erkannt wurde.

Zur Darstellung dieser Säure im Großen ist es zweckmäßig, zunächst äquimolekulare Mengen *p*-Kresol-natrium und  $\alpha$ -Brom-isobuttersäure-äthylester in Gegenwart von Toluol auf einander einwirken zu lassen. Man schmilzt das Natrium unter Toluol, verstäubt es durch heftiges Schütteln, fügt das Kresol in Toluol gelöst hinzu und kocht unter Rückfluß, bis alles metallische Natrium verschwunden ist und das Ganze eine dickliche Emulsion darstellt. Nun wird der Ester hinzugegeben und das Gemisch mehrere Stunden gekocht, bis die Menge des abgeschiedenen Bromnatriums nicht mehr zunimmt. Man gießt dann in Wasser, schüttelt die Toluolschicht erst dreimal mit 20-proz. Natronlauge durch, um etwa unverändert gebliebenes Kresol zu entfernen, darauf einmal mit Wasser, trocknet über Chlorcalcium und destilliert endlich das Toluol, zuletzt unter vermindertem Druck ab. Der Rückstand wird im Vakuum rektifiziert. Man erhält auf diese Weise gegen 70 % der theoretischen Ausbeute.

Der  $\alpha$ -*p*-Kresoxy-isobuttersäure-äthylester hat nach Bischoff<sup>1)</sup> den Sdp. 254—259° und das spez. Gew. 1.032 bei 19°. Wir fanden folgende Konstanten:

Sdp.<sub>21</sub> = 144—145°. —  $d_4^{19.55} = 1.0270$ . —  $d_4^{20} = 1.027$ . —  $n_D = 1.48624$ ,  $n_D = 1.48945$ ,  $n_B = 1.49916$ ,  $n_\gamma = 1.50720$  bei 19.55°. —  $n_D^{20} = 1.4893$ .

|   | $M_\alpha$ | $M_D$  | $M_\beta - M_\alpha$ | $M_\gamma - M_\alpha$ |
|---|------------|--------|----------------------|-----------------------|
| Ber. für $C_{13}H_{18}O_2 \cdot O'' \left[ \frac{2}{3} \right]$ . . . . . | 61.56      | 61.93  | 1.23                 | 1.97                  |
| Gef. . . . .  | 62.13      | 62.48  | 1.40                 | 2.26                  |
| EM . . . . .  | + 0.57     | + 0.55 | + 0.17               | + 0.29                |
| EΣ . . . . .  | + 0.26     | + 0.25 | + 14 %               | + 15 %                |

Zur Verseifung kochte man 40 g Ester (1 Molgew.) mit einer Auflösung von 29 g Ätznatron (2 Molgew.) in dünnem Alkohol 5 Stdu. unter Rückfluß, destillierte alsdann den Alkohol zum größten Teil ab

<sup>1)</sup> B. 33, 1259 [1900].

und säuerte den Rückstand mit Salzsäure an. Die Säure fiel erst ölig aus, erstarrte aber in der Kälte rasch zu weißen Krystallen, die nach dem Abpressen auf Ton bei 71—72° schmolzen. Die Ausbeute war fast quantitativ. Durch Umkrystallisieren einer Probe aus Petroläther ließ sich der Schmelzpunkt auf 73—74° erhöhen.

*Synthese aus p-Kresoxy-isobuttersäurechlorid.* Da die Reindarstellung des Chlorids aus der Säure und Phosphorpentachlorid mit oder ohne Zusatz von Ligroin Schwierigkeiten bot, wurde schließlich das Rohprodukt verwendet, nachdem das entstandene Phosphoroxychlorid im Vakuum abdestilliert worden war. Man löste das rohe Chlorid in etwa der dreifachen Menge Schwefelkohlenstoff auf und trug allmählich unter Kühlung die äquimolekulare Menge Aluminiumchlorid ein; die frei werdende Salzsäure wurde gleichzeitig durch einen Strom von trockenem Wasserstoff entfernt. Trotz dieser und ähnlicher Vorsichtsmaßregeln verlief der Ringschluß zum Cumaranon niemals glatt, sondern das Reaktionsgemisch enthielt regelmäßig größere oder geringere Mengen von *p*-Kresol neben anderen Beimengungen, deren Natur nicht sicher festgestellt worden ist. Immerhin ließen sich durch mehrfache fraktionierte Destillation im Vakuum bei manchen Versuchen annähernd reine Präparate des erwarteten 1.1.4-Trimethylcumaranon isolieren. Als Beispiel geben wir hier die Konstanten und Analyse einer derartigen Probe.

Sdp.<sub>17</sub> = 120—121°;  $d_4^{20} = 1.057$ ;  $n_D^{20} = 1.5439$ .

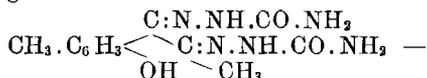
0.2380 g Sbst.: 0.6600 g CO<sub>2</sub>, 0.1592 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.0, H 6.9.

Gef. » 75.6, » 7.5.

#### 1.4-Dimethyl-1-äthyl-cumaranon.

a) Aus 1.4-Dimethyl-cumaranon. 20 g Keton wurden in Äthylalkohol mit 3 g Natrium und 38.5 g Jodäthyl in der für die Darstellung des Trimethylderivats angegebenen Weise behandelt. Das erhaltene Rohprodukt — 18 g — ging unter 17 mm Druck zwischen 130° und 147° über, davon etwa drei Viertel bei 134°. Die ganze Menge wurde mit 32 g Semicarbazid-chlorhydrat und 32 g Natriumacetat in der üblichen Weise angesetzt und lieferte im Laufe mehrerer Tage ungefähr 18 g rohes Semicarbazon. Da das Produkt alkalilösliche Beimengungen — vermutlich das Disemicarbazon,



enthielt, verrieb man die Substanz mit wenig Alkohol und Natronlauge, bis fast alles in Lösung gegangen war, filtrierte ab und ver-

dünnte mit viel Wasser. Das Semicarbazon des Dimethyl-äthyl-cumaranons fiel aus und wurde durch einmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem heißen Alkohol gereinigt; das Disemicarbazon blieb in Lösung.

Das Semicarbazon bildet feine, verfilzte, weiße Nadelchen schmilzt je nach der Art des Erhitzens zwischen  $184^{\circ}$  und  $187^{\circ}$  und ist im allgemeinen schwer löslich.

0.1212 g Subst.: 18.1 ccm N ( $14.5^{\circ}$ , 751 mm).

$C_{13}H_{17}O_2N_3$ . Ber. N 17.0. Gef. N 17.2.

b) Aus 1-Äthyl-4-methyl-cumaranon. Das Ausgangsmaterial wurde nach der von Auwers und W. Müller<sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift dargestellt. Die Siedepunkte des Ketons lagen etwas tiefer, als früher beobachtet wurde, nämlich bei  $150$ — $153^{\circ}$  unter 27 mm und bei  $135$ — $138^{\circ}$  unter 15 mm Druck.

Die Methylierung des Ketons wurde mit Jodmethyl und Natriummethylat wie bei den analogen Versuchen durchgeführt. Das Rohprodukt, das unter 15 mm Druck zwischen  $129^{\circ}$  und  $141^{\circ}$  überging, wurde in das Semicarbazon verwandelt und dieses mit Alkohol und Natronlauge, wie oben beschrieben, gereinigt. Es hatten sich nur sehr geringe Mengen von alkalilöslichem Disemicarbazon gebildet; die Methylierung des Äthylderivats war ersichtlich glatter verlaufen als der umgekehrte Prozeß.

Das alkalilösliche Monosemicarbazon schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol wie das andere Präparat zwischen  $184^{\circ}$  und  $187^{\circ}$  und stimmte auch in seinen sonstigen Eigenschaften mit ihm überein.

Aus den vereinigten Semicarbazonen gewann man durch Erwärmen mit 30-proz Schwefelsäure das freie 1.4-Dimethyl-1-äthyl-cumaranon, das mit Wasserdampf übergetrieben und im Vakuum rektifiziert wurde.

Wasserhelles, stark lichtbrechendes Öl von schwach süßlichem Geruch.

Sdp.<sub>18</sub> =  $135$ — $136^{\circ}$ ;  $d_4^{20}$  = 1.056;  $n_D^{20}$  = 1.5359.

0.2096 g Subst.: 0.5812 g  $CO_2$ , 0.1374 g  $H_2O$ .

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

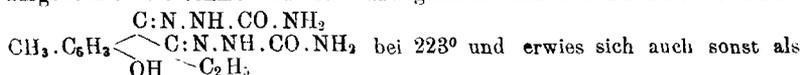
Gef. » 75.6, » 7.3.

Versuch zur Darstellung des 1.1-Diäthyl-4-methyl-cumaranons.

10 g 1-Äthyl-4-methyl-cumaranon wurden mit 2.33 g Natriumamid und 20 g Jodäthyl genau in derselben Art behandelt, wie es oben für die Methy-

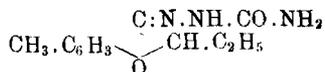
<sup>1)</sup> B. 50, 1165 [1917].

lierung des 1,4-Dimethyl-cumaranons angegeben ist. Das Reaktionsprodukt, das zum größten Teil ungefähr bei der Siedetemperatur des Ausgangsmaterials überging, setzte man in der üblichen Weise mit Semicarbazid an und ließ das Gemisch mehrere Wochen erst bei etwa 50°, dann bei Zimmertemperatur stehen. Bei der Aufarbeitung stellte sich heraus, daß das in reichlicher Menge ausgeschiedene, gut krystallisierte Reaktionsprodukt zum allergrößten Teil in Alkali löslich war; nur ein kleiner Teil blieb beim Verdünnen der mit Alkohol und Natronlauge verriebenen Masse ungelöst zurück. Die lösliche Substanz wurde aus dem Filtrat mit Säure ausgefällt und mit Alkohol ausgekocht. Sie schmolz für sich und gemischt mit dem Disemicarbazon



diese Verbindung.

Der in Alkali unlösliche Rückstand wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schmolz nicht ganz scharf bei 190° und zeigte die Eigenschaften des Monosemicarbazons des 1-Äthyl-4-methyl-cumaranons,



Um ganz sicher zu sein, daß wirklich dieser Körper vorlag und nicht etwa das Semicarbazon des Diäthyl-cumaranons, wurde die Substanz analysiert.

20.950 mg Stbst.: 47.390 mg CO<sub>2</sub>, 11.985 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (Diäthylderivat). Ber. C 64,3, H 7,3.

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (Monoäthylderivat). » » 61,8, » 6,5.

Gef. » 61,7, » 6,4.

Bei dem Äthylierungsversuch war somit das Ausgangsmaterial im wesentlichen unverändert geblieben; nachweisbare Mengen des gewünschten 1,1-Diäthyl-Derivates waren nicht entstanden.

Marburg, Chemisches Institut.

### 13. Karl v. Auwers und Elisabeth Auffenberg: Über Cumaranone und Hydrindone.

(Eingegangen am 21. September 1918.)

Aus der verschiedenen Leichtigkeit, mit der sich die Benzalverbindungen substituierter Cumaranone in Flavonole überführen lassen<sup>1)</sup>, und weiter aus der ungleichen Sprengbarkeit des sauerstoffhaltigen Ringes der Cumaranone bei der

<sup>1)</sup> Auwers und Pohl, A. 405, 243 [1914]. Auwers, B. 49, 809 [1916].