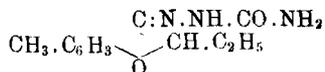


lierung des 1,4-Dimethyl-cumaranons angegeben ist. Das Reaktionsprodukt, das zum größten Teil ungefähr bei der Siedetemperatur des Ausgangsmaterials überging, setzte man in der üblichen Weise mit Semicarbazid an und ließ das Gemisch mehrere Wochen erst bei etwa 50°, dann bei Zimmertemperatur stehen. 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

$$\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5 \begin{cases} \text{C:N.NH.CO.NH}_2 \\ \text{C:N.NH.CO.NH}_2 \\ \text{OH} \end{cases} \text{ bei } 223^\circ \text{ und erwies sich auch sonst als}$$
 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 CO₂, 11.985 g H₂O.

C₁₄H₁₉O₂N₃ (Diäthylderivat). Ber. C 64.3, H 7.3.

C₁₂H₁₅O₂N₃ (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 lassen¹⁾, und weiter aus der ungleichen Sprengbarkeit des sauerstoffhaltigen Ringes der Cumaranone bei der

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

Einwirkung von Semicarbazid¹⁾ hatte sich ergeben, daß Zahl und Stellung der Substituenten im Cumaranon die Festigkeit jenes Fünfringes in gesetzmäßiger Weise beeinflussen. Im wesentlichen können hierüber auf Grund der bisher beobachteten Tatsachen folgende Regeln aufgestellt werden:

1. Alkyle und Alkoxye in *ortho*- oder *para*-Stellung zum Furan-Sauerstoff schwächen die Festigkeit des Fünfringes.

2. Die gleichen Substituenten in *meta*-Stellung erhöhen seine Beständigkeit.

3. Alkyle im Furanring selber erleichtern, wie *ortho*- oder *para*-Substituenten, die Öffnung des Ringes. Wie weit diese Wirkung im einzelnen Fall durch sterische Verhältnisse beeinflußt werden kann, bedarf noch weiterer Untersuchung.

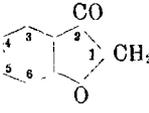
Da es erwünscht schien, die Gültigkeit dieser Regeln an einem umfangreichen Beobachtungsmaterial zu prüfen, haben wir die Umsetzung einer weiteren Reihe von Cumaranonon mit Semicarbazid untersucht und entsprechende Versuche mit *p*-Nitro-phenylhydrazin angestellt. In allen Fällen arbeitete man auf das Endprodukt der Reaktion hin; die Frage, ob sich unter milderer Bedingungen etwa Zwischenprodukte fassen lassen, wurde nicht berücksichtigt, da sie für den Zweck der Untersuchung ohne Belang war.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der früheren und der neuen Versuche zusammengestellt; zur Erleichterung des Überblicks sind die — unter Sprengung des Fünfringes entstandenen — Biderivate durch stärkeren Druck der Schmelzpunktsangaben hervorgehoben. Bemerkte sei dabei, daß die Schmelzpunkte in vielen Fällen wenig charakteristisch für diese Verbindungen sind, da sie z. T. nahe bei einander liegen und mehr oder weniger stark von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängen. Die in die Tabelle eingesetzten Zahlen stellen daher meist nur Mittelwerte dar.

Die Tabelle läßt vor allem den Unterschied zwischen Cumaranonon mit und ohne Substituenten im sauerstoffhaltigen Ring — Regel 3 — scharf hervortreten. In keinem der letzteren wird der Ring durch Semicarbazid aufgespalten, während die meisten 1-Alkyl-Derivate ihn leicht öffnen. Dem kräftiger spaltenden *p*-Nitrophenylhydrazin gegenüber verschwindet dagegen der Unterschied fast völlig.

¹⁾ Auwers, und W. Müller, B. 50, 1149 [1917].

Tabelle I.

	Endprodukt der Reaktion mit	
	Semicarbazid	<i>p</i> -Nitro-phenylhydrazin
Cumaranon	Monoder. ¹⁾ 231 ^o	Bider. ²⁾ 265 ^o
4-Methyl-cumaranon	» ²⁾ 231 ^o	» ³⁾ 276 ^o
5-Methyl-cumaranon	» ³⁾ 208 ^o	» ⁴⁾ 260 ^o
6-Methyl-cumaranon	» ⁴⁾ 237 ^o	» ⁵⁾ 270 ^o
4-Methoxy-cumaranon	» 225 ^o	» 256 ^o
5-Methoxy-cumaranon	» 214 ^o	» 264 ^o
3.5-Dimethyl-cumaranon	» 250 ^o	Monoder. 233 ^o
1.4-Dimethyl-cumaranon	Bider. ⁵⁾ 225 ^o	Bider. ⁶⁾ 256 ^o
1-Äthyl-4-methyl-cumaranon	» ⁶⁾ 227 ^o	» ⁷⁾ 248 ^o
1-Methyl-4-methoxy-cumaranon	» ⁷⁾ 207 ^o	— ⁸⁾
1-Methyl-5-methoxy-cumaranon	» ⁷⁾ 235 ^o	— ⁹⁾
1.3.5-Trimethyl-cumaranon	Monoder. ⁷⁾ 231 ^o	Bider. ⁹⁾ 281 ^o
1-Isopropyl-4-methyl-cumaranon	» ⁷⁾ 171 ^o	» ⁹⁾ 255 ^o
1.1.4-Trimethyl-cumaranon	Monoder. ⁸⁾ 202 ^o	Monoder. ¹¹⁾ 148 ^o

Während der erste Substituent in der Stellung 1 das System des Fünfringes lockert, wirkt der Eintritt eines zweiten Alkyls an gleicher Stelle gerade umgekehrt, denn das 1.1.4-Trimethyl-cumaranon ist so widerstandsfähig, daß nicht einmal *p*-Nitro-phenylhydrazin in der Hitze seinen Fünfring aufzusprengen vermag. Wenn auch, abgesehen von dem nur flüchtig untersuchten homologen 1.4-Dimethyl-1-äthyl-Derivat, bis jetzt nur dieses eine Beispiel bekannt ist, so ist doch kaum daran zu zweifeln, daß andere 1.1-Dialkyl-cumaranone sich ebenso verhalten werden; vorbehaltlich der Bestätigung durch weitere Versuche wird man also als vierte Regel den Satz aufstellen dürfen, daß der Fünfring in den 1.1-Dialkyl-Derivaten des Cumaranons durch besondere Festigkeit ausgezeichnet ist.

Ersetzt man jedoch eines der beiden Alkyle durch einen sauerstoffhaltigen Rest, dann hört die Beständigkeit des Fünfringes

¹⁾ B. **33**, 3178 [1900]. ²⁾ B. **41**, 4237 [1908]. ³⁾ B. **33**, 3180 [1900].

⁴⁾ B. **49**, 814 [1916]. ⁵⁾ B. **47**, 3309 [1914]. ⁶⁾ B. **50**, 1611 [1917].

⁷⁾ B. **50**, 1169—1176 [1917]. ⁸⁾ B. **50**, 222 [1917].

⁹⁾ B. **50**, 1602—1609 [1917].

¹⁰⁾ Auch diese beiden Cumaranone werden zweifellos mit *p*-Nitro-phenylhydrazin Biderivate liefern; es erschien überflüssig, dies durch besondere Versuche festzustellen.

¹¹⁾ Vgl. die voranstehende Mitteilung.

auf, denn Körper wie das 1.4-Dimethyl-1-oxy-cumaranon, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$, und seine Äther werden durch Keton-Reagenzien mit Leichtigkeit in monocyclische Biderivate übergeführt.

Auch Regel 1 und 2 sind durch die neuen Versuche bestätigt worden. Das 3.5-Dimethyl-cumaranon, in dem beide Substituenten in *meta*-Stellung zum Furan-Sauerstoff stehen, ist — mit Ausnahme des eben besprochenen 1.1.4-Trimethyl-Derivats — das einzige von allen bisher untersuchten alkylierten Cumaranonem, das der spaltenden Wirkung des *p*-Nitro-phenylhydrazins widersteht. Es sei daran erinnert, daß dieses Cumaranon sich mit besonderer Leichtigkeit bildet und bisher allein nicht in ein Flavonol verwandelt werden konnte; alles Tatsachen, die übereinstimmend die ungewöhnliche Festigkeit des Fünfringes in dieser Verbindung beweisen.

Eine mittlere Stellung nimmt das 1.3.5-Trimethyl-Derivat ein. Auch dieser Körper enthält zwei *meta*-Substituenten, bildet sich daher leicht und wird im Gegensatz zu anderen 1-Alkyl-cumaranonem durch Semicarbazid nicht aufgespalten. Immerhin ist das Methyl in der Stellung 1 doch nicht ganz einflußlos, sondern wirkt lockernd auf das Ringgefüge, denn mit *p*-Nitro-phenylhydrazin liefert die Verbindung im Gegensatz zu ihrem niederen Homologen ein Biderivat.

Der Einfluß von Zahl und Stellung der Substituenten darf nach alledem im wesentlichen als festgestellt betrachtet werden, da sich Widersprüche gegen die oben angeführten Regeln bis jetzt nicht ergeben haben. Zu erforschen bleibt noch die Bedeutung von Struktur und chemischer Natur der Substituenten. Daß beispielsweise das 1-Isopropyl-4-methyl-cumaranon gewisse Abweichungen vom Verhalten anderer 1-Alkyl-Derivate zeigt, wurde bereits früher hervorgehoben. Ähnlich scheint es beim 1-Phenyl-4-methyl-cumaranon zu sein, doch soll darüber erst später berichtet werden, da die Verhältnisse noch nicht ganz aufgeklärt sind.

Da es denkbar war, daß die verschiedene Beständigkeit der Cumaranone gegen Keton-Reagenzien mit einer größeren oder geringeren Neigung zur Enolisierung zusammenhänge, haben wir geprüft, ob etwa nach dieser Richtung hin Unterschiede bei den einzelnen Cumaranonem hervortreten, sind jedoch keinen begegnet.

Untersucht wurde in erster Linie die Esterifizierbarkeit der Cumaranone und ihr Verhalten bei der Brom-Titration.

Nach unseren und den von anderer Seite¹⁾ angestellten Versuchen lassen sich die Cumaranone, sofern nicht beide Wasserstoff-

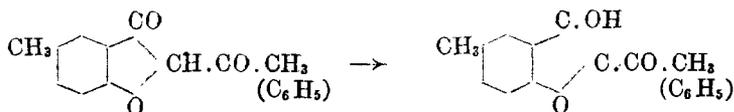
¹⁾ Vergl. die voranstehende Mitteilung und Auwers und W. Müller, B. 50, 1149 [1917].

atome des Fünfringes durch Alkyle ersetzt sind, mit Acetylchlorid glatt acetylieren. Die Geschwindigkeit des Prozesses ist allerdings nicht immer gleich, doch dürfte dies mit den wechselnden räumlichen Verhältnissen zusammenhängen.

Auch sind die verschiedenen Acylierungsmethoden nicht in allen Fällen gleich gut verwendbar. Nach den bisherigen Beobachtungen lassen sich die Acetyl-derivate der 1-Alkyl-cumaranone regelmäßig in guter Ausbeute gewinnen, wenn man die Komponenten mit einander auf dem Wasserbade erwärmt. Auch manche Cumaranone mit freier Methylengruppe im Fünfring können auf diese Weise ohne Schwierigkeit acetyliert werden; manchmal treten aber hierbei andere Produkte auf, die wohl durch eine kondensierende Wirkung des freien Acetylchlorids entstehen. In einem derartigen Fall konnten wir das gewünschte Acetat glatt nach der Pyridin-Methode darstellen; umgekehrt versagte dieses Verfahren bei einem Cumaranon, das durch freies Acetylchlorid leicht esterifiziert wurde (vgl. Versuche). Man muß daher nötigenfalls durch Vorversuche feststellen, welche Methode im einzelnen Fall die geeignetste ist.

Obwohl die Cumaranone sowohl als Ketone, wie als Enole reagieren können, ist entsprechend neueren Ansichten anzunehmen, daß sie in festem Zustand nur in einer von beiden Formen bestehen. Das Ergebnis verschiedener Brom-Titrationen nach der K. H. Meyerschen Methode entsprach dieser Erwartung, denn alle untersuchten Cumaranone, darunter solche mit leicht und solche mit schwer sprengbarem Fünfring, in wäßrigen Laugen leicht und schwer lösliche; erwiesen sich als einheitliche Ketone. Auch beim Schmelzen scheint hierin kaum eine Änderung einzutreten; wenigstens nahmen einige Cumaranone, die man etwa $\frac{1}{2}$ Stde. in geschmolzenem Zustand erhalten hatte und dann rasch in stark gekühltem Alkohol titrierte, nur sehr wenig Brom auf. Auch nach mehrtägigem Stehen in Alkohol liessen sich keine nennenswerten Mengen von Enol nachweisen; die Neigung zur Enolisierung ist somit bei diesen Körpern recht gering, wenn auch möglicherweise in jenen Schmelzen und Lösungen ein wenig Enol enthalten war.

Anders liegen die Verhältnisse bei den 1-Acyl-cumaranonen von der Art des 1-Aceto- und 1-Benzo-4-methyl-cumaranons:

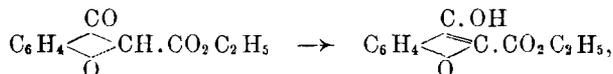


für die bereits früher auf Grund ihres allgemeinen chemischen Ver-

haltens die Enolformeln angenommen worden sind¹⁾. Allerdings treten beide Verbindungen in verschiedenen Formen auf, doch deutete nichts darauf hin, daß etwa in der einen das Diketon, in der anderen das Keto-Enol vorliege.

Die Brom-Titration hat die damals gezogenen Schlüsse bestätigt, denn beide Modifikationen dieser Substanzen verhalten sich, auch in verschiedenen Lösungsmitteln, wie reine Enole. Die äußeren Verschiedenheiten sind also keine Folge ungleicher Struktur; es handelt sich vielmehr nur um Fälle von Dimorphismus.

Dass auch der 1-Carbonsäureester des Cumaranonens in Wirklichkeit, wie vermutet, der 2-Oxy-cumarilsäureester²⁾ ist:



wurde gleichfalls titrimetrisch erwiesen. Das reine Enol liegt jedoch nur in festem Zustand vor: in der Schmelze fanden wir etwa 14% Keton, und noch etwas höher ist der Ketongehalt in alkoholischer Lösung nach längerem Stehen, nämlich ungefähr 24% nach dem Mittel unserer Bestimmungen.

Da die α -Hydrindone in ihrer Struktur den Cumaranonens verwandt sind und z. T. nach analogen Methoden wie diese gewonnen werden können, so erschien es nicht ausgeschlossen, daß auch ihr Fünfring in ähnlicher Weise aufgesprengt werden könne. Allerdings war dabei zu bedenken, daß im allgemeinen reine Kohlenstoffringe beständiger sind als solche, bei denen Sauerstoff an der Ringbildung beteiligt ist. Es war daher nicht mit Sicherheit vorauszusehen, wie sich das α -Hydrindon und seine Substitutionsprodukte gegen spaltende Mittel verhalten würden.

Unsere Versuche mit Semicarbazid und *p*-Nitro-phenylhydrazin haben ergeben, daß gegen diese Agenzien der Fünfring der Hydrindone beständig ist, denn wir erhielten unter den gleichen Bedingungen, die bei den Cumaranonens in vielen Fällen Spaltung herbeiführen, ausnahmslos nur Monoderivate.

Einen Überblick über die angestellten Versuche gibt die folgende kleine Tabelle.

¹⁾ Auwers, B. 45, 976 [1912].

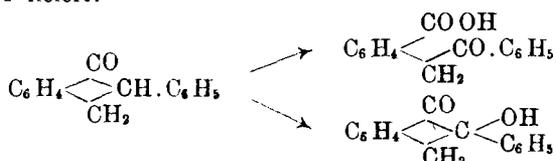
²⁾ Auwers, A. 393, 350 [1912].

wiedergeben läßt. Bei der Durchsicht der Literatur nach analogen Fällen war damals übersehen worden, daß eine ganz entsprechende Reaktion bereits von Salway und Kipping¹⁾ beobachtet worden ist, denn diese Forscher fanden, daß aus 2-Methyl-hydrindon-1 an der Luft allmählich Benzyl-methyl-keton-*o*-carbonsäure entsteht:



Allerdings geht diese Oxydation schwieriger vor sich, denn das Methyl-hydrindon muss monatelang in dünner Schicht feuchtem Sauerstoff ausgesetzt werden, und nur etwa 20% des Ausgangsmaterials gehen in jene Säuren über.

Ein weiteres Beispiel bietet das 2-Phenyl-hydrindon-1, das nach v. Miller und Rohde²⁾ beim Schütteln mit Natronlauge in ätherischer Lösung in kurzer Zeit ein Gemisch von β -Desoxybenzoin-*o*-carbonsäure und vermutlich 2-Phenyl-2-oxy-hydrindon-1 liefert:



Wir fanden, daß diese Ringsprengung auch ohne Alkali erzielt werden kann, denn eine Probe des Phenyl-hydrindons, die drei Monate an der Luft gelegen hatte, war z. T. in die genannte Säure verwandelt worden.

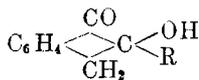
Auch in diesem Fall scheint die Autoxydation des entsprechenden Cumaranon-Derivats weit schneller zu verlaufen, doch sind die Versuche hierüber noch nicht abgeschlossen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Spaltbarkeit des Fünfringes in den Hydrindonen zwar nicht ganz aufgehoben, jedoch gegenüber der leichten Sprengbarkeit in den Cumaranonon sehr verringert ist.

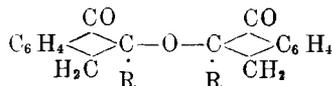
Da die 1-Oxy-cumaranone ihren Fünfring meist noch leichter öffnen als die Stammkörper, wäre es von Interesse gewesen, auch einige Versuche mit Oxy-hydrindonen von Schema I anstellen zu können. Leider sind unsere Bemühungen derartige Körper zu gewinnen, erfolglos geblieben, denn als wir in den entsprechend gebauten Bromderivaten der Hydrindone das Halogen gegen Hydroxyl

¹⁾ Soc. 95, 116 [1909]. ²⁾ B. 25, 2095 [1892].

auszutauschen suchten, trat entweder gar keine Umsetzung ein, oder es entstanden statt der gewünschten Oxyverbindungen deren Äther (II.). Auch bei ähnlichen Versuchen in der Reihe des Cumaranon sind wir gelegentlich dieser leichten Ätherbildung begegnet (näheres s. Versuche).



I.



II.

In den besprochenen Fällen von Autoxydation könnte man ein Anzeichen dafür erblicken, daß die α -Hydrindone unter Umständen auch als Enole reagieren können. Doch ist diese Annahme nicht unbedingt erforderlich, und andere Hinweise auf einen Enol-Charakter dieser Verbindungen haben wir nicht finden können. Denn die Hydrindone lassen sich weder durch Kochen mit Acetylchlorid noch in Pyridinlösung in Acetylverbindungen verwandeln; sie liefern beim Schütteln mit Natronlauge und Dimethylsulfat unter Zusatz von etwas Alkohol keine Äther; sie kuppeln nicht wie die Cumaranone in essigsaurer oder alkalischer Lösung mit Diazoverbindungen. Auch in ihrem Verhalten gegen Brom unterscheiden sie sich von den Cumaranon. Läßt man nämlich Brom in Schwefelkohlenstoff zur Lösung eines Cumaranon im gleichen Mittel tropfen, so wird der größte Teil des Broms rasch aufgenommen, ohne daß Bromwasserstoff frei wird; erst gegen Ende der Reaktion pflegt eine schwache Gasentwicklung einzutreten. Dagegen verschwindet bei der Bromierung eines Hydrindons die Farbe des zutropfenden Broms nur allmählich und es wird von Anfang an Bromwasserstoff gebildet. Man hat daher den Eindruck, daß in diesem Fall der Substitution nicht die Bildung eines Enolbromids vorausgeht, sondern der Wasserstoff unmittelbar durch Brom ersetzt wird. Natürlich kann man trotzdem als Zwischenstufe ein sehr unbeständiges Anlagerungsprodukt annehmen, das sich sofort zersetzt; der charakteristische Unterschied im äußeren Verlauf der Bromierung bei Cumaranon und Hydrindonen bleibt aber bestehen.

Die Keton-Natur der Hydrindone spricht sich auch in ihrem Verhalten bei der Brom-Titration aus, denn es wurden bei den Versuchen regelmäßig nur Spuren von Brom verbraucht, mochten die Körper fest oder geschmolzen oder nach längerem Stehen in Alkohol untersucht werden.

Man hat bekanntlich das Cumaranon, wie das Oxy-thionaphthen, mit dem α -Naphthol verglichen, und tatsächlich besteht dank der Enolisierbarkeit des Cumaranon zwischen beiden Verbindungen

dungen und ihren Abkömmlingen eine Reihe von Ähnlichkeiten. Das α -Hydrindon ist dagegen mit dem α -Naphthol nicht mehr verwandt, da ihm die Enolisierbarkeit fehlt. Es ist ein gewöhnliches aromatisch-aliphatisches Keton, in dem der Fünfring keinen ausgesprochenen Charakter besitzt, wenn man nicht die etwas gesteigerte Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe als solche ansehen will. Doch tritt diese Eigenschaft in dem verwandten Cumaranon erheblich stärker hervor. Als hervorstechendste Eigentümlichkeit der Hydrindone bleibt die unter Ringsprengung verlaufende Autoxydation einzelner ihrer Glieder übrig, die gleichzeitig die bemerkenswerteste Analogie zwischen den Cumaranonem und Hydrindonen bildet.

Versuche.

A. Cumaranone.

Die als Ausgangsmaterialien erforderlichen Cumaranone wurden sämtlich nach bekannten Vorschriften dargestellt und zeigten die angegebenen Eigenschaften. Zu erwähnen ist nur, daß man das 3,5-Dimethyl-cumaranon am besten durch Destillation im Vakuum reinigt. Es siedet unter 30 mm Druck bei 151—153°.

Semicarbazone.

Von den meisten der untersuchten Cumaranone waren die Semicarbazone schon bekannt, doch wurden in einigen Fällen, wo nur Monosemicarbazone erhalten waren, die Versuche wiederholt, um sicher zu sein, daß auch bei größerem Überschuß von Semicarbazid und langer Einwirkungsdauer keine Ringsprengung unter Bildung von Disemicarbazonen stattfindet. In allen Fällen wurden lediglich die früheren Beobachtungen bestätigt.

Bei den neuen Versuchen setzte man die Cumaranone mit der $2\frac{1}{2}$ — $3\frac{1}{2}$ -fach molekularen Menge Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung an und ließ die Gemische, die bereits nach wenigen Minuten reichliche Mengen von Krystallen abzuschneiden begannen, 3—4 Tage bei einer Temperatur von 40—50° stehen. Dann wurden die Reaktionsprodukte abgesaugt und mit Natronlauge verrieben, um etwa entstandenes Disemicarbazon auszuziehen. Jedoch waren in keinem Fall auch nur Spuren davon entstanden.

Die erhaltenen Monosemicarbazone waren in den meisten Mitteln schwer löslich und wurden zur Reinigung mit Alkohol gründlich ausgekocht. Kleine Proben krystallisierte man auch aus siedendem Alkohol um, doch pflegte dies auf den Schmelzpunkt ohne Einfluß zu sein.

Semicarbazon des 4-Methoxy-cumaranons. Feine, weiße, glänzende Nadelchen vom Schmp. 225—226°.

0.1800 g Sbst.: 30.2 ccm N (17°, 744 mm).

$C_{10}H_{11}O_3N_2$. Ber. N 19.0. Gef. N 19.0.

Semicarbazon des 5-Methoxy-cumaranons. Feine, seidenglänzende, schwach gelblich gefärbte Nadelchen. Schmp. 213—215°.

0.1337 g Sbst.: 22.8 ccm N (17°, 743 mm).

$C_{10}H_{11}O_3N_2$. Ber. N 19.0. Gef. N 19.0.

Semicarbazon des 3,5-Dimethyl-cumaranons. Verfilzte, farblose, kleine Nadelchen, die bei 249—251° schmelzen.

0.1103 g Sbst.: 18.7 ccm N (18°, 752 mm). — 0.1124 g Sbst.: 18.9 ccm N (14°, 750 mm).

$C_{11}H_{13}O_2N_2$. Ber. N 19.2. Gef. N 19.3, 19.4.

p-Nitro-phenylhydrazone.

Die zu prüfenden Cumaranone wurden mit der 2 $\frac{1}{2}$ —3-fach molekularen Menge salzsaurem *p* Nitro-phenylhydrazin in wässrig alkoholischer Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Die Umsetzung begann fast augenblicklich; in manchen Fällen schieden sich erst feine voluminöse Nadelchen aus, die bei längerem Kochen in derbere, tiefer gefärbte Krystalle übergingen. Da das 3,5-Dimethyl-cumaranon im Gegensatz zu den anderen Cumaranonem nur ein Monoderivat lieferte, wurde es nochmals mit freiem Nitrophenylhydrazin in alkoholischer Lösung 10 Stunden auf dem Wasserbad gekocht, doch entstand auch bei diesem Versuch ausschließlich das Mono-nitrophenylhydrazon.

Die Reaktionsprodukte, die in den meisten Mitteln sehr schwer löslich oder unlöslich waren, wurden entweder mit viel Alkohol ausgekocht oder aus heißem Eisessig umkrystallisiert.

p,p'-Dinitro-osazon des o-Oxy-phenylglyoxylaldehyds aus Cumaranon. Braunrotes Krystallpulver. Schmilzt bei mäßig raschem Erhitzen unscharf bei etwa 265°.

0.0928 g Sbst.: 16.6 ccm N (24°, 746 mm).

$C_{20}H_{16}O_5N_6$. Ber. N 20.0. Gef. N 19.6.

p,p'-Dinitro-osazon des 2-Oxy-4-methyl-phenylglyoxylaldehyds aus 5-Methyl-cumaranon. Sieht wie die vorhergehende Substanz aus und schmilzt bei etwa 260°.

0.1212 g Sbst.: 20.6 ccm N (18°, 744 mm).

$C_{21}H_{18}O_5N_6$. Ber. N 19.3. Gef. N 19.1.

p,p'-Dinitro-osazon des 2-Oxy-3-methyl-phenylglyoxylaldehyds aus 6-Methyl-cumaranon. Braun-violettes Krystallpulver, das bei etwa 270° schmilzt.

0.1112 g Sbst.: 18.9 ccm N (20°, 744 mm).

$C_{21}H_{18}O_5N_6$. Ber. N 19.3. Gef. N 18.9.

p,p'-Dinitro-osazon des 2-Oxy-4-methoxy-phenylglyoxyaldehyds aus 5-Methoxy-cumaranon. Gleichfalls braun-violettes Krystallpulver, das nach dem Auskochen mit Alkohol den Schmp. 264° besaß. Eine Probe, die aus Eisessig umkrystallisiert worden war, schmolz, langsam erhitzt, bei 256°.

0.1092 g Sbst.: 17.5 ccm N (14°, 746 mm). — 0.0911 g Sbst.: 14.8 ccm N (14°, 741 mm).

$C_{21}H_{18}O_6N_6$. Ber. N 18.7. Gef. N 18.5, 18.5.

p,p'-Dinitro-osazon des 2-Oxy-5-methoxy-phenylglyoxyaldehyds aus 4-Methoxy-cumaranon. Rotbraunes Krystallpulver aus Eisessig. Schmp. 264°.

0.1368 g Sbst.: 22.3 ccm N (17°, 740 mm).

$C_{21}H_{18}O_6N_6$. Ber. N 18.7. Gef. N 18.3.

p-Nitro-phenylhydrazon des 3,5-Dimethyl-cumaranons. Rote Nadelchen aus Eisessig. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Benzin. Schmp. 233°.

0.1235 g Sbst.: 0.2944 g CO₂, 0.0600 g H₂O. — 0.1195 g Sbst.: 14.6 ccm N (16°, 751 mm). — 0.1413 g Sbst.: 17.6 ccm N (14°, 752 mm).

$C_{16}H_{15}O_3N_3$. Ber. C 64.6, H 5.1, N 14.1.

Gef. » 65.0, » 5.4, » 14.0, 14.4.

Verschiedene Verbindungen.

Acetylverbindung des 2 Oxy-5 methoxy-cumaranons. Zu einer Lösung von 2 Molgew. 5-Methoxy-cumaranon in 3 Molgew. trockenem Pyridin ließ man unter guter Kühlung 2 Molgew. Acetylchlorid tropfen. Der ausgeschiedene Krystallbrei blieb über Nacht stehen; dann verrieb man ihn mit Äther, filtrierte das salzsaure Pyridin ab und dunstete das Filtrat ein. Der krystallinische Rückstand ließ sich sowohl aus Methylalkohol wie aus Petroläther gut umkrystallisieren.

Feine, weiße Nadelchen vom Schmp. 74—76°.

0.2296 g Sbst.: 0.5392 g CO₂, 0.0995 g H₂O.

$C_{11}H_{10}O_4$. Ber. C 64.1, H 4.9.

Gef. » 64.0, » 4.8.

Bei einem Versuch, den gleichen Körper durch Erwärmen des Cumaranons mit Acetylchlorid darzustellen, entstand eine zähe Masse, die unter Wasser allmählich hart wurde. Das Produkt wurde nicht näher untersucht.

In ätherischer Lösung in Gegenwart von Pottasche trat keine Umsetzung zwischen dem Cumaranon und Acetylchlorid ein.

Acetylverbindung des 3,5-Dimethyl-2 oxy-cumaranons. 5 g Dimethyl-cumaranon und 8 g Acetylchlorid kochte man $\frac{1}{2}$ Stunde unter Rückfluß und krystallisierte die nach dem Abdestillieren des Chlorids hinterbliebenen Krystalle aus Methylalkohol um.

Flache, farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 65—66°.

20.640 mg Sbst.: 53.300 mg CO₂, 10.790 mg H₂O. — 0.1547 g Sbst.: 0.3986 g CO₂, 0.0800 g H₂O.

$C_{12}H_{12}O_3$. Ber. C 70.6, H 5.9.
Gef. » 70.4, 70.3, » 5.9, 5.8.

Als man die Verbindung nach der Pyridin-Methode darzustellen suchte, erhielt man das Cumaranon unverändert zurück.

1-Brom-3.5-dimethyl-cumaranon. Man ließ zu einer Auflösung des Cumaranons in Schwefelkohlenstoff die gleiche Gewichtsmenge Brom im selben Mittel zutropfen. Nach kurzem Zögern setzte die Reaktion ein und verlief glatt bis zur Aufnahme der theoretisch berechneten Menge Brom. Die Abspaltung von Bromwasserstoff, die schon während des Versuchs begann, wurde durch vorsichtiges Eindunsten der Flüssigkeit zu Ende gebracht. Den Rückstand krystallisierte man aus Petroläther um.

Feine, gelbliche Nadelchen, die bei 103° erweichen und bei 105° geschmolzen sind.

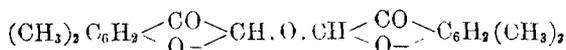
0.1140 g Stbst.: 0.0898 g Ag Br.

$C_{10}H_8O_2$ Br. Ber. Br 33.5. Gef. Br 33.2.

Äther des 3.5-Dimethyl-2-oxy-cumarans. Um das Brom in dem eben beschriebenen Körper gegen Hydroxyl auszutauschen, fügte man, wie bei ähnlichen Versuchen¹⁾, zu einer Lösung des Bromids in siedendem wasserhaltigen Aceton so lange Soda, bis die alkalische Reaktion bestehen blieb. Es schied sich dabei eine gelbe Substanz aus, die in den meisten Mitteln unlöslich war, jedoch aus heißem Eisessig umkrystallisiert werden konnte und dann feine, weiße Nadeln vom Schmp. $210-212^{\circ}$ bildete.

Auch wenn der Versuch in der Kälte durchgeführt werden sollte entstand derselbe Körper.

Der Analyse zufolge hat das erwartete Oxy-dimethyl-cumaranon sofort Wasser abgespalten und ist in den Äther



übergegangen.

0.1082 g Stbst.: 0.2811 g CO_2 , 0.0508 g H_2O .

$C_{20}H_{18}O_5$. Ber. C 71.0, H 5.4.

Gef. » 70.9, » 5.3.

Brom-Titrationen.

Alle Titrationen mit Brom wurden möglichst rasch in der von K. H. Meyer empfohlenen Weise ausgeführt, bei der zum Schluß das ausgeschiedene Jod durch Zusatz von Natriumthiosulfat bis zur Entfärbung titriert wird. Als Lösungsmittel diente in der Regel ab-

¹⁾ Vergl. z. B. B. 47, 3316 [1914].

soluter Alkohol, der auf etwa -10° abgekühlt war; Lösungen in anderen Mitteln wurden nach der Vorschrift von K. H. Meyer vor der Bestimmung mit viel stark gekühltem Alkohol verdünnt.

4-Methyl-cumaranon. Als die Substanz in geschmolzenem Zustand oder nach 24-stündigem Stehen ihrer alkoholischen Lösung untersucht wurde, waren nur 2—3 Tropfen n_{10} -Thiosulfat zur Beseitigung der schwach gelblichen Färbung erforderlich; es hatte also keine Enolisierung stattgefunden.

5-Methoxy-cumaranon. Wurde als fester Körper untersucht: es wurde kein Thiosulfat verbraucht.

3.5-Dimethyl-cumaranon. Verhielt sich wie das Methoxy-Derivat.

1.4 Dimethyl cumaranon.

0.3107 g Substanz, die $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad in geschmolzenem Zustand erhalten waren, verbrauchten 0.5 ccm n_{10} -Thiosulfat. Daraus berechnet sich ein Gehalt von 1.3 % Enol. Im festen Zustand verbrauchten etwa gleiche Mengen des Cumaranons 0.1—0.3 ccm. Beim Schmelzen könnte mithin eine geringfügige Enolisierung eingetreten sein, doch ist dies nicht sicher.

4-Methyl-1-aceto-2-oxy cumaron¹⁾.

0.3580 g der Modifikation vom Schmp. $87-89^{\circ}$ wurden in absolutem Alkohol gelöst. Verbraucht: 39.2 ccm n_{10} -Thiosulfat, entsprechend 104.0 % Enol.

0.3290 g derselben Modifikation wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und nach einigem Stehen mit gekühltem Alkohol versetzt. Verbraucht: 26.4 ccm n_{10} -Thiosulfat, entsprechend 101.2 % Enol.

0.3168 g der Modifikation vom Schmp. $103-104^{\circ}$ in absolutem Alkohol. Verbraucht: 34.4 ccm Thiosulfat, entsprechend 103.2 % Enol.

Beide Formen sind mithin Enole.

4-Methyl-1 benzo-2 oxy-cumaron²⁾.

0.1928 g der nadelförmigen Modifikation in absolutem Alkohol. Verbraucht: 15.8 ccm n_{10} -Thiosulfat, entsprechend 103.3 % Enol.

0.3860 g der würfelförmigen Modifikation in absolutem Alkohol. Verbraucht: 30.5 ccm n_{10} -Thiosulfat, entsprechend 99.6 % Enol.

Auch diese beiden Substanzen sind demnach Enole.

¹⁾ B. 45, 984 [1912].

²⁾ B. 43, 2198 [1910].

2-Oxy-cumarilsäure-äthylester.

0.4966 g feste Substanz wurden in absolutem Alkohol gelöst und sofort titriert. Verbrauch: 48.65 ccm $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat, entsprechend 100.9 % Enol.

Bei den folgenden beiden Versuchen war der Ester $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade gewesen. Die Schmelzen wurden in gekühltem Alkohol sofort titriert.

0.3345 g Sbst.: 27.8 ccm $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat = 85.6 % Enol

0.4157 » » : 34.9 » » » = 86.5 » » .

Bei den letzten drei Versuchen wurden Lösungen des Esters in gewöhnlichem Alkohol, die 2 Tage gestanden hatten, titriert.

0.3275 g Sbst.: 24.3 ccm $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat = 76.4 % Enol.

0.3560 » » : 27.3 » » » = 79.0 » » .

0.2961 » » : 21.1 » » » = 73.4 » » .

Die Beobachtungen sprechen dafür, daß der Ester in festem Zustand ein reines Enol ist, aber in der Schmelze sowie in alkoholischer Lösung in ein Keto-Enol-Gemisch übergeht.

B. Hydrindone.

Hydrindon-1.

Das Keton bleibt unverändert, wenn man es mit Acetylchlorid oder Essigsäure-anhydrid kocht, desgleichen beim Schütteln mit Natronlauge und Dimethylsulfat.

Semicarbazon. Auch bei langer Behandlung des Ketons mit überschüssigem Semicarbazid (2 Molgew.) bildet sich nur das bereits bekannte¹⁾ normale Semicarbazon, das nach unseren Beobachtungen bei 233° unter vorhergehender Bräunung schmilzt.

p-Nitro-phenylhydrazon. Bringt man heiße Lösungen von α -Hydrindon (1 Molgew.) und salzsaurem *p*-Nitro-phenylhydrazin in wäßrigem Alkohol zusammen, so scheidet sich sofort das Kondensationsprodukt aus. Längeres Kochen ändert nichts an der Reaktion

Orangefarbiges krystallinisches Pulver aus Eisessig; braunrote, glänzende Krystallblättchen aus Xylol. Schwer löslich in den meisten Mitteln. Schmp. 234–235°.

0.1357 g Sbst.: 0.3345 g CO₂, 0.0578 g H₂O.

C₁₅H₁₃O₂N₃. Ber. C 67.4, H 4.9.

Gef. » 67.2, » 4.8.

2-Methyl-hydrindon-1.

Da die Methylierung des Hydrindons mit Natriumamid und Jodmethyl nach Haller und Bauer²⁾ uns kein ganz einheitliches Prä-

¹⁾ Revis und Kipping, Soc. 71, 241 [1897]. ²⁾ C. r. 150, 1475 [1910].

parat lieferte, stellten wir die Verbindung aus α -Methyl-hydrozimtsäurechlorid und Aluminiumchlorid dar. Das Keton siedete, wie angegeben¹⁾, unter 18 mm Druck bei 125°.

Acetylchlorid wirkt weder beim Kochen noch in Pyridin auf den Körper ein.

0.4810 g Sbst. wurden in gekühltem absoluten Alkohol sofort mit Brom titriert. Verbraucht wurden 4 Tropfen $\frac{n}{10}$ Thiosulfat.

0.3233 g Substanz blieben 48 Stunden in gewöhnlichem Alkohol stehen und wurden dann titriert. Verbraucht: 0.3 ccm $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat, entsprechend 0.7 % Enol.

Ob tatsächlich diese geringe Menge von Enol entstanden war, mag dahingestellt bleiben.

Semicarbazon. Ein Gemisch von Methylhydrindon (1 Molgew.) und Semicarbazid (2 Molgew.) in wäßrigem Alkohol begann nach 2—3 Stunden Krystalle abzuscheiden und wurde 6 Tage bei 50—60° stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt erwies sich als reines Monosemicarbazon.

Weißes Krystallpulver aus Alkohol. Schmilzt bei 200° unter vorübergehendem Erweichen. Leicht löslich in Eisessig, mäßig in Alkohol, schwer in den meisten anderen Mitteln.

0.1046 g Sbst.: 18.9 ccm N (16°, 752 mm).

$C_{11}H_{13}ON_3$. Ber. N 20.7. Gef. N 20.7.

p-Nitro-phenylhydrazon. Wurde durch 1-stündiges Kochen des Ketons mit der 2-fach molekularen Menge salzsauren *p*-Nitro-phenylhydrazins in wäßrigem Alkohol gewonnen. Das Rohprodukt bildete braunrote, mikroskopische Kryställchen und ließ sich gut aus Eisessig umkrystallisieren. Schmp. 167—168°.

0.1968 g Sbst.: 26.0 ccm N (16°, 750 mm).

$C_{16}H_{15}O_2N_3$. Ber. N 15.0. Gef. N 15.0.

2 Phenylhydrindon-1.

Diese Substanz haben v. Miller und Rohde²⁾ durch Eintragen der α -Phenyl-hydrozimtsäure in heiße konzentrierte Schwefelsäure gewonnen. Das Verfahren liefert jedoch, wie auch aus den Angaben jener Chemiker hervorgeht, schlechte Ausbeuten. Mit besserem Erfolg läßt sich das Keton aus dem Chlorid jener Säure bereiten, doch sind dabei gewisse Bedingungen einzuhalten.

Zur Umwandlung der Säure in ihr Chlorid übergießt man sie mit dem doppelten Gewicht Thionylchlorid. Ist dieses rein, so findet alsbald eine lebhaft Gasentwicklung statt, die Masse gerät ins Sieden

¹⁾ A. 415, 161 [1918].

²⁾ B. 25, 2095 [1892].

und ohne äußere Wärmezufuhr ist die Umsetzung nach kurzer Zeit — bei Verarbeitung von 15 g Säure nach etwa $\frac{3}{4}$ Stunden — vollendet. Man destilliert darauf das überschüssige Thionylchlorid in einem Strom trockner Luft unter vermindertem Druck ab und fraktioniert den Rückstand im Vakuum. So erhält man etwa 60% der Theorie an reinem Chlorid, das unter 14 mm Druck bei 177° siedet.

Technisches Thionylchlorid wirkt weit schwächer auf die Phenyl-hydrozimtsäure ein, so daß man das Gemisch etwa $\frac{1}{2}$ Stunde gelinde erwärmen muß, um den Prozeß durchzuführen. Außerdem bildet sich dabei regelmäßig als Nebenprodukt das Anhydrid der α -Phenyl-hydrozimtsäure. Vergleichende Versuche lehrten, daß diese Substanz besonders reichlich auftritt, wenn das Thionylchlorid durch Phosphoroxychlorid verunreinigt ist, oder wenn man mit der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches beginnt, bevor die Einwirkung des Thionylchlorids beendet ist. Denn dann kann sich das entstandene Säurechlorid mit noch vorhandener Säure zum Anhydrid umsetzen, wie es auch für einfachere Säuren beobachtet worden ist¹⁾.

Das Anhydrid krystallisiert aus Alkohol oder Petroläther in feinen, weißen Nadeln, schmilzt bei 97—98° und siedet unzersetzt bei 240° unter 16 mm Druck.

0.1644 g Sbst.: 0.5028 g CO₂, 0.0873 g H₂O. — 0.1672 g Sbst.: 0.5085 g CO₂, 0.0872 g H₂O.

C₃₀H₂₆O₃. Ber. C 82.9, H 6.0.

Gef. » 83.4, 82.9, » 5.9, 5.8.

Zur Umwandlung des Phenyl-hydrozimtsäurechlorids in das 2-Phenylhydrindon fügt man zu einer Lösung von 10 g Chlorid in 25 g Schwefelkohlenstoff unter Wasserkühlung 2.5 g Aluminiumchlorid. Die Entwicklung von Chlorwasserstoff setzt sofort ein und ist nach 5—10 Minuten beendet. Man zersetzt mit Eis und verdunstet die Schwefelkohlenstoff-Schicht. Die hinterbleibenden derben Krystalle kann man je nach ihrem Reinheitsgrad sofort aus Alkohol umkrystallisieren oder zuvor durch einmalige Destillation im Vakuum reinigen.

Der Körper schmilzt in Übereinstimmung mit den Angaben von v. Miller und Rohde bei 77—78° und ist identisch mit der Substanz, die man durch Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf α -Phenyl-hydrozimtsäure gewinnt.

Autoxydation. Eine Probe des Ketons, die in dünner Schicht auf einem Uhrglas 3 Monate an der Luft gelegen hatte, war in eine zähe Masse verwandelt. Man nahm sie in Äther auf und schüttelte die Lösung mehrfach mit Soda durch. Beim Ansäuern mit Salzsäure fiel

¹⁾ Vergl. z. B. Linnemann, A. 161, 179 [1872]; Kanonnikoff und Saytzeff, A. 185, 192 [1877].

eine Substanz aus, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 163° schmolz und sich als β -Desoxybenzoin-*o*-carbonsäure erwies.

Zum Vergleich stellten wir die Verbindung auch nach der Vorschrift von v. Miller und Rohde durch Schütteln einer ätherischen Lösung des Phenyl-hydrindons mit Natronlauge dar. Das von jenen Autoren daneben erhaltene 2-Oxy-2-phenyl-hydrindon konnten wir bei unserem Versuch nicht nachweisen.

Die Säure schmilzt nicht ganz scharf, sondern erweicht zuvor etwas; man findet daher den Schmelzpunkt je nach der Art des Erhitzens verschieden hoch. v. Miller und Rohde geben 169—170° an, Gabriel¹⁾ 162—163°.

Semicarbazon. Die in üblicher Weise dargestellte Verbindung wurde erst aus verdünnter Essigsäure, dann aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Wasserhelle, derbe Krystalle vom Schmp. 211—212°.

0.1208 g Sbst.: 16.4 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{16}H_{15}ON_3$. Ber. N 15.9. Gef. N 15.5.

p-Nitro-phenylhydrazon. Wurde 2-Phenyl-hydrindon (1 Molgew.) in wäßrig-alkoholischer Lösung mit salzsaurem *p*-Nitro-phenylhydrazin (2 Molgew.) 1 Stunde gekocht, so schied sich beim Erkalten in der Regel ein rotes Krystallpulver aus, dem jedoch öfters gelbe Blättchen beigemischt waren; einmal entstand nur die gelbe Modifikation. Die Bedingungen, unter denen diese Form sich bildet, stehen nicht fest, doch scheint, daß sie sich in größerer Verdünnung leichter bildet.

Die rote Substanz läßt sich aus Eisessig umkrystallisieren, die gelbe aus wäßrigem Aceton; beide schmelzen für sich und gemischt bei 174°. Krystallisiert man die gelbe Form aus Eisessig um, so entsteht immer die rote Modifikation; umgekehrt fällt meist aus einer Lösung der roten in Aceton die gelbe Form aus.

Beide Substanzen besitzen die gleiche Zusammensetzung.

Rote Form: 0.1437 g Sbst.: 0.3858 g CO₂, 0.0609 g H₂O. — 0.0926 g Sbst.: 10.2 ccm N (18°, 753 mm).

Gelbe Form: 0.1595 g Sbst.: 0.4292 g CO₂, 0.0727 g H₂O. — 0.0733 g Sbst.: 7.7 ccm N (13°, 756 mm).

$C_{21}H_{19}O_2N_3$ (Hydrat). Ber. C 69.8, H 5.3, N 11.6.

$C_{21}H_{17}O_2N_3$. » » 73.4, » 5.0, » 12.2.

Gef. » 73.2, 73.4, » 4.7, 5.1, » 12.5, 12.3.

2-Brom-Derivat. Wurde aus 1 g Phenyl-hydrindon und 0.8 g Brom in der gleichen Weise wie das Brom-methyl-hydrindon gewonnen. Das Rohprodukt krystallisierte man aus Methylalkohol um.

¹⁾ B. 18, 2446 [1885].

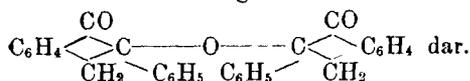
Winzige, weiße Nadelchen vom Schmp. 111°. Die Substanz färbt sich an der Luft bald bräunlich.

0.1292 g Sbst.: 0.0836 g AgBr.

$C_{15}H_{11}OBr$. Ber. Br 27.9. Gef. Br 27.5.

Äther des 2-Oxy 2-phenyl-hydrindons. Versetzte man eine heiße Lösung des Bromderivats in wäßrigem Aceton allmählich mit überschüssiger Soda, so fiel ein weißes Krystallpulver aus, das in allen gebräuchlichen Mitteln schwer löslich war und daher nur durch Auskochen mit Alkohol gereinigt wurde. Einen zweiten Versuch brach man vor beendigter Umsetzung ab, doch konnte neben unverändertem Bromid nur der gleiche Körper, nicht das gewünschte Oxyderivat gefaßt werden.

Die Verbindung schmilzt bei 240° und stellt den Äther



0.1551 g Sbst.: 0.4749 g CO_2 , 0.0678 g H_2O .

$C_{20}H_{22}O_3$. Ber. C 83.7, H 5.2.

Gef. > 83.5, • 4.9.

3-Phenylhydrindon 1.

Um dieses Keton aus der zugehörigen Säure, der β, β -Diphenylpropionsäure, zu gewinnen, kann man, wie bei den Isomeren, entweder die Säure mit konzentrierter Schwefelsäure behandeln oder den Weg über das Chlorid einschlagen. Auch in diesem Fall liefert das zweite Verfahren bessere Ausbeuten.

Dieses Phenylhydrindon hat den gleichen Schmp. 77—78° wie sein Isomeres, ein Gemisch beider schmilzt aber bereits gegen 50°¹⁾.

¹⁾ Wohl infolge des gleichen Schmelzpunktes der beiden Verbindungen haben sich in die chemische Sammel-literatur einige Irrtümer über sie eingeschlichen. So sind in Beilsteins Handbuch (Bd. 3, 248) die aus der α - und aus der β -Phenyl-hydrozimsäure erhaltenen Phenylhydrindone als identisch behandelt worden, ebenso ihre Phenylhydrazone (Bd. 4, 778). Dieselben Versehen finden sich auch in M. M. Richters Lexikon (S. 2904 und 4004). In Wirklichkeit identisch sind die Produkte, die von Liebermann und Hartmann (B. 25, 2124 [1892]) durch Kondensation von Zimtsäure mit Benzol in Gegenwart von Schwefelsäure und von Kohler (Am. 31, 649 [1904]; 44, 64 [1910]) einmal aus dem Chlorid der β, β -Diphenylpropionsäure und zweitens aus Zimtsäurechlorid und Benzol durch Aluminiumchlorid erhalten wurden. Sie stellen das 3-Phenylhydrindon dar, während das isomere 2-Derivat die Verbindung ist, die v. Miller und Rohde (B. 25, 2095 [1892]) aus α -Phenylhydrozimsäure und Schwefelsäure gewannen.

Semicarbazon. Der Körper bildete sich sofort; trotzdem wurde, wie immer, das Gemisch längere Zeit erhitzt.

Kleine, weiße Kryställchen, die nach dem Auskochen mit Alkohol bei 223—225° schmolzen, jedoch bereits von 218° an braun wurden und erweichten. Im allgemeinen schwer löslich.

0.1625 g Sbst.: 22.2 ccm N (12.5°, 750 mm).

C₁₆H₁₅ON₂. Ber. N 15.9. Gef. N 15.9.

β-Nitro-phenylhydrazon. Wurde in der üblichen Weise dargestellt und aus Eisessig umkrystallisiert.

Ziegelrote Kryställchen vom Schmp. 220—221°. Schwer löslich.

0.1662 g Sbst.: 17.9 ccm N (17.5°, 754 mm).

C₂₁H₁₇O₂N₃. Ber. N 12.3. Gef. N 12.3.

2-Methyl 6 methoxy-hydrindon-1.

Durch Kondensation von Anisaldehyd, α-Brom-propionsäure-äthylester und Zink in Benzol wurde zunächst nach Wallach¹⁾ der α-Oxy-α-anisyl-propionsäure-äthylester, CH₃O.C₆H₄.CH(OH).CH(CH₃).CO₂C₂H₅, gewonnen. Aus dem öligen, einmal im Vakuum destillierten Produkt schieden sich beim Stehen weiße Krystalle ab, die abgepreßt und aus Petroläther umkrystallisiert wurden. Sie stellten jenen Ester in reiner Form dar, und schmolzen bei 75—76°.

20.575 mg Sbst.: 49.080 mg CO₂, 14.705 mg H₂O.

C₁₃H₁₈O₄. Ber. C 65.5, H 7.6.

Gef. » 65.1, » 8.0.

Die Hauptmenge verwandelte man durch Erwärmen mit Phosphoroxchlorid in den α-Methyl-p-methoxy-zimtsäure-äthylester.

Sdp.₁₅ = 176—177° — d₄^{15.6} = 1.0894. — d₄²⁰ = 1.085. — n_D^α = 1.56213, n_D^β = 1.57009, n_β = 1.59339 bei 15.6°. — n_D²⁰ = 1.5681.

	M _α	M _D	M _β —M _α
Ber. für C ₁₃ H ₁₆ O ₂ (O ¹⁶) ₄	61.06	61.46	1.32
Gef.	65.54	66.30	2.97
EM	+ 4.48	+ 4.84	+ 1.65
EΣ	+ 2.04	+ 2.20	+ 125 ⁰ / ₁₀

Zum Vergleich mögen die EΣ-Werte der folgenden drei Zimtsäureester²⁾ dienen:

	EΣ _α	EΣ _D	EΣ _β —Σ _α
Zimtsäure-äthylester	+ 1.94	+ 2.09	+ 93 ⁰ / ₁₀
α-Methyl-zimtsäure-äthylester	+ 1.60	+ 1.72	+ 72 ⁰ / ₁₀
p-Methoxy-zimtsäure-äthylester	+ 2.63	+ 2.83	+ 156 ⁰ / ₁₀
α-Methyl o methoxy zimtsäure-äthylester	+ 1.52	+ 1.64	+ 98 ⁰ / ₁₀

¹⁾ A. 357, 76 [1907].

²⁾ A. 413, 255, 257 [1916].

Man sieht, daß das Methoxyß in *para*-Stellung eine weit kräftigere exaltierende Wirkung ausübt als in *ortho*-Stellung, denn trotz des »störenden« Methyls am α -Kohlenstoffatom sind die Exaltationen der Refraktion so groß, wie die des unsubstituierten Zimtsäureesters, und die der Dispersion sogar noch größer. Andererseits tritt die störende Wirkung des α -ständigen Methyls im Vergleich mit dem *p*-Methoxy-zimtsäureester hervor. Das optische Verhalten des Esters entspricht also vollkommen den bekannten Gesetzmäßigkeiten.

Die durch Verseifung des Esters mit Lauge gewonnene freie Säure wurde mit Natriumamalgam zur α -Methyl-*p*-methoxyhydrozimtsäure reduziert. Diese Verbindung bildet kleine, flache, weiße Nadeln und Prismen, ist im allgemeinen leicht löslich, schmilzt bei 40° und siedet unter Atmosphärendruck bei 308°.

0.1510 g Sbst.: 0.3761 g CO₂, 0.0979 g H₂O.

C₁₁H₁₄O₃. Ber. C 68.0, H 7.3.

Gef. » 67.9, » 7.3.

Das Chlorid der Säure stellte man mit Thionylchlorid in derselben Weise her wie das Chlorid der α -Phenylhydrozimtsäure. Die Ausbeute war gut.

Farbloses Öl, das bei 167° unter 23 mm Druck siedet.

0.1462 g Sbst.: 0.0997 g AgCl.

C₁₁H₁₃O₂Cl. Ber. Cl 16.7. Gef. Cl 16.9.

Auch die Umwandlung des Chlorids in das 2-Methyl-6-methoxyhydrindon führte man in der gleichen Weise durch, wie oben für die Darstellung des 2-Phenyl-Derivates angegeben ist.

Die Verbindung ist ein farbloses Öl, das auch beim Abkühlen nicht erstarrt. Sdp.₁₀ = 148°.

0.2073 g Sbst.: 0.5679 g CO₂, 0.1215 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₂. Ber. C 75.0, H 6.9.

Gef. » 74.7, » 6.6.

$d_4^{16.9} = 1.1188$. — $d_4^{20} = 1.116$. — $n_D = 1.55310$, $n_D = 1.55884$, $n_D = 1.57529$ bei 16.9°. — $n_D^{20} = 1.5574$.

	M _α	M _D	M _β -M _α
Ber. für C ₁₁ H ₁₂ O ₂ (176.10)	48.54	48.85	1.05
Gef.	50.38	50.81	1.66
EM	+ 1.84	+ 1.96	+ 0.63
EΣ	+ 1.05	+ 1.11	+ 61%

Diese spektrochemischen Konstanten stehen im Einklang mit den Beobachtungen an anderen Hydrindonen.¹⁾

¹⁾ Vgl. A. 415, 119 ff. [1918] und die nachstehende Mitteilung.

Semicarbazon. Die Abscheidung der Substanz begann nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde. Das weisse Krystallpulver wurde aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Schmp. 215—216°.

0.1228 g Sbst.: 19.5 ccm N (15°, 742 mm).

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

p-Nitro-phenylhydrazon. Das Hydrindon wurde mit 2 Molgew. salzsaurem *p*-Nitro-phenylhydrazin längere Zeit in wäßrig-alkoholischer Lösung gekocht. Beim Erkalten schied sich das Reaktionsprodukt in gelben Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Schmp. 163—164°.

0.1432 g Sbst.: 16.3 ccm N (14°, 760 mm).

$C_{17}H_{17}O_2N_3$. Ber. N 13.5. Gef. N 13.3.

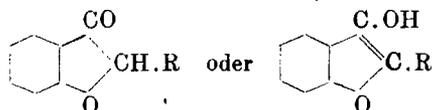
Marburg, Chemisches Institut.

14. K. v. Auwers: Spektrochemie der Cumaranone und verwandter bicyclischer Ketone.

(Eingegangen am 21. September 1918.)

In den beiden voranstehenden Mitteilungen ist gezeigt worden, daß die Cumaranone sich gegen chemische Agenzien wie desmotrope Körper verhalten, im festen Zustand aber nach den Ergebnissen der Brom-Titration als reine Ketone anzusehen sind. Auch im Schmelzfluß bewahren sie die Ketonform, wenn auch eine geringfügige Enolisierung nicht ganz ausgeschlossen ist.

Zu der gleichen Auffassung führt die spektrochemische Untersuchung dieser Verbindungen. Aus den optischen Daten eines beliebigen Cumaranons allein kann man allerdings nicht ohne weiteres entnehmen, ob es nach dem Schema:



gebaut ist, denn die Molrefraktionen und -dispersionen beider Symbole können nicht gleich der Summe ihrer Atomrefraktionen und