

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.

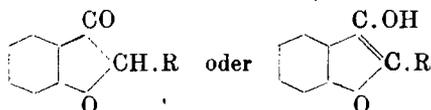
Marburg, Chemisches Institut.

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.

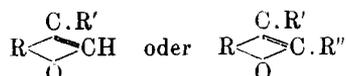
Zu der gleichen Auffassung führt die spektrochemische Untersuchung dieser Verbindungen. Aus den optischen Daten eines beliebigen Cumaranons allein kann man allerdings nicht ohne weiteres entnehmen, ob es nach dem Schema:



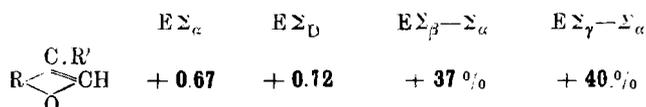
gebaut ist, denn die Molrefraktionen und -dispersionen beider Symbole können nicht gleich der Summe ihrer Atomrefraktionen und

Doppelbindungsinkremente sein, sondern müssen infolge von Konjugationen und sonstigen Einflüssen Exaltationen aufweisen. Deren Höhe läßt sich aber bei derartigen komplizierten aromatischen Substanzen nicht genau voraus berechnen; man ist daher auf den Vergleich mit Körpern, die sicher dem einen oder dem anderen Typus entsprechen, angewiesen.

Als Enole würden die Cumarone, je nachdem sie im sauerstoffhaltigen Ring substituiert sind oder nicht, Cumarone von der Form

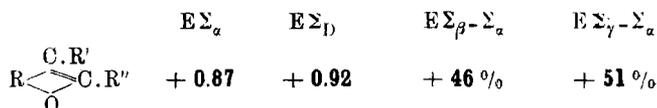


darstellen. Die spektrochemischen Konstanten der ersten Art von Verbindungen sind bereits früher¹⁾ bestimmt worden, und es hatten sich im Mittel folgende Werte der spezifischen Exaltationen ergeben:



Ob R' ein Alkyl oder ein Alkoxy ist, macht dabei keinen Unterschied; es ist daher anzunehmen, daß auch Substanzen, bei denen R' ein Hydroxyl ist, ähnliche Exaltationen besitzen.

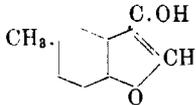
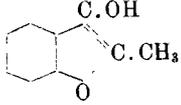
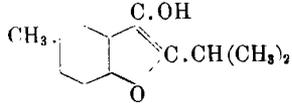
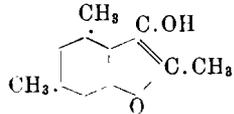
Cumarone mit zwei Substituenten im Furanring sind erst neuerdings optisch untersucht worden. Die Einzelheiten sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden; hier genügt es, die $E\Sigma$ -Werte mitzuteilen, die sich im Mittel aus diesen Beobachtungen ableiten.



Auch hier ist es im wesentlichen gleichgültig, ob R' ein Alkyl oder eine sauerstoffhaltige Gruppe ist.

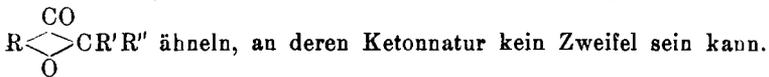
Berechnet man nun die Bestimmungen, die an einigen Cumaronen ausgeführt wurden, unter der Annahme, daß diese Körper Oxy-cumarone sind, so erhält man folgende Werte für die Exaltationen der spezifischen Reaktion und Dispersion:

¹⁾ A. 408, 261 [1915].

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
	+ 0.76	+ 0.86	+ 76 %	—
	+ 0.63	+ 0.72	+ 65 »	+ 78 %
	+ 0.68	+ 0.76	+ 69 »	+ 84 »
	+ 0.88	+ 0.98	+ 71 »	+ 84 »
Mittel	+ 0.74	+ 0.83	+ 70 %	+ 82 %

Vergleicht man die Mittelwerte mit den oben gegebenen Zahlenreihen, so sieht man, daß die fraglichen Verbindungen ihrem Brechungsvermögen nach Oxy-cumarone sein könnten, daß dem aber das viel zu hohe Zerstreungsvermögen widerspricht.

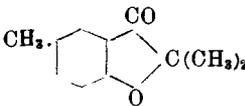
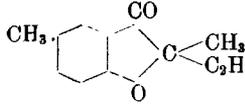
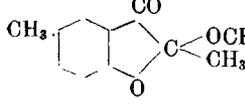
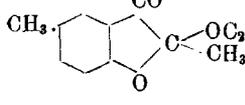
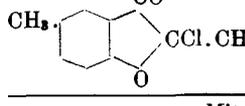
Sind die Coumaranone ihrem Namen entsprechend Ketone, so müssen sie spektrochemisch den Körpern von der allgemeinen Formel



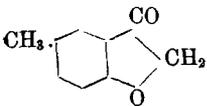
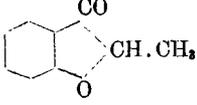
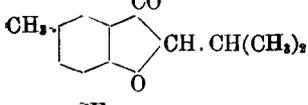
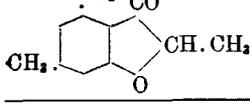
Einige derartige Verbindungen sind bereits früher¹⁾ beschrieben worden, andere finden sich in der ersten der beiden voranstehenden Mitteilungen. Im Folgenden sind die $E\Sigma$ -Werte dieser Substanzen zusammengestellt; wo mehrere — stets gut übereinstimmende — Beobachtungsreihen vorliegen, sind die Mittelwerte eingesetzt worden.

Wieder sieht man, daß die Natur der Substituenten ohne Belang ist, denn alle Einzelzahlen weichen nur wenig vom Mittel ab.

¹⁾ B. 47, 3313, 3317, 3318 [1914].

	$E \Sigma_{\alpha}$	$E \Sigma_{\beta}$	$E \Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha}$	$E \Sigma_{\gamma} - \Sigma_{\alpha}$
	+ 1.43	+ 1.52	+ 88 %	+ 104 %
	+ 1.32	+ 1.41	+ 84 »	+ 101 »
	+ 1.29	+ 1.40	+ 96 »	+ 112 »
	+ 1.26	+ 1.36	+ 90 »	+ 110 »
	+ 1.27	+ 1.38	+ 85 »	+ 99 »
Mittel	+ 1.31	+ 1.41	+ 89 %	+ 105 %

. Zum Vergleich folgen hier die Werte, die man für die spezifischen Exaltationen der oben aufgeführten fraglichen Cumarone erhält, wenn man die Berechnungen auf die Ketonformeln dieser Substanzen bezieht.

	$E \Sigma_{\alpha}$	$E \Sigma_{\beta}$	$E \Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha}$	$E \Sigma_{\gamma} - \Sigma_{\alpha}$
	+ 1.45	+ 1.57	+ 93 %	—
	+ 1.32	+ 1.43	+ 82 »	+ 94 %
	+ 1.21	+ 1.31	+ 83 »	+ 98 »
	+ 1.48	+ 1.58	+ 86 »	+ 100 »
Mittel	+ 1.37	+ 1.48	+ 86 %	+ 97 %

Diese Mittelwerte stimmen vortrefflich mit den für die unzweifelhaften Cumaranon-Derivate berechneten überein, und damit ist auch auf optischem Wege bewiesen, daß alle bisher untersuchten Cumaranone Ketone sind. Natürlich gilt, wie immer, die Einschränkung, daß die vollkommene Einheitlichkeit der untersuchten Schmelzen aus den spektrochemischen Werten nicht gefolgert werden darf, die Möglichkeit einer geringen Enolisierung vielmehr besteht.

In ähnlicher Weise läßt sich spektrochemisch zeigen, daß umgekehrt der sogenannte Cumaranon-carbonsäureester in Wahrheit das zugehörige Enol, d. h. der 2-Oxy-cumarilsäureester, ist, wie es bereits früher aus seinem chemischen Verhalten geschlossen wurde¹⁾.

Wäre der Ester ein Keton, so sollte er ähnliche Exaltationen aufweisen, wie die oben besprochenen Cumaranone, denn der Eintritt der Gruppe $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ kann den optischen Grundcharakter nicht wesentlich verändern. Bewiesen wird dies überdies durch die $E\Sigma$ -Werte einiger alkylierter Cumaranon-carbonsäureester, die hier zusammengestellt sind.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
	+ 1.16	+ 1.25	+ 77 %	+ 88 %
	+ 1.36	+ 1.44	+ 80 %	+ 89 %
	+ 1.29	+ 1.38	+ 87 %	+ 100 %
Mittel	+ 1.27	+ 1.36	+ 81 %	+ 92 %

Die Mittelwerte weichen nur wenig von denen der einfacheren Cumaranone ab.

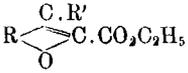
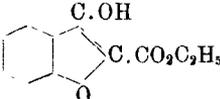
Dagegen berechnen sich aus den spektrochemischen Daten des fraglichen Esters, wenn man ihn als Cumaranon-carbonsäureester auffaßt, die Werte:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
	+ 2.33	+ 2.49	+ 130 %	—

die mit der angenommenen Konstitution völlig unvereinbar sind.

¹⁾ Auwers, A. 393, 350 [1912].

Für die Enolform des Esters liegen optisch vergleichbare Substanzen in den früher¹⁾ untersuchten Estern substituierter Cumarilsäuren vor. Stellt man die seinerzeit gefundenen Mittelwerte der spezifischen Exaltationen dieser Verbindungen und die entsprechenden für die Enolform des Esters berechneten Werte zusammen, so ergibt sich folgendes Bild:

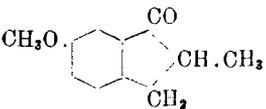
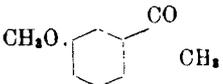
	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
	+ 1.67	+ 1.79	+ 91 %	+ 100 %
	+ 1.84	+ 1.98	+ 111 %	—

Da der feste Oxy-cumarilsäureester bei höherer Temperatur — etwa 70° — untersucht werden mußte, und hierdurch seine $E\Sigma$ -Werte schätzungsweise um 0.2—0.3 erhöht worden sind, stimmt die Verbindung in ihrem Brechungsvermögen vollkommen mit den anderen Derivaten der Cumarilsäure überein und erweist sich damit ohne Zweifel als Angehöriger dieser Körpergruppe. Sein Zerstreungsvermögen ist allerdings etwas höher, als zu erwarten war, doch fällt diese Abweichung nicht ins Gewicht, da die Dispensionswerte im allgemeinen stärker schwanken, als die Konstanten des Brechungsvermögens.

Vergleich bicyclischer und monocyclischer Ketone.

In einer Arbeit über die spektrochemische Wirkung der Ringschließung habe ich kürzlich²⁾ darauf hingewiesen, daß die α -Hydrindone und ebenso das α -Keto-tetrahydronaphthalin höhere Exaltationen besitzen, als die ihnen strukturverwandten Homologen des Acetophenons.

Ein weiteres Beispiel hierfür bietet das in der voranstehenden Mitteilung beschriebene 2-Methyl-6-methoxy-hydrindon-1:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
	+ 1.05	+ 1.11	+ 61 %
	+ 0.73	+ 0.82	+ 51 % ³⁾

¹⁾ A. 408, 269 [1915].

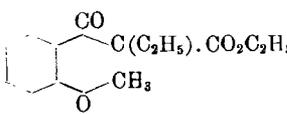
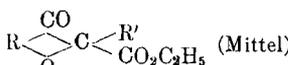
²⁾ A. 415, 119 [1918].

³⁾ A. 408, 220 [1915].

	$E\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_{\beta-\Sigma_{\alpha}}$	$E\Sigma_{\gamma-\Sigma_{\alpha}}$
Acetophenone	+ 0.82	+ 0.87	+ 51 %	+ 59 %
Chromanone	+ 1.12	+ 1.21	+ 67 »	+ 78 »
Cumaranone	+ 1.34	+ 1.45	+ 88 »	+ 102 »

Nachdem nunmehr an vier Gruppen bicyclischer α -Ketone festgestellt worden ist, daß ihre Entstehung aus den entsprechenden monocyclischen Verbindungen von einer Erhöhung der spektrochemischen Exaltationen begleitet ist, darf man dies mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit als eine allgemeine Gesetzmäßigkeit betrachten. Die exaltierende Wirkung der Konjugation zwischen aromatischem Kern und Ketogruppe wird also gesteigert, wenn durch die Bildung des zweiten Ringes die Doppelbindung im Carbonyl semicyclischen Charakter erhält. Am stärksten ist diese Erhöhung in den bisher untersuchten Beispielen bei den Cumaranonen; möglicherweise hängt dies, wie in anderen Fällen, mit den Spannungsverhältnissen im zweiten Ringsystem zusammen, denn jene Verbindungen öffnen, wie in der voranstehenden Mitteilung gezeigt wurde, jenen Ring leichter, als die verwandten Ketone.

Noch größer sind die Unterschiede in den optischen Eigenschaften zwischen den 1-Alkyl-cumaranon-carbonsäureestern und ähnlich gebauten monocyclischen Ketonsäureestern. Festgestellt wurde dies durch den Vergleich des zu diesem Zweck bereiteten α, α -Diäthyl- $[o$ -methoxy-benzoyl]-essigsäure-äthylester mit jenen Substanzen, wie folgende Zahlenreihen beweisen:

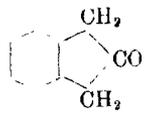
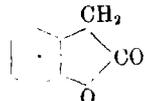
	$E\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_{\beta-\Sigma_{\alpha}}$	$E\Sigma_{\gamma-\Sigma_{\alpha}}$
	+ 0.39	+ 0.45	+ 38 %	+ 40 %
	+ 1.27	+ 1.36	+ 81 »	+ 92 »

Aus dem chemischen Verhalten jener bicyclischen Ester wurde seinerzeit geschlossen, daß sie ebenso wie die analogen Abkömmlinge des Thionaphthens ein recht lockeres molekulares Gefüge besitzen¹⁾; die spektrochemischen Konstanten stehen damit gut im Einklang.

Haftet in dem bicyclischen Keton das Carbonyl nicht am aromatischen Kern, so ist keine Konjugation vorhanden; derartige Verbindungen sollten also optisch normal sein. Um zu prüfen, ob dies zu-

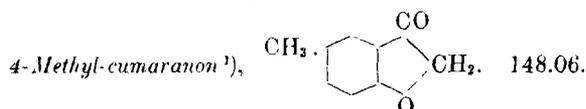
¹⁾ Vergl. A. 393, 342 f. [1912].

trifft, untersuchte man das β -Hydrindon und das Lacton der [o-Oxy-phenyl]-essigsäure.

	$E_{\Sigma\alpha}$	$E_{\Sigma\beta}$	$E_{\Sigma\beta-\Sigma\alpha}$	$E_{\Sigma\gamma-\Sigma\alpha}$
	+ 0.40	+ 0.42	+ 14 %	—
	+ 0.10	+ 0.11	+ 13 »	+ 14 »

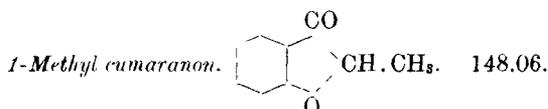
Die gefundenen Zahlen entsprechen der Voraussetzung, denn die geringe Erhöhung der Werte für das Brechungsvermögen des β -Hydrindons ist wohl, wenigstens zum Teil, darauf zurückzuführen, daß diese Substanz, die bei 59° schmilzt und sich nicht gut unterkühlen läßt, bei verhältnismäßig hoher Temperatur untersucht werden mußte, was in der Regel ein leichtes Anwachsen der Molrefraktion bedingt. Aber auch für den Fall, daß diese Erklärung nicht zutreffen sollte, erscheint das β -Hydrindon neben der isomeren α -Verbindung mit ihren kräftigen Exaltationen als eine annähernd spektrochemisch normale Substanz.

Versuche.



$$d_4^{53.8} = 1.1506. \quad - n_\alpha = 1.55808, \quad n_D = 1.56521, \quad n_\beta = 1.58638 \text{ bei } 53.8^\circ.$$

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_8O^2 \cdot \frac{1}{3}$	39.34	39.61	0.89
Gef.	41.49	41.93	1.72
EM	+ 2.15	+ 2.32	+ 0.83
E_Σ	+ 1.45	+ 1.57	+ 93 %



Dieser Körper wurde zuerst neben α -Oxy-hydrindon erhalten, als man den [α -Brom-propionsäure]-phenylester mit Aluminiumchlorid auf 140—150° erhitzte²⁾. Zum Hauptprodukt wird das Cumaronon,

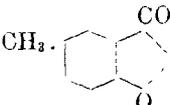
¹⁾ B. 41, 4236, 4278 [1908].

²⁾ Auwers und Hilliger, B. 49, 2412 [1916].

wenn man das Gemisch etwa $2\frac{1}{2}$ Stdn. nur auf 120° erwärmt. Man treibt die Verbindung aus stark alkalischer Lösung mit Wasserdampf über und rektifiziert sie im Vakuum.

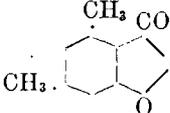
Sdp.₁₅ = 119° . — $d_4^{19.8} = 1.1530$; daraus $d_4^{19.7} = 1.1531$. — $d_4^{20} = 1.153$. — $n_\alpha = 1.55620$, $n_D = 1.56321$, $n_\beta = 1.58288$, $n_\gamma = 1.60277$ bei 19.7° . — $n_D^{20} = 1.5631$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_8O^{\prime}O'' \frac{1}{3}$	39.34	39.61	0.89	1.44
Gef.	41.30	41.73	1.62	2.80
EM	+ 1.96	+ 2.12	+ 0.73	+ 1.36
EΣ	+ 1.32	+ 1.43	+ 82%	+ 94%

1-Isopropyl-4-methyl-cumaranon ¹⁾,  $CH_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}(\text{CH}_3)_2) \cdot \text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2$. 190.11.

$d_4^{13.9} = 1.0706$; daraus $d_4^{13.8} = 1.0707$. — $d_4^{20} = 1.065$. — $n_\alpha = 1.53692$, $n_D = 1.54286$, $n_\beta = 1.56046$, $n_\gamma = 1.57857$ bei 13.8° . — $n_D^{20} = 1.5401$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{14}O_2^{\prime}O'' \frac{1}{3}$	53.14	53.47	1.10	1.78
Gef.	55.44	55.96	2.01	3.53
EM	+ 2.30	+ 2.49	+ 0.91	+ 1.75
EΣ	+ 1.21	+ 1.31	+ 83%	+ 98%

1.3.5-Trimethyl-cumaranon ²⁾,  $CH_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2$. 176.10.

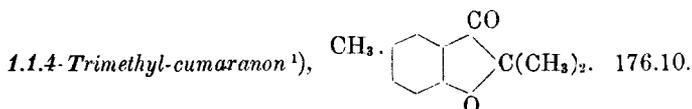
Das Präparat war durch Verseifung der kristallisierten Acetylverbindung mit Natronlauge dargestellt worden.

$d_4^{19.2} = 1.0987$. — $d_4^{20} = 1.098$. — $n_\alpha = 1.55106$, $n_D = 1.55739$, $n_\beta = 1.57622$, $n_\gamma = 1.59485$ bei 19.2° . — $n_D^{20} = 1.5570$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{12}O^{\prime}O'' \frac{1}{3}$	48.54	48.85	1.03	1.67
Gef.	51.14	51.63	1.92	3.31
EM	+ 2.60	+ 2.78	+ 0.89	+ 1.64
EΣ	+ 1.48	+ 1.58	+ 86%	+ 100%

¹⁾ B. 50, 1168 [1917].

²⁾ Ebenda, S. 1171.

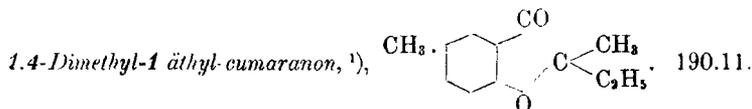


Das erste Präparat war durch Methylierung des 1.4 Dimethyl-cumaranons mit Natriummethylat und Jodmethyl gewonnen und über das Semicarbazon gereinigt worden, das zweite durch Methylierung in Gegenwart von Natriumamid erhalten.

I. Sdp.₂₁ = 127°. — $d_4^{15.9} = 1.0744$; daraus $d_4^{15.8} = 1.0745$ — $d_4^{20} = 1.071$. — $n_\alpha = 1.53536$, $n_D = 1.54149$, $n_\beta = 1.55997$, $n_\gamma = 1.57890$ bei 15.8°. — $n_D^{20} = 1.5396$.

II. Sdp.₁₆₋₁₇ = 121–123.5°. — $d_4^{19.3} = 1.0730$. — $d_4^{20} = 1.072$. — $n_\alpha = 1.53433$, $n_D = 1.54040$, $n_\beta = 1.55877$, $n_\gamma = 1.57776$ bei 19.3°. — $n_D^{20} = 1.5401$.

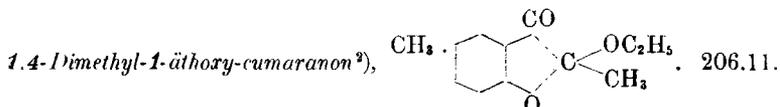
	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{19}O^{\prime\prime} \frac{1}{3}$	48.54	48.85	1.03	1.67
Gef. { I.	51.05	51.54	1.94	3.41
II.	51.04	51.52	1.93	3.41
EM (Mittel)	+ 2.51	+ 2.68	+ 0.91	+ 1.74
EΣ ()	+ 1.43	+ 1.52	+ 88 %	+ 104 %



Aus dem Semicarbazon abgeschieden.

Sdp.₁₈ = 135–135.5°. — $d_4^{19.8} = 1.0557$; daraus $d_4^{19.6} = 1.0559$. — $d_4^{20} = 1.056$. — $n_\alpha = 1.53023$, $n_D = 1.53604$, $n_\beta = 1.55356$, $n_\gamma = 1.57169$ bei 19.6°. — $n_D^{20} = 1.5359$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{14}O^{\prime\prime} \frac{1}{3}$	53.14	53.47	1.10	1.78
Gef.	55.64	56.14	2.02	3.57
EM	+ 2.50	+ 2.67	+ 0.92	+ 1.79
EΣ	+ 1.32	+ 1.41	+ 84 %	+ 101 %



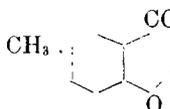
Die früheren Bestimmungen wurden an einem neuen Präparat nachgeprüft. Zum Vergleich sind die EΣ-Werte der alten Beobachtungsreihe unter II beigefügt.

¹⁾ S. die erste der beiden voranstehenden Mitteilungen.

²⁾ B. 47, 3318 [1914].

Sdp._{15.5} = 143.3°. — $d_4^{14.05} = 1.1030$, — $d_4^{20} = 1.097$. — $n_a = 1.52654$,
 $n_D = 1.53217$, $n_\beta = 1.54976$, $n_\gamma = 1.56849$ bei 14.05°. $n_D^{20} = 1.5295$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{12}H_{14}O_2 \cdot O'' \bar{[3]}$	54.77	55.11	1.11	1.90
Gef. { I.	57.41	57.92	2.10	3.75
II.	57.33	57.90	2.12	3.80
EM (Mittel)	+ 2.60	+ 2.80	+ 1.00	+ 1.98
EΣ (*)	+ 1.26	+ 1.36	+ 90 %	+ 110 %

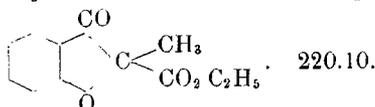
1.4 Dimethyl-1-chlor-cumaranon¹⁾.  CCl₂.CH₃. 196.53.

Sdp.₁₄ = 138–139°. — $d_4^{19.4} = 1.2180$; daraus $d_4^{18.65} = 1.2189$. — $d_4^{20} = 1.217$. — $n_a = 1.54953$, $n_D = 1.55580$, $n_\beta = 1.57465$, $n_\gamma = 1.59368$ bei 18.65°. — $n_D^{20} = 1.5552$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{10}H_8O \cdot O'' Cl \bar{[3]}$	48.78	49.10	1.04	1.69
Gef.	51.33	51.81	1.92	3.36
EM	+ 2.55	+ 2.71	+ 0.88	+ 1.67
EΣ	+ 1.27	+ 1.38	+ 85 %	+ 99 %

Die folgenden drei Alkyl-cumaranon-carbonsäureester sind schon früher²⁾ beschrieben worden. Auch wurde damals bereits hervorgehoben, daß eine sichere Reinigung dieser Verbindungen nicht möglich war, sondern alle vielleicht geringe Mengen der isomeren, am Sauerstoff alkylierten Ester enthalten haben.

1-Methyl-cumaranon 2-carbonsäureäthylester-1,



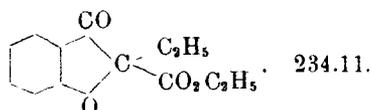
Sdp.₁₆ = 158–160°. — $d_4^{17.2} = 1.1914$; daraus $d_4^{16.7} = 1.1919$. — $d_4^{20} = 1.189$. — $n_a = 1.53316$, $n_D = 1.53902$, $n_\beta = 1.55541$, $n_\gamma = 1.57176$ bei 16.7°. — $n_D^{20} = 1.5375$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{12}H_{12}O_2 \cdot O_2'' \bar{[3]}$	54.78	55.12	1.12	1.82
Gef.	57.33	57.86	1.98	3.42
EM	+ 2.55	+ 2.74	+ 0.86	+ 1.60
EΣ	+ 1.16	+ 1.25	+ 77 %	+ 88 %

¹⁾ S. die erste der beiden voranstehenden Mitteilungen.

²⁾ A. **393**, 338 [1912].

1-Äthyl-cumaranon-2-carbon-äureäthylester-1,

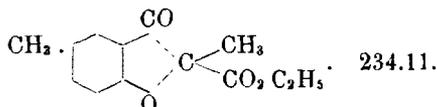


I. Sdp.₁₇ = 175.5—178.5°. — $d_4^{19.8}$ = 1.1537; daraus $d_4^{18.6}$ = 1.1548. — d_4^{20} = 1.154. — n_α = 1.53082, n_D = 1.53660, n_β = 1.55289, n_γ = 1.56873 bei 18.6°. — n_D^{20} = 1.5360.

II. Sdp.₁₅ = 170—175°. — $d_4^{18.0}$ = 1.1563; daraus $d_4^{18.4}$ = 1.1559. — d_4^{20} = 1.155. — n_α = 1.52852, n_D = 1.53415, n = 1.55008, n_γ = 1.56572 bei 18.4°. — n_D^{20} = 1.5334.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{14}O_3 \cdot O_2'' \cdot \frac{1}{3}$	59.38	59.74	1.19	1.94
Gef. { I.	62.70	63.27	2.17	3.70
II.	62.41	62.97	2.11	3.62
EM (Mittel)	+ 3.18	+ 3.38	+ 0.95	+ 1.72
EΣ (*)	+ 1.36	+ 1.44	+ 80 %	+ 89 °

1,4-Dimethyl-cumaranon-2-carbonsäureäthylester-1,

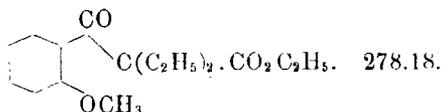


I. Sdp.₁₅ = 170—172°. — $d_4^{20.1}$ = 1.1606; daraus $d_4^{20.0}$ = 1.1607 — d_4^{20} = 1.161. — n_α = 1.53022, n_D = 1.53618, n_β = 1.55313 bei 20.0°. — n_D^{20} = 1.5362.

II. Sdp._{13.5} = 179—182°. — $d_4^{24.1}$ = 1.1533. — d_4^{20} = 1.157. — n_α = 1.52752, n_D = 1.53340, n_β = 1.55002, n_γ = 1.56719 bei 24.1°. — n_D^{20} = 1.5353.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{14}O_3 \cdot O_2'' \cdot \frac{1}{3}$	59.38	59.74	1.19	1.94
Gef. { I.	62.32	62.91	2.23	—
II.	62.46	63.04	2.21	3.87
EM (Mittel)	+ 3.01	+ 3.24	+ 1.03	+ 1.93
EΣ (*)	+ 1.29	+ 1.38	+ 87 %	+ 100 %

α, α-Diäthyl-[*o*-methoxy-benzoyl]-essigsäureäthylester.



o-Methoxy-benzoesäure wurde in Anteilen von je 30 g nach der Vorschrift von Emil Fischer¹⁾ mit Thionylchlorid in ihr Chlorid verwandelt. Bei jeder Destillation im Vakuum trat eine geringe Zersetzung ein, denn es blieb etwas harziger Rückstand im Kolben, und das Destillat färbte sich schwach rötlich-violett. Auch Cohen und Dudley²⁾ geben an, daß sich die Verbindung bei der Destillation selbst bei niedrigem Druck etwas zersetzt.

Der Siedepunkt lag unter 11 mm Druck bei 128°, was mit Staudingers³⁾ Beobachtung: Sdp.₁₉ = 133° ziemlich übereinstimmt, während E. Fischer den wesentlich höheren Siedepunkt 145° unter 17 mm Druck fand.

Die Darstellung des [*o*-Methoxy-benzoyl]-essigsäure-äthylesters aus dem Chlorid und Natracetessigester wurde genau nach der von Claisen⁴⁾ für die Gewinnung des Benzoyl-essigesters gegebenen Vorschrift durchgeführt, nur ließ man das Chlorid in absolut-ätherischer Lösung zufließen; auch verlief die Umsetzung etwas langsamer. Aus 19 g frisch destilliertem Acetessigester, 6,7 g Natrium in 115 ccm absolutem Alkohol und 25 g *o*-Methoxy-benzoylchlorid in 600 ccm absolutem Äther erhielt man 50 g rohes, Kochsalz-haltiges Natriumsalz des substituierten Benzoyl-essigesters. Das Salz begann sich nach 2—3 Stdn. abzuscheiden und fiel sehr fein krystallinisch und nahezu farblos aus.

Die Zersetzung des Salzes geschah gleichfalls genau nach dem von Claisen (a. a. O., S. 71) angewandten Verfahren, indem man die 50 g Natriumsalz mit 27 ccm 10 proz. wäßrigem Ammoniak und 10 g Salmiak in 110 ccm Wasser 10—15 Minuten auf 30—40° erwärmte. Das abgeschiedene Öl wurde in Äther aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und zweimal im Vakuum rektifiziert. Die Ausbeute betrug 10 g.

Der reine [*o*-Methoxy-benzoyl]-essigsäure-äthylester ist ein dickflüssiges, schwach gelblich gefärbtes Öl, das unter 11 mm Druck bei 182.6—184.4° nicht ganz unzersetzt siedet⁵⁾, denn es bildet sich bei jeder Destillation ein wenig Harz.

1) B. **36**, 2585 [1904]. 2) Soc. **97**, 1739 [1910].

3) A. **384**, 99 [1911]. 4) A. **291**, 67 [1896].

5) Vergl. Tahara, B. **25**, 1307 [1892].

Die Reinheit wurde durch eine Verbrennung festgestellt.

0.1750 g Sbst.: 0.4160 g CO₂, 0.1000 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₄. Ber. C 64.8, H 6.3

Gef. » 64.8, » 6.4.

Zur Äthylierung erwärmte man ein Gemisch von 7 g [*o*-Methoxy-benzoyl]-essigester, 0.72 g Natrium in 10 g absolutem Alkohol und 5 g Jodäthyl bis zur neutralen Reaktion auf dem Wasserbade.

Nach der üblichen Abscheidung und Reinigung wurde das rohe Monoäthylderivat einmal im Vakuum destilliert. Es ging unter einem Druck von 12 mm zwischen 175° und 180° über; dabei trat gleichfalls geringe Zersetzung ein.

5 g dieser Verbindung wurden mit 0.42 g Natrium in 10 g absolutem Alkohol und 4 g Jodäthyl in gleicher Weise behandelt. Das in ätherischer Lösung gut mit Soda durchgeschüttelte und dann über Chlorcalcium getrocknete Produkt siedete unter 12 mm Druck konstant bei 175–176°. Zersetzung trat in diesem Fall nicht ein. Die Ausbeute betrug 4.5 g an reiner Substanz. Der α, α -Diäthyl-*[o*-methoxy-benzoyl]-essigsäure-äthylester ist ein fast farbloses zähflüssiges Öl.

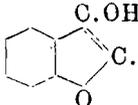
0.2394 g Sbst.: 0.6076 g CO₂, 0.1680 g H₂O.

C₁₆H₂₂O₄. Ber. C 69.0, H 8.0.

Gef. » 69.2, » 7.9.

$d_4^{12.3} = 1.0931$. — $d_4^{20} = 1.086$. — $n_a = 1.51272$, $n_D = 1.51742$, $n_\beta = 1.52868$, $n_\gamma = 1.53909$ bei 12.3°. — $n_D^{20} = 1.5140$.

	M _a	M _D	M _β —M _a	M _γ —M _a
Ber. für C ₁₆ H ₂₂ O ₄ · $\frac{1}{3}$	75.36	75.79	1.45	2.34
Gef.	76.45	77.04	2.00	3.28
EM	+ 1.09	+ 1.25	+ 0.55	+ 0.94
EΣ	+ 0.39	+ 0.45	+ 38 %	+ 40 %

2-Oxy-cumarilsäure-äthylester¹⁾,
(Cumaranon-carbonsäure-äthylester)  C.OH
C.CO₂C₂H₅. 206.08.

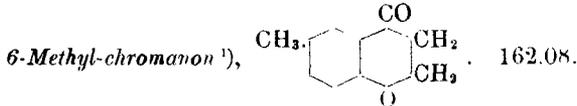
Ein frisch dargestelltes Präparat vom Schmp. 65° wurde zweimal — mit verschiedenen Prismen — optisch untersucht, doch konnte die Linie H_γ beidemal nicht abgelesen werden; da die Schmelze des in festem Zustand farblos erscheinenden Körpers zu stark gelb gefärbt war.

Ia. $d_4^{73.3} = 1.1918$; daraus $d_4^{69.1} = 1.1960$. — $n_a = 1.55184$, $n_D = 1.55968$, $n_\beta = 1.58128$ bei 69.1°.

¹⁾ A. 393, 353 [1912].

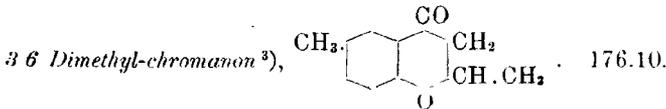
Ib. $d_4^{73.3} = 1.1918$; daraus $d_4^{70.3} = 1.1948$. — $n_\alpha = 1.55040$, $n_D = 1.55825$,
 $n_\beta = 1.57978$ bei 70.3° .

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{10}O'O_2(O'')\bar{4}$	51.20	51.55	1.14
Gef. { Ia.	55.04	55.69	2.41
{ Ib.	54.93	55.57	2.40
EM (Mittel)	+ 3.79	+ 4.08	+ 1.27
EΣ (»)	+ 1.84	+ 1.98	+ 111 %



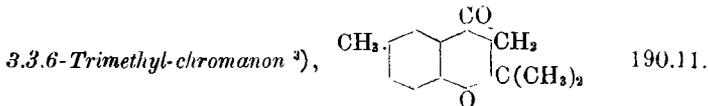
$d_4^{57.2} = 1.1245$; daraus $d_4^{57.1} = 1.1246$. — $n_\alpha = 1.54889$, $n_D = 1.55529$,
 $n_\beta = 1.57285$, $n_\gamma = 1.59138^2)$ bei 57.1° .

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{10}O'O''\bar{3}$	43.94	44.23	0.96	1.55
Gef.	45.84	46.28	1.64	2.89
EM	+ 1.90	+ 2.05	+ 0.68	+ 1.34
EΣ	+ 1.17	+ 1.27	+ 71 %	+ 86 %



Schmp. $54-55^\circ$. — $d_4^{53.85} = 1.0792$; daraus $d_4^{51.2} = 1.0789$. — $n_\alpha =$
 1.53478 , $n_D = 1.54036$, $n_\beta = 1.55688$ bei 54.2° .

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{12}O'O''\bar{3}$	48.54	48.85	1.03
Gef.	50.80	51.24	1.73
EM	+ 2.26	+ 2.39	+ 0.70
EΣ	+ 1.28	+ 1.36	+ 68 %



Sdp.₂₄₋₂₉ = $161-162^\circ$. — $d_4^{19.0} = 1.0784$; daraus $d_4^{18.8} = 1.0786$. —
 $d_4^{20} = 1.078$. — $n_\alpha = 1.53880$, $n_D = 1.54499$, $n_\beta = 1.56035$, $n_\gamma = 1.57598^4)$
bei 18.8° . — $n_D^{20} = 1.5445$.

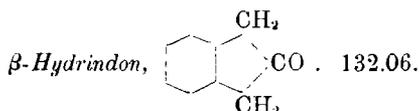
¹⁾ B. 47, 2585 [1914].

²⁾ Unsicher.

³⁾ Wird demnächst an anderer Stelle beschrieben werden.

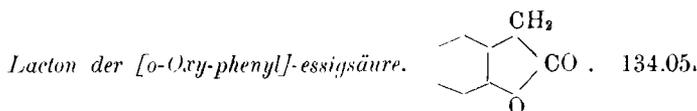
⁴⁾ Unsicher.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{14}O^{\langle O'' \rangle} \bar{3}$	53.14	53.47	1.10	1.78
Gef.	55.20	55.72	1.82	3.12
EM	+ 2.06	+ 2.25	+ 0.72	+ 1.34
EΣ	+ 1.08	+ 1.18	+ 65 %	+ 75 %



Schmp. 59°. — $d_4^{66.8} = 1.0712$; daraus $d_4^{66.3} = 1.0717$. — $n_\alpha = 1.53279$, $n_D = 1.53772$, $n_\beta = 1.54964$ bei 66.3°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_8O'' \bar{3}$	37.70	37.97	0.88
Gef.	38.23	38.53	1.00
EM	+ 0.53	+ 0.56	+ 0.12
EΣ	+ 0.40	+ 0.42	+ 14 %



Es wurden zwei Präparate der labilen Form vom Schmp. 28—29° untersucht, die nach der Vorschrift von Czapliski, v. Kostanecki und Lampe¹⁾ dargestellt worden waren.

I. Sdp. = 245—249°. — $d_4^{14.0} = 1.2236$. — $d_4^{20} = 1.217$. — $n_\alpha = 1.55029$, $n_D = 1.55504$, $n_\beta = 1.56812$, $n_\gamma = 1.57921$ bei 14.0°. — $n_D^{20} = 1.5523$.

II. Sdp. = 249—251°. — $d_4^{15.4} = 1.2220$. — $d_4^{20} = 1.217$. — $n_\alpha = 1.54781$, $n_D = 1.55337$, $n_\beta = 1.56552$, $n_\gamma = 1.57667$ bei 15.4°. — $n_D^{20} = 1.5513$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_8O^{\langle O'' \rangle} \bar{3}$	34.74	35.00	0.82	1.32
Gef. { I.	34.92	35.17	0.93	1.51
II.	34.83	35.12	0.93	1.50
EM (Mittel)	+ 0.14	+ 0.15	+ 0.11	+ 0.19
EΣ (»)	+ 0.10	+ 0.11	+ 13 %	+ 14 %

Marburg, Chemisches Institut.

¹⁾ B. 42, 828 [1909].