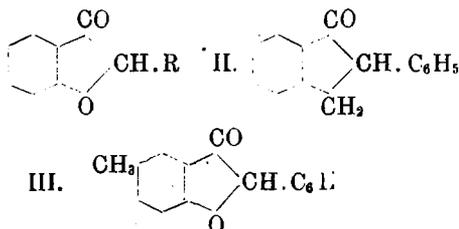


264. K. v. Auwers: Über Bildung und Autoxydation von Cumaranonon.

(Eingegangen am 2. Oktober 1920.)

In einer Reihe von Mitteilungen¹⁾ ist gezeigt worden, daß die Bildung und Sprengung des sauerstoff-haltigen Ringes von Cumaranonon in gesetzmäßiger Weise beeinflußt wird durch Zahl und Stellung von Substituenten in beiden cyclischen Systemen dieser Verbindungen. Im besonderen hatte sich ergeben, daß in Cumaranonon von der Form I. der Fünfring sehr zur Aufspaltung neigt, denn



er wird nicht nur durch Keton-Reagenzien, wie Semicarbazid und *p*-Nitrophenyl-hydrazin leicht gesprengt, sondern öffnet sich in einzelnen Fällen bemerkenswerterweise freiwillig durch eine bald rascher, bald langsamer verlaufende Autoxydation, die zu Säureestern von *o*-Oxy-benzoesäuren führt.

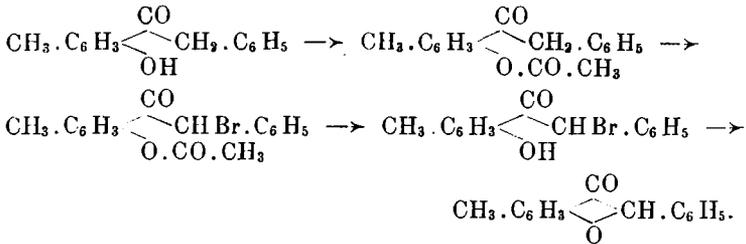
Da in den bisher untersuchten Fällen der Substituent R regelmäßig ein Alkyl gewesen war, erschien es von einigem Interesse, auch die Wirkung eines aromatischen Restes zu prüfen, zumal von den im allgemeinen recht beständigen Hydrindonen das 2-Phenylderivat (II.) in Gegenwart von Alkali durch den Sauerstoff der Luft leicht zur monocyclischen β -Desoxybenzoin-*o*-carbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{CO.C}_6\text{H}_5$, oxydiert wird.

Um das noch nicht bekannte 2-Phenyl-5-methyl-cumaranon²⁾ (III.) zu gewinnen, kondensierte man zunächst *p*-Kresolmethyläther in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit α -Brom-

¹⁾ B. 47, 3292 [1914]; 49, 820 [1916]; 50, 1149 [1917]; 52, 92 [1919].

²⁾ Ich habe bei meinen Arbeiten über Camarone und Cumarone bisher die Bezifferung der Substituenten in den einzelnen Verbindungen nach dem in der Literatur ziemlich eingebürgerten Schema I. vorgenommen. Mehr und mehr habe ich mich aber von der Richtigkeit der Ausführungen P. Jacobsons über die zweckmäßigste Art der Bezifferung einkerniger und mehrkerniger heterocyclischer Systeme (vergl. Meyer-Jacobson II, 3, 35 ff.

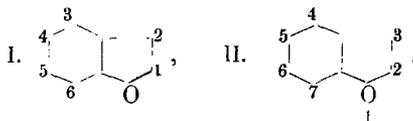
phenyl-essigsäurebromid, wobei die gewünschte Verbindung, wenn Neigung zu ihrer Bildung bestand, unter Umständen unmittelbar entstehen konnte. Die Reaktion verlief jedoch nicht in befriedigender Weise, und so suchte man das Cumaranon auf folgendem Wege schrittweise aufzubauen:



Das Verfahren ist zwar etwas umständlich und liefert nicht in allen Phasen gute Ausbeuten, führte aber mit Sicherheit bis zur vorletzten Stufe, d. h. bis zum α -Brom-2-oxy-5-methyl-desoxybenzoin. Dagegen traten bei der Endreaktion unerwartete Schwierigkeiten auf, denn je nach den Versuchsbedingungen bildeten sich verschiedene Produkte, unter denen sich jedoch das gesuchte Phenylmethyl-cumaranon nicht nachweisen ließ.

Am genauesten wurde die Einwirkung von Natronlauge auf das Bromderivat untersucht. Verreibt man die Substanz mit dünner, kalter Lauge, so geht sie fast vollständig mit dunkelgelber Farbe in Lösung. Beim Ansäuern fällt ein voluminöser, weißer Körper aus, der sich unter Wasser im Laufe einiger Tage anscheinend nicht verändert, jedenfalls seine Alkalilöslichkeit und sein Aussehen behält. An der Luft fängt er jedoch sofort an zu verschmieren, so daß er nicht filtriert und ausgewaschen werden kann. Eine Probe, die auf Ton 2 Stdn. im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet war, lieferte bei der Analyse Werte, die darauf hindeuteten, daß der Körper noch stark wasserhaltig war oder sonstige Verunreinigungen enthielt. Bei längerem Aufbewahren begann er sich sichtlich zu verändern.

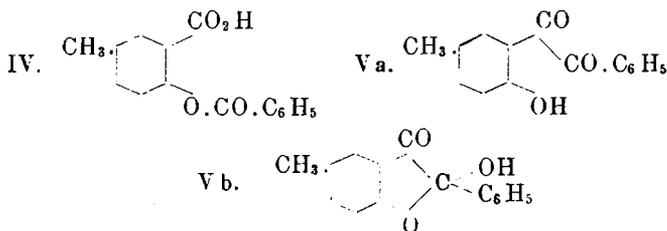
u. 82, Anm.) überzeugt. Wenn auch jede Änderung mißlich ist, so scheint sie mir in diesem Fall, namentlich zur Erzielung einer übereinstimmenden Nomenklatur in den nahe verwandten Gruppen der Indene, Indole, Cumarone und Thionaphthene das kleinere Übel zu sein. Ich benutze daher von jetzt an das Schema II.



Läßt man die Substanz an der Luft liegen, so färbt sie sich rasch gelblich, wird zäh und zerfließt allmählich zu einem gelben Öl, das bei weiterem Stehen wieder fest wird und schließlich in eine gelblich gefärbte, krystallinische Masse übergeht. Bei Mengen von 10—20 g nimmt der ganze Prozeß etwa 3 Wochen in Anspruch; nach dieser Zeit ist keine weitere Veränderung mehr zu bemerken.

Die so entstandenen Produkte sind regelmäßig im wesentlichen Gemische zweier Körper: einer farblosen Säure, die bei 155—156° schmilzt und eines gelben Phenols vom Schmp. 90—91°. Durchschnittlich enthielten die Produkte auf 1 Tl. Säure 3—4 Tl. Phenol.

Die Säure erwies sich, wie nach analogen früheren Beobachtungen zu erwarten war, der Analyse zufolge, als *O*-Benzoyl-*p*-kresotinsäure (IV). Im Einklang damit gab sie mit Eisenchlorid zunächst keine Färbung, während nach Behandlung mit verseifenden Mitteln die entstandene Kresotinsäure von dem Reagens violett gefärbt wurde.

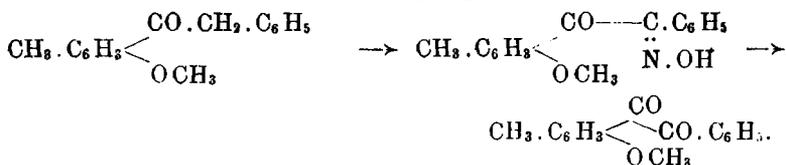


Nicht ganz so einfach ließ sich die Natur des als Hauptprodukt entstandenen Phenols bestimmen, denn die Bruttoformel $C_{15}H_{12}O_3$, die sich aus der Analyse ergab, ließ die Wahl zwischen den beiden Symbolen Va und Vb offen. Die Tatsache, daß die Verbindung mit Semicarbazid und *p*-Nitrophenyl-hydrazin Biderivate liefert, die sich ohne Zweifel von dem monocyclischen Oxydiketon ableiten, war für die Entscheidung belanglos, da nach Analogien wahrscheinlich war, daß auch das bicyclische Oxy-cumaranon unter Ringsprengung in die gleichen Derivate übergehen würde. Ebensowenig war die Alkalilöslichkeit der Substanz für ihre Formulierung entscheidend, da sich auch die 2-Oxy-cumaranone in Laugen und Alkalicarbonaten lösen.

Es wurde daher zur Feststellung der Struktur des Körpers derselbe Weg eingeschlagen, der bei der Untersuchung des entsprechenden Methylderivats zum Ziel geführt hatte¹⁾. Man methylierte die fragliche Substanz in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat und

¹⁾ B. 47, 3295 [1914].

stellte andererseits ein Vergleichspräparat in folgender Weise dar:



Beide Präparate, die für sich und gemischt bei 106–106,5° schmolzen, erwiesen sich als identisch, stellten also den Methyläther des 2-Oxy-5-methyl-benzils dar. Die Konstitution dieses Äthers wurde überdies durch Überführung in ein Disemicarbazon und ein *p, p'*-Dinitro-osazon bewiesen. Beiläufig sei bemerkt, daß das gleiche Osazon auch entstand, als man auf das in der obigen Formelreihe angeführte Monoxim des Benzilderivates die äquimolekulare Menge *p*-Nitrophenyl-hydrazin einwirken ließ, sowie daß jenes Oxim mit Semicarbazid unter den üblichen Bedingungen nicht reagierte, dagegen mit Hydroxylamin ein Dioxim lieferte.

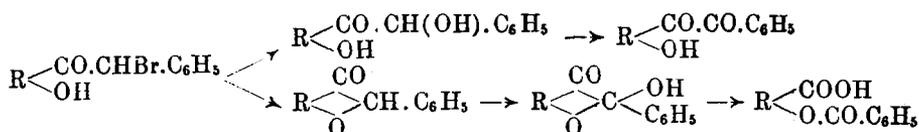
Da nach den bisherigen Beobachtungen aus den 2-Oxy-cumaranonen bei der gleichen Behandlungsweise die zugehörigen Äther ent-

stehen, die isomer mit den Äthern der monocyclischen Oxy-diketone sind, darf man aus dem abweichenden Verhalten der Verbindung vom Schmp. 90–91° schließen, daß sie kein Oxy-cumaranon, sondern das 2-Oxy-5-methyl-benzil (Va) ist. Allerdings läßt sich gegen diesen Schluß der Einwand erheben, daß Oxy-cumaranone mit einem aromatischen Substituenten in 2-Stellung möglicherweise durch Laugen zu Salzen der Oxy-benzile aufgespaltet werden können, so daß die Konstitution des aus alkalischer Lösung gewonnenen Methylierungsproduktes für die Struktur des Ausgangsmaterials nicht unbedingt beweisend sei. Indessen spricht auch die gelbliche Farbe des fraglichen Körpers dafür, daß er ein Benzilderivat ist, denn alle bisher bekannten Oxy-cumaranone sind völlig farblos, und der Ersatz eines Alkyls in 2-Stellung durch ein Aryl sollte daran nichts ändern. Ferner wird die Substanz in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid schmutzig-violett gefärbt, während alle daraufhin untersuchten 2-Oxy-cumaranone mit diesem Reagens keine Färbung geben. Nach alledem darf man die Auffassung des Körpers als eines Oxybenzils für hinreichend erwiesen ansehen.

Wie sich im einzelnen die Einwirkung der Lauge auf das bromierte Desoxybenzoin-Derivat und der weitere Umwandlungsprozeß abspielen, läßt sich zwar nicht mit vollkommener Sicherheit, aber doch mit großer Wahrscheinlichkeit angeben. Als ausgeschlossen darf zunächst gelten, daß etwa zunächst die ganze Menge des Bro-

mids in das Phenyl-methyl-cumaranon übergeführt und aus diesem dann die beiden Endprodukte der Oxydation entstanden seien. Aber auch die Annahme, daß in der ersten Phase der Reaktion ausschließlich das Benzoin-Derivat $\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{matrix}$ entstehe, dieses zum entsprechenden Benzil oxydiert werde, das Benzil sich zum Teil zum Oxy-cumaranon isomerisiere, und dieses endlich bei weiterer Oxydation die Benzoyl-kresotinsäure liefere ist nicht haltbar. Denn sie führt zu der Folgerung, daß bei längerer Dauer des Oxydationsprozesses die Menge der Säure auf Kosten des Benzil-Derivates wachsen müsse. Dies ist aber nicht der Fall, denn zwei Versuche, von denen der eine 3—4 Wochen, der andere annähernd ein halbes Jahr dauerte, lieferten beide Produkte in ungefähr gleichem Mengenverhältnis. Auch sollte man nach jener Auffassung erwarten, daß sich das Benzil auf irgend eine Weise, etwa durch Erhitzen mit Säuren, in das Oxy-cumaranon überführen lasse, was gleichfalls nach den bisherigen Versuchen nicht zutrifft.

Aller Wahrscheinlichkeit verläuft die Reaktion in der Weise, daß der größte Teil des Bromids in das Benzoin verwandelt und dieses zum Benzil oxydiert wird, wie Kohler¹⁾ in anderen Fällen beobachtet hat. Ein kleinerer Teil des Bromids geht unter Abspaltung von Bromwasserstoff in das Cumaranon über, aus dem dann weiter — vielleicht über das Oxy-cumaranon — die *O*-Benzoyl-kresotinsäure entsteht:



Nötig ist die Annahme der intermediären Bildung des Oxy-cumaranons nicht, die Säure kann sich vielmehr unmittelbar durch Anlagerung eines Moleküls Sauerstoff an die Enolform des Cumaranons bilden, wie dies früher²⁾ für die Autoxydation des 1.4-Dimethyl-cumaranons dargelegt worden ist.

Um, wenn möglich, das 5-Methyl-2-phenyl-cumaranon-(3) selber isolieren und genauer untersuchen zu können, kochte man das bromierte Keton mit *N*-Diäthyl-anilin. Anstatt der erwarteten Abspaltung von Bromwasserstoff trat jedoch lediglich Reduktion ein, denn in dem Reaktionsprodukt wurde schließlich das bromfreie Ausgangsmaterial, d. h. das 2-Oxy-5-methyl-desoxybenzoin festgestellt. Dieser eigenartige Reduktionsprozeß war damals noch nicht

¹⁾ Am. 41, 417 [1909].

²⁾ B. 49, 824 [1916].

bekannt, wurde aber später bei einer ganzen Reihe halogenerter Ketone nachgewiesen¹⁾.

Auch der Versuch, das bromierte Desoxybenzoin-Derivat mit Hilfe von Natriumacetat in das Methyl-phenyl-cumaranon zu verwandeln, schlug insofern fehl, als aus dem Reaktionsgemisch neben einem hochmolekularen Körper nur das Produkt der oxydativen Spaltung jenes Cumaranons, die Benzoyl-kresotinsäure, erhalten werden konnte. Ob man das Natriumacetat in der Hitze oder in der Kälte einwirken ließ, machte dabei keinen Unterschied. Bemerkenswert ist, daß der Oxydationsprozeß trotz Abwesenheit von Alkali sehr rasch verlief, denn die Säure hatte sich bereits nach 2 Tagen in verhältnismäßig großer Menge gebildet.

Aus den im Vorstehenden skizzierten Tatsachen geht hervor, daß Phenyl der Bildung des Cumaranon-Ringes weit kräftiger entgegenwirkt als die einfacheren Alkyle und entsprechend auch die Festigkeit des einmal entstandenen Ringes stärker beeinträchtigt. Schon der Umstand, daß bei der Einwirkung von Alkali auf das gebromte Oxyketon weitaus überwiegend das Benzoin-Derivat entsteht, läßt dies erkennen, denn in allen anderen bisher untersuchten analogen Fällen treten die monocyclischen Umwandlungsprodukte, wenn überhaupt, nur in untergeordneter Menge auf. Noch beweisender ist die Existenzfähigkeit des Methyl-oxy-benzils, denn an Stelle der *o*-Oxy-diketone von der Form $R \begin{matrix} \diagup \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot R \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$, in denen R ein Alkyl ist, wurden bisher regelmäßig die isomeren Oxy-cumaranone $R \begin{matrix} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix} \text{C} \begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{R} \end{matrix}$ erhalten; jene Oxy-ketone besitzen also im Gegensatz zum Phenylderivat eine so ausgesprochene Neigung zu dieser Umlagerung, daß ihr Bestehen vorläufig fraglich erscheint. Endlich übertrifft das — in Substanz noch nicht isolierte — 2-Phenyl-5-methyl-cumaranon-(3) dem Anschein nach alle 2-Alkyl-cumaranone durch die Leichtigkeit, mit der es der Autoxydation unter Sprengung des Fünfringes unterliegt. Erinnerung sei dabei daran, daß das 2-Phenylhydrindon, $\text{C}_6\text{H}_5 \begin{matrix} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{matrix} \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, unter den Hydrindonen in dieser Beziehung die gleiche Rolle spielt.

Es ist somit erwiesen, daß nicht nur Zahl und Stellung der Substituenten, sondern auch ihre Art auf die Bildung und Spaltung der Cumaranone von wesentlichem Einfluß ist. Ob im vorliegenden Fall der chemische Charakter oder die Schwere oder die ringförmige Struk-

¹⁾ Auwers und Lämmerhirt, B. 53. 428 [1920].

tur des Phenyls für seine besondere Wirkung bestimmend ist, soll durch weitere Versuche festgestellt werden.

Zuerst dargestellt und untersucht wurden die hier besprochenen Körper von Hrn. W. Müller und Fr. E. Auffenberg; die Aufklärung ihrer Konstitution führte Hr. W. Thies durch. Allen diesen Mitarbeitern sage ich besten Dank.

Versuche.

I.

2-Oxy-5-methyl-desoxybenzoin.

Das zur Darstellung dieses Körpers erforderliche Phenyl-essigsäurechlorid stellt man am bequemsten nach H. Meyers Methode¹⁾ dar. Man löst die Säure in der 3-fachen Menge Thionylchlorid auf, erwärmt auf dem Wasserbad bis zur Beendigung der Chlorwasserstoff-Entwicklung, destilliert das überschüssige Thionylchlorid ab und rektifiziert den Rückstand im Vakuum. Sdp₁₄: 96°; nach Anschütz und Berns²⁾ Sdp₁₇: 95.4—95.8°. Ausbeute 60 g aus 70 g Säure.

45 g *p*-Kresol-methyläther und 54 g Phenyl-essigsäurechlorid löste man in 113 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff, setzte unter Eiskühlung nach und nach 54 g Aluminiumchlorid hinzu und erwärmte darauf das Gemisch 5 Stdn. unter Rückfluß auf einem lebhaft siedenden Wasserbad. Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs fügte man zum Rückstand nochmals 54 g Aluminiumchlorid, erhitze 5 Stdn. im Ölbad auf 120—130° und zersetzte darauf das Produkt mit Eis und Salzsäure. Die etwas schmierige, feste Substanz verrieb man mit eiskaltem Methylalkohol und krystallisierte sie einmal aus dem gleichen Mittel um. Der Körper schmolz dann bei 63° und war für die weitere Verarbeitung genügend rein.

Ist das Rohprodukt stärker verschmiert, so nimmt man es in Äther auf, trocknet über Natriumsulfat und destilliert nach dem Verdampfen des Äthers im Vakuum. Unter einem Druck von 13—14 mm geht das Keton bei 210—213° als gelbes, dickflüssiges Öl über, erstarrt in der Vorlage sofort und ist nach dem Waschen mit wenig Methylalkohol fast rein.

Die Ausbeute betrug bei den einzelnen Versuchen 40—45 g, wenn die oben angegebenen Mengen verarbeitet wurden.

Ganz rein erhält man den Körper durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Methylalkohol oder Leichtbenzin, von denen er in der Hitze leicht, in der Kälte schwer aufgenommen wird. Er bildet derbe, glasglänzende, farblose Nadeln vom Schmp. 65°. In Laugen

¹⁾ M. 22, 427 [1901]. ²⁾ B. 20, 1389 [1887].

löst er sich mit tiefgelber Farbe; mit Eisenchlorid gibt er eine violette Färbung.

0.1589 g Sbst.: 0.4656 g CO₂, 0.0900 g H₂O. — 0.1636 g Sbst.: 0.4788 g CO₂, 0.0930 g H₂O.

C₁₅H₁₄O₂. Ber. C 79.6, H 6.2.

Gef. » 79.9, 79.8, » 6.3, 6.4.

Zur Überführung in seine Acetylverbindung kocht man das Oxyketon mit dem gleichen Gewicht Acetylchlorid, bis sich keine Salzsäure mehr entwickelt. Bei Verarbeitung von 45 g Keton sind hierzu etwa 3 Stdn. erforderlich. Das erkaltete Reaktionsgemisch gießt man in verd. Sodalösung, verreibt die ausgeschiedene feste Masse mit Methylalkohol und krystallisiert sie einmal daraus um. Ausbeute 30—35 g aus 45 g Keton.

Aus Alkohol krystallisiert die Substanz in derben, glasglänzenden, durchsichtigen Nadeln, aus Schwerbenzin in großen, gut ausgebildeten, rhombenförmigen Krystallen. Ihre Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie die der Stammsubstanz. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 73—74°.

0.1342 g Sbst.: 0.3734 g CO₂, 0.0734 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₃. Ber. C 76.1, H 6.1.

Gef. » 75.9, » 6.0.

α-Brom-2-oxy-5-methyl-desoxybenzoin.

Die Acetylverbindung dieser Verbindung entsteht, wenn man das eben beschriebene Acetat in Schwefelkohlenstoff bromiert. Beispielsweise ließ man zu einer Lösung von 6 g Acetat in 20 ccm Schwefelkohlenstoff ein Gemisch von 3.6 g Brom und 4 ccm Schwefelkohlenstoff zutropfen. Die Entwicklung von Bromwasserstoff setzt gewöhnlich erst dann lebhaft ein, wenn etwa die Hälfte der berechneten Menge Brom zugefügt ist. Sonnenlicht oder ganz gelindes Erwärmen befördern den Eintritt der Reaktion. Den Rest des Broms gibt man langsamer zu. Der größte Teil des Bromierungsproduktes scheidet sich bei den angegebenen Konzentrationsverhältnissen zum Schluß in nahezu reinem Zustand aus. Sein Gewicht entspricht ungefähr dem des Ausgangsmaterials.

Der Körper bildet feine seidenglänzende Nadelchen und schmilzt bei 118—119°. In Benzol und Petroläther ist er mäßig löslich, in Methyl- und Äthylalkohol leicht.

0.1831 g Sbst.: 0.0978 g AgBr.

C₁₇H₁₅O₃Br. Ber. Br 23.0. Gef. Br 22.7.

Die Verseifung des Esters zum freien *α*-Brom-2-oxy-5-methyl-desoxybenzoin bereitete einige Schwierigkeiten, da das Reak-

tionsprodukt, namentlich bei Verarbeitung größerer Mengen, leicht verharzte. Leidliche Ausbeuten erhält man, wenn man je 2 g des bromierten Acetats in 6—7 ccm siedendem Eisessig löst, 2 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure hinzufügt und das Ganze 10 Minuten kocht. Beim Erkalten scheidet sich das Oxyketon gut krystallisiert ab und ist nach einmaligem Umkrystallisieren annähernd rein. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 0.8 g.

Aus Methylalkohol oder Leichtbenzin erhält man den Körper in schwach gelblich gefärbten, quadratischen Blättchen vom Schmp. 106°. Von den meisten gebräuchlichen Mitteln wird er leicht aufgenommen. Gegen Feuchtigkeit ist er sehr empfindlich.

0.1353 g Sbst.: 0.0833 g AgBr.

$C_{15}H_{13}O_2Br$. Ber. Br 26.2. Gef. Br 26.2.

a-Brom-2-oxy-5-methyl-desoxybenzoin und Natronlauge.

Beim Auflösen des gebromten Oxyketons in kalter Natronlauge bleibt in der Regel eine geringe Menge Öl zurück, von dem man abfiltriert. Das beim Ansäuern in weißen Flocken ausfallende Produkt, vermutlich ein Gemisch von 2-Oxy-5-methyl-benzoin und 2-Phenyl-5-methyl-cumaron-(3), läßt man nach dem Absaugen so lange an der Luft liegen, bis die erst zähe, dann ölige Masse wieder fest geworden ist. Zur Reinigung kann man das Produkt dann im Vakuum destillieren; zweckmäßiger krystallisiert man es jedoch aus Schwerbenzin um. Beim Erkalten scheidet sich die in dem Oxydationsgemisch enthaltene Säure fast vollständig ab und kann durch 1—2-maliges weiteres Umkrystallisieren aus Benzin leicht völlig gereinigt werden. Aus der Mutterlauge der ersten Krystallisation kommt beim Eindunsten das Oxy-diketon in kleinen Nadelchen heraus, die darauf gleichfalls noch 1—2-mal aus Schwerbenzin umkrystallisiert werden.

Die *O*-Benzoyl-*p*-kresotinsäure bildet silberglänzende, verfilzte Nadeln, die nach vorhergehendem Sintern bei 155—156° schmelzen. Durch Laugen wird sie rasch verseift und in ein Gemisch von Benzoesäure und *p*-Kresotinsäure verwandelt.

0.2203 g Sbst.: 0.5679 g CO_2 , 0.0993 g H_2O .

$C_{15}H_{13}O_4$. Ber. C 70.3, H 4.7.

Gef. » 70.3, » 5.0.

Das 2-Oxy-5-methyl-benzil krystallisiert in gelblichen Prismen vom Schmp. 90—91°. In Alkohol, Äther und Benzol ist es leicht löslich, schwerer in Benzin, doch scheidet es sich, einmal gelöst, nur langsam wieder aus. Durch Eisenchlorid wird es schmutzig-violett gefärbt.

0.1268 g Sbst.: 0.3467 g CO₂, 0.0584 g H₂O.
 C₁₅H₁₂O₃. Ber. C 75.0, H 5.1.
 Gef. » 74.6, » 5.2.

Von verd. Laugen wird die Verbindung leicht mit gelber Farbe aufgenommen, dagegen kaum von Sodalösung. Als eine Probe in etwas Alkohol 5 Stdn. mit 10-proz. Schwefelsäure gekocht wurde, trat keine Veränderung ein. Erhitzte man dagegen das ursprüngliche Einwirkungsprodukt von Alkali auf das bromhaltige Oxyketon mit Schwefelsäure, so entstand ein Gemisch von Benzoesäure und Kresotinsäure.

Disemicarbazon des 2-Oxy-5-methyl-benzils. Läßt man eine wäßrig-alkoholische Lösung des Diketons (1 Molg.) mit Semicarbazid-Chlorhydrat (2 Molg.) und der nötigen Menge Natriumacetat stehen, so scheidet sich nach 10–15 Stdn. das Reaktionsprodukt in weißen, glänzenden Nadelchen ab. Um von etwa beigemengtem Hydrazodicarbonamid zu trennen, löst man das Produkt in Natronlauge, filtriert und fällt es durch Säure wieder aus. Zur weiteren Reinigung kann man die Verbindung noch in Methyl- oder Äthyl-Alkohol aufnehmen und durch Wasser ausspritzen, doch ist dies nicht erforderlich. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 193–194°.

0.0875 g Sbst.: 17.75 ccm N (16°, 753 mm).
 C₁₇H₁₈O₃N₆. Ber. N 23.7. Gef. N 23.3.

p,p'-Dinitro-osazon des 2-Oxy-5-methyl-benzils. Erhitzt man eine alkoholisch-wäßrige Lösung von Diketon und salzsaurem *p*-Nitrophenyl-hydrazin, so beginnt sofort die Abscheidung eines dunkelroten, feinkrystallinischen Pulvers. Man kocht, bis der Niederschlag nicht mehr zunimmt, filtriert und kocht die Substanz zum Schluß mit Alkohol aus.

Der Körper ist in allen gebräuchlichen Mitteln, mit Ausnahme von Aceton, schwer löslich. Er schmilzt bei 280–282°; zwischen 225° und 240° geht seine rote Farbe in eine gelbe über.

Bei der Analyse wurde etwas zu wenig Stickstoff gefunden, was bei dergleichen Substanzen leicht vorkommt, da sie meist schwer verbrennen.

0.1135 g Sbst.: 15.2 ccm N (15°, 748 mm).
 C₂₁H₂₂O₅N₆. Ber. N 16.5. Gef. N 15.4.

Methyläther des 2-Oxy-5-methyl-benzils. Zur Methylierung des Oxydiketons löst man es in etwa der 4-fachen Menge 8-proz. Natronlauge auf und schüttelt kräftig mit Dimethylsulfat. Bald scheidet sich ein fester Körper ab, der sich aus Schwerbenzin umkrystallisieren läßt.

Der Methyläther bildet derbe, fast farblose Nadeln, schmilzt bei 106–106.5° und ist in Alkohol und Äther leicht, in Benzin schwer löslich.

0.1316 g Sbst.: 0.3718 g CO₂, 0.0714 g H₂O.
 C₁₆H₁₄O₃. Ber. C 75.6, H 5.6.
 Gef. » 75.4, » 5.9.

α-Brom-2-oxy-5-methyl-desoxybenzoin und Natriumacetat.

Die Behandlung des gebromten Oxyketons mit Natriumacetat führte bei den einzelnen Versuchen zu verschiedenen Produkten, ohne daß ein Grund hierfür angegeben werden kann.

Als Beispiele mögen die folgenden Versuche dienen:

1. 2 g Keton und 1 g Natriumacetat wurden in wäßrig-alkoholischer Lösung ungefähr 10 Min. gekocht. Auf Zusatz von Wasser schieden sich weiße Flocken aus, die sich rasch zusammenballten. Man nahm das Produkt in Äther auf, schüttelte die Lösung mit Wasser durch, trocknete über Chlorcalcium und verdunstete dann den Äther. Der anfangs ölige Rückstand erstarrte im Laufe von 2 Tagen zu einer klebrigen, kristallinischen Masse. Durch Behandlung mit Benzol und Methylalkohol konnte man daraus eine hochschmelzende Substanz (s. unten) und *O*-Benzoyl-*p*-kresotinsäure isolieren; doch waren daneben noch andere Stoffe entstanden.

2. Ein Versuch, bei dem die Lösung von Keton (1 g) und Natriumacetat (2 g) über Nacht bei Zimmertemperatur stehen blieb und dann in derselben Weise aufgearbeitet wurde, lieferte ein ähnliches Ergebnis.

3. Bei einem dritten Versuch, bei dem das Gemisch der Komponenten $\frac{3}{4}$ Stdn. gekocht worden war, erstarrte der nach dem Verdunsten des Äthers hinterbliebene Rückstand schon nach kurzer Zeit. Durch Verreiben mit Methylalkohol und Umkrystallisieren aus Schwerbenzin erhielt man eine Verbindung vom Schmp. 64–65°, doch reichte deren Menge zu einer näheren Untersuchung nicht aus.

4. Als man auf die gleiche Weise mehr von dieser Substanz darzustellen suchte, entstand an ihrer Stelle ein weißer, in den meisten Mitteln sehr schwer löslicher Körper, der aus Eisessig umkrystallisiert werden konnte und bei 227–232° schmolz. Die Analyse stimmte auf die Formel eines Phenylmethylcumarans, doch besaß die Substanz offenbar das doppelte Molekulargewicht, bot also kein weiteres Interesse.

0.1340 g Sbst.: 0.3929 g CO₂, 0.0641 g H₂O.

C₃₀H₂₄O₄. Ber. C 80.3, H 5.4.

Gef. » 80.0, » 5.4.

*α-Brom-2-oxy-5-methyl-desoxybenzoin und *N*-Diäthyl-anilin.*

Das gebromte Keton wurde 5 Stdn. mit der 5-fachen Menge trocknen Diäthyl-anilins gekocht. Beim Eingießen des Reaktionsgemisches in überschüssige 5-proz. Schwefelsäure schied sich ein braunrotes Öl ab, das man in Äther aufnahm und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum destillierte. Unter 18 mm Druck ging die Substanz bei 214° über und erstarrte sofort. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmolz der Körper bei 65°; bei der gleichen Temperatur schmolz auch ein Gemisch der Verbindung mit 2-Oxy-5-methyl-desoxybenzoin, beide Präparate waren also identisch.

Da, wie bereits im allgemeinen Teil bemerkt wurde, die Reduzierbarkeit derartiger halogenierter Ketone durch tertiäre Basen damals noch nicht beobachtet worden war, hielt man das Produkt anfangs für das erwartete 2-Phenyl-5-methyl-cumaranon-(3) und prüfte deshalb sein Verhalten gegen Semicarbazid und *p*-Nitrophenyl-hydrazin. Als man die wahre Natur des Körpers erkannt hatte, bereitete man die gleichen Substanzen nochmals aus einem auf dem normalen Wege gewonnenen Präparat von Oxy-methyl-desoxybenzoin und stellte hierdurch erneut die Identität des fraglichen Produktes mit diesem Keton fest.

*Semicarbazon des 2-Oxy-5-methyl-desoxybenzoin*s. Proben der beiden Präparate des Ketons wurden in der üblichen Weise mit der 2 $\frac{1}{2}$ -fach molekularen Menge Semicarbazid angesetzt. Bei beiden Versuchen begann schon nach etwa einer Stunde die Abscheidung derber, etwas grünlich gefärbter Krystalle, deren Menge nach 1–2 Tagen nicht mehr zunahm. Zur Reinigung wurde die Substanz entweder aus Eisessig umkrystallisiert oder mehrfach mit Wasser ausgekocht. Schmp. 204–205°.

0.1652 g Sbst.: 0.4113 g CO₂, 0.0918 g H₂O. — 0.1650 g Sbst.: 0.4105 g CO₂, 0.0903 g H₂O. — 0.1096 g Sbst.: 14.1 ccm N (14°, 753 mm).

C₁₆H₁₇O₃N₃. Ber. C 67.8, H 6.1, N 14.8.
Gef. » 67.9, 67.9, » 6.2, 6.1, » 14.9.

p-Nitro-phenyl-hydrazon des 2-Oxy-5-methyl-desoxybenzoins. Beim Zusammenbringen von Proben des Ketons mit dem doppelten Gewicht salzsauren *p*-Nitrophenyl-hydrazins in alkoholisch-wässriger Lösung schieden sich in beiden Versuchen sofort feine, orangegelbe, glänzende Nadelchen aus. Man kochte das Gemisch einige Stunden, filtrierte und krystallisierte die Produkte aus einem Gemisch von Aceton und Alkohol um. Beide Präparate waren identisch, denn sie schmolzen für sich und als Gemisch fast bei der gleichen Temperatur. Im reinsten Zustand schmilzt der Körper bei 203–204°. In den gebräuchlichen Mitteln, abgesehen von Aceton, ist er schwer löslich.

0.0843 g Sbst.: 8.5 ccm N (18°, 743 mm).

C₂₁H₁₉O₃N₃. Ber. N 11.6. Gef. N 11.3.

II.

*Methyläther des 2-Oxy-5-methyl-desoxybenzoin*s.

Der Körper wurde mehrfach in guter Ausbeute gewonnen, wenn man *p*-Kresol-methyläther und Phenyl-essigsäurechlorid mit Aluminiumchlorid in der oben angegebenen Weise kondensierte, nur mit dem Unterschiede, daß man nicht ein zweites Mal Aluminiumchlorid hinzu gab, sondern nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs das Reaktionsprodukt sogleich mit Eis und Salzsäure zersetzte, das abgeschiedene Öl in Äther aufnahm und schließlich im Vakuum rektifizierte.

Mitunter wurde jedoch bei dieser Arbeitsweise der Äther bereits mehr oder weniger weitgehend verseift, wenn besonders wirksames Aluminiumchlorid zur Verwendung gekommen war. Zur Rückverwandlung derartiger Produkte in den Methyläther des Oxyketons eignet sich das sonst so empfehlenswerte Verfahren der Methylierung mit Dimethylsulfat und Natronlauge nicht, denn da das Natriumsalz dieses Phenols in 8-proz. Natronlauge schwer löslich ist, andererseits aber sehr zur hydrolytischen Spaltung neigt, kann man nur durch einen großen Überschuß stark verdünnter Natronlauge völlige Lösung des Oxyketons erzielen. Auf eine derartige Lösung wirkt aber Dimethylsulfat trotz kräftigen Schüttelns und Erwärmens nur langsam ein.

Man mußte daher das teure Jodmethyl anwenden und in methylalkoholischer Lösung arbeiten. Beispielsweise löste man 4.08 g Natrium in 32 g Methylalkohol, gab 40 g Oxy-methyl-desoxybenzoin in konzentrierter, methylalkoholischer Lösung und 50 g Jodmethyl hinzu und kochte die Mischung unter Quecksilberverschluß bis zur Entfärbung auf dem Wasserbad. Alsdann destillierte man den Alkohol ab, goß den Rückstand in Wasser, trocknete das Öl in ätherischer Lösung und destillierte es unter vermindertem Druck. Die Ausbeuten waren gut.

Der Methyläther siedet unter 14 mm Druck bei 205—207° und stellt zunächst ein schwach gelb gefärbtes Öl dar. Allmählich scheiden sich aber große, farblose, durchsichtige, prismatische Krystalle ab, die verhältnismäßig hoch, nämlich bei 75°, schmelzen. Aus Eisessig und Alkohol läßt sich der Körper umkrystallisieren.

Öl und Krystalle wurden analysiert.

0.1567 g Öl: 0.4555 g CO₂, 0.0944 g H₂O. — 0.2160 g Kryst.: 0.6300 g CO₂, 0.1225 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₂. Ber. C 80.0, H 6.7.

Gef. > 79.3, 79.6, > 6.7, 6.3.

β-Monoxim des 2-Methoxy-5-methyl-benzils.

Zu einer Lösung von 5 g des eben beschriebenen Äthers in der 2—3-fachen Menge Eisessig gab man zuerst einige Tropfen Amylnitrit und dann 1—2 ccm konz. Salzsäure. Sobald die bald eintretende Gelb- bis Braunfärbung verschwunden war, ließ man unter Kühlung durch Eiswasser 2.7 g frisch destilliertes Amylnitrit zutropfen, wobei man stets das Verschwinden der Färbung abwartete. Als etwa drei Viertel der angegebenen Menge Nitrit zugefügt waren, blieb die Flüssigkeit dauernd gelb gefärbt. Nach 12-stündigem Stehen verdünnte man die Lösung mit Äther, schüttelte mit Natronlauge

durch und fällte das Oxim aus der alkalischen Flüssigkeit mit Essigsäure. Der bräunliche Niederschlag wurde auf Ton gestrichen und darauf aus Benzol umkrystallisiert. Aus 5 g Ausgangsmaterial wurden bei den einzelnen Versuchen 0.7—1.65 g reines Oxim gewonnen.

Der Körper krystallisiert in büschelförmig verwachsenen, weißen Nadeln vom Schmp. 143—144°. In Methyl- und Äthylalkohol, Äther und Eisessig ist er sehr leicht löslich, mäßig in Benzol, fast unlöslich in Benzin.

0.1696 g Sbst.: 8.0 ccm N (14.5°, 749 mm).

$C_{16}H_{15}O_3N$. Ber. N 5.2. Gef. N 5.4.

Dioxim des 2-Methoxy-5-methyl-benzils. Als 1 g des Oxims in alkoholischer Lösung mit 0.52 g salzsaurem Hydroxylamin gekocht wurde, hatte sich nach 9 Stdn. etwa 0.1 g Dioxim aus der Flüssigkeit ausgeschieden, die Umsetzung ging also recht langsam vor sich.

Aus Methyl- oder Äthylalkohol kommt die Substanz in seidenglänzenden, verfilzten, weißen Nadelchen heraus, die bei 225—227° schmelzen. In Benzol und Schwerbenzin ist sie fast unlöslich.

0.0797 g Sbst.: 6.9 ccm N (10.5°, 750 mm).

$C_{16}H_{16}O_3N_2$. Ber. N 9.9. Gef. N 10.1.

Als 1 g Oxim in analoger Weise mit Semicarbazid-Chlorhydrat und Natriumacetat andauernd gekocht wurde, war nach 5 Tagen noch keine Umsetzung eingetreten.

2-Methoxy-5-methyl-benzil.

Um dieses Diketon zu gewinnen, kochte man sein Monoxim 4 Stdn. mit der 30—40-fachen Menge 20-proz. Schwefelsäure, nahm das Reaktionsprodukt in Äther auf, schüttelte die Lösung mit Natronlauge durch und dampfte sie dann ein. Es hinterblieb eine schwach gelb gefärbte Substanz, die aus Schwerbenzin in derben, fast farblosen Nadeln vom Schmp. 106—106.5° krystallisierte und auch in allen anderen Eigenschaften mit der durch Methylierung des Körpers vom Schmp. 90—91° gewonnenen Verbindung übereinstimmte.

Disemicarbazon. Der Körper bildete sich im Laufe von etwa 12 Stdn., wenn man die Komponenten in der üblichen Weise aufeinander einwirken ließ. Der Versuch wurde mit Proben des Benzilderivates, die auf verschiedenen Wegen gewonnen waren, ausgeführt.

Die Substanz schied sich als feinkrystallinisches, farbloses Pulver ab und wurde durch Auskochen mit Wasser und Alkohol gereinigt. Sie schmilzt bei 250—251° und ist in Benzol, Methyl- und Äthyl-Alkohol unlöslich, in Eisessig dagegen sehr leicht löslich.

0.1047 g Sbst.: 20.9 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{18}H_{20}O_3N_6$. Ber. N 22.8. Gef. N 22.6.

p,p'-Dinitro-osazon. Als 0.5 g Diketon mit 0.84 g salzsaurem *p*-Nitrophenyl-hydrazin in alkoholischer Lösung gekocht wurden, fing erst nach 1 Stde. das dunkelorange gefärbte Reaktionsprodukt an auszufallen. Aus Benzol krystallisierte der Körper in flachen, metallisch glänzenden, ziegelroten Nadelchen vom Schmp. 224.5—225.5°. Beim Verdunsten der Mutterlauge schieden sich daneben einige größere, gelbe Nadeln aus, die bei 120° schmolzen. Ob diese Substanz ein Monoderivat war, konnte bei der geringen Menge nicht festgestellt werden.

Der Körper ist in den meisten gebräuchlichen Mitteln sehr schwer löslich, wird aber von Aceton leicht aufgenommen.

0.1460 g Sbst.: 20.3 ccm N (16°, 749 mm). — 0.0975 g Sbst.: 13.4 ccm N (9°, 750 mm).

$C_{28}H_{34}O_5N_6$. Ber. N 16.0. Gef. N 15.9, 16.2.

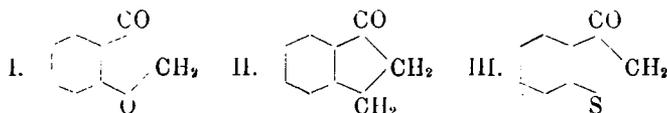
Das Präparat, das für die zweite Bestimmung gedient hatte, war durch Behandlung des Monoxims mit der äquimolekularen Menge salzsauren *p*-Nitrophenyl-hydrazins bei 50—60° erhalten worden.

Marburg, Chemisches Institut.

265. K. v. Auwers und W. Thies: Über 3-Oxy-thionaphthene.

(Eingegangen am 2. Oktober 1920.)

Vergleichende Untersuchungen¹⁾ über Cumaranone (I.) und Hydrindone (II.) haben ergeben, daß beide Arten von Verbindungen ihrem Namen entsprechend Ketone sind, daß aber die Cumaranone auch als Enole zu reagieren vermögen. Ein weiterer Unterschied beider Körpergruppen besteht darin, daß die Cumaranone durch Keton-Reagenzien wie Semicarbazid und *p*-Nitrophenyl-hydrazin je nach ihrer Konstitution mehr oder weniger leicht eine Aufspaltung des Fünfringes erleiden, während die Hydrindone gegen diese Agenzien völlig beständig sind. Dagegen sind die beiden Gruppen von Substanzen sich wiederum darin ähnlich, daß manche ihrer Vertreter bei der Autoxydation, zum Teil überraschend leicht, ihren Fünfring öffnen²⁾.



Faßt man die sogenannten 3-Oxy-thionaphthene als Ketone (III.) auf, so gehören auch sie in diese Reihe von Verbindungen, und

¹⁾ Auwers und Auffenberg, B. 52, 92 [1919].

²⁾ Vergl. B. 49, 820 [1916] und die voranstehende Mitteilung.