

Stand erheblich hinausgehende Konstitutionsbilder der Moleküle zu entwerfen.

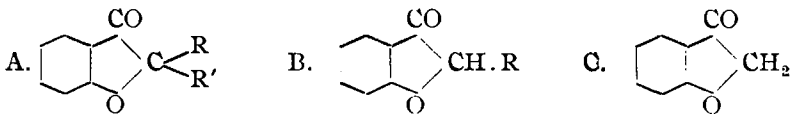
Über die Meßmethode, insbesondere bei Verwendung stark absorbierender Lösungsmittel (Tetrachlorkohlenstoff) siehe die Arbeit von G. Rößler<sup>30)</sup>. Die näheren Angaben über die Reinigung der verwendeten Substanzen siehe die Dissertationen von Backenköhler und Rosenberg<sup>31)</sup>. Die oberhalb 0° schmelzenden Substanzen wurden durch mehrmalige Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln gereinigt. Dabei wurden möglichst im zugänglichen Ultraviolett nicht absorbierende Lösungsmittel verwendet. Die übrigen Substanzen wurden durch Destillation mit Kolonne teilweise im Vakuum und Stickstoff-Strom (Benzylalkohol) gereinigt. Es wurde immer auf die Erreichung optischer Konstanz gesehen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die unsere Arbeiten unterstützte, sagen wir unsern verbindlichsten Dank.

#### 421. K. v. Auwers und H. Lorenz: Über Ringsprengung bei Cumaranon-Derivaten.

(Eingegangen am 8. Oktober 1926.)

In einer Reihe von Arbeiten<sup>1)</sup> hat der eine von uns mit seinen Mitarbeitern gezeigt, daß auf die Festigkeit des Heteroringes in Cumaranon-Substituenten in beiden Molekülhälften einen großen Einfluß haben. Es hatte sich u. a. ergeben, daß Cumaranone vom Typus A, in denen R und R' Alkyle sind, allen bisher angewendeten Spaltungsmitteln widerstehen, Cumaranone mit einem Alkyl im Furanring (B) besonders leicht spaltbar sind, und Verbindungen vom Schema C in der Mitte stehen.



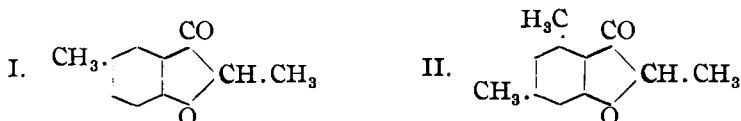
Bemerkenswerterweise sind aber nicht alle in 2-Stellung doppelt substituierten Cumaranone so beständig wie ihre Dialkyl-Derivate. Ersetzt man nämlich eines der beiden Alkyle durch Cl, Br, OH, OR oder OAc, so erhält man Substanzen, die ebensowenig widerstandsfähig sind wie die 2-Monoalkyl-cumaranone. Da die aufgeführten Substituenten sämtlich „negativen“ Charakter besitzen, schien es von Interesse, zu prüfen, wie „positive“ Radikale die Festigkeit des Heteroringes beeinflussen. Wir haben deshalb eine Reihe von Cumaranon-Substanzen dargestellt, in denen R Methyl, R' aber der Rest einer aromatischen Base, NH.Ar, ist.

Als Ausgangsmaterialien wählten wir das 2,5-Dimethyl- (I) und das 2,4,6-Trimethyl-cumaranon (II) als Vertreter zweier Typen von ungleicher Widerstandsfähigkeit, denn Methyl in *para*-Stellung zum Furan-Sauerstoff schwächt die Haltbarkeit des Ringes, während *meta*-ständiges umgekehrt wirkt. Beide Cumaranone wurden zunächst in ihre 2-Brom-Derivate übergeführt, die sich zwar an feuchter Luft leicht verändern, aber in reinem Zustande unter gutem Verschuß genügend lange aufbewahrt

<sup>30)</sup> B. 59, 2606 [1926]. <sup>31)</sup> Erlangen, 1925 und 1926.

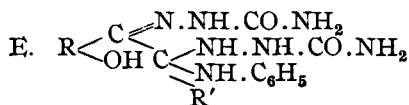
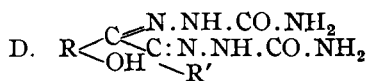
<sup>1)</sup> Literatur siehe A. 421, 108 [1919]; ferner B. 52, 94 [1919], 53, 2271 [1920]; J. pr. [2] 106, 231 [1923].

werden können. Der Austausch des Broms gegen die Reste des Anilins, *o*-Toluidins,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamins erfolgte in benzolischer Lösung rasch und glatt. Auf das 2-fach methylierte Cumaranon ließ man alle 4 Basen einwirken, auf das Trimethyl-Derivat nur Anilin und  $\alpha$ -Naphthylamin. Mit Diphenylamin und Dimethyl-anilin war keine glatte Umsetzung zu erzielen; Diamylamin lieferte ein öliges Reaktionsprodukt, auf dessen nähere Untersuchung verzichtet wurde.



Als spaltende Agenzien wurden Semicarbazid und *p*-Nitrophenyl-hydrazin angewandt. Im ersten Fall erwärmte man die Cumarone in alkoholisch-wäßriger Lösung mit der  $2\frac{1}{2}$ -fach molekularen Menge von essigsauerm Semicarbazid tagelang auf 40–50°; im anderen kochte man sie eine oder mehrere Stunden in Alkohol mit dem salzsauren Salz des Hydrazins.

Das Anilino- und das *o*-Toluidino-Derivat des 2,5-Dimethyl-cumarans wurden von Semicarbazid im Laufe einiger Tage aufgespalten. Während aber in allen früheren Fällen diese Reaktion zu den Disemicarbazonen der monocyclischen *o*-Oxy-diketone vom Schema D führte, der zweite, in 2-Stellung befindliche Substituent also als Halogenwasserstoff, Wasser, Alkohol oder Säure austrat, entstanden hier Disemicarbazone von der Form E, die den basischen Rest noch enthielten. Die Naphthylamin-Abkömmlinge wurden dagegen von Semicarbazid nicht angegriffen; auch die normalerweise zu erwartenden Mono-semicarbazone wurden nicht gebildet. Ähnliches wurde seinerzeit beim 2-Isopropyl-5-methyl-cumaranon<sup>2)</sup> beobachtet, das im Gegensatz zu anderen 2-Alkyl-Verbindungen des 5-Methyl-cumarans sich kaum mit Semicarbazid umsetzt, jedenfalls von ihm nicht gespalten wird. Der damals geäußerte Gedanke, daß die Raumerfüllung des Substituenten die Ursache des abnormen Verhaltens sein könne, dürfte auch hier zutreffen.



Daß von den Derivaten des 2,4,6-Trimethyl-cumarans eine größere Widerstandsfähigkeit zu erwarten war, wurde bereits gesagt. In der Tat blieb schon dessen Anilino-Verbindung bei der Behandlung mit Semicarbazid unverändert; das Naphthylamino-Derivat brauchte also gar nicht erst geprüft zu werden.

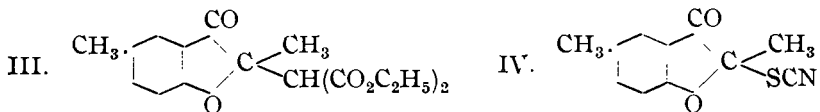
Salzsaures *p*-Nitrophenyl-hydrazin erwies sich, wie regelmäßig, auch hier als das kräftigere Spaltmittel. In sämtlichen genannten Amino-Derivaten sprengte es den Furanring und lieferte die *p, p'*-Dinitro-osazone der Oxy-diketone; die basischen Reste wurden aus den Molekülen verdrängt. Zwischen den Abkömmlingen des 2-fach und des 3-fach methylierten

<sup>2)</sup> B. 50, 1150ff., 1169 [1917].

Cumaranons bestand bei dieser Reaktion nur ein Unterschied in der Geschwindigkeit, denn sie verlief bei den ersteren erheblich rascher.

Die besprochenen Versuche haben somit gezeigt, daß die Einführung eines basischen Restes in die 2-Stellung eines 2-Alkyl-cumaranons dessen geringe Widerstandsfähigkeit gegen ringspaltende Agenzien ebensowenig zu erhöhen vermag, wie der Eintritt von Halogen, Hydroxyl oder Alkoxy. Man steht somit vor der bemerkenswerten Tatsache, daß nach den bisherigen Versuchen nur die Anwesenheit von 2 Alkylen im Furanring diesem größeren Beständigkeit verleiht, und zwar so große, daß alle bisherigen Spaltungsversuche gänzlich erfolglos waren. Valenzchemische und stereochemische Erklärungsversuche sind, soweit wir sehen können, vorläufig diesem Problem gegenüber gleich unzureichend.

Die Frage, ob diese charakteristische Wirkung der Alkyle erhalten bleibt, wenn man sie substituiert, soll noch geprüft werden. Einstweilen haben wir uns nur bemüht, aus dem 2-Brom-2,5-dimethyl-cumaranon und Natrium-malonester die Verbindung III zu gewinnen. Das Reaktionsprodukt, dessen Reinheit etwas zweifelhaft war, erwies sich gegen Semicarbazid widerstandsfähig; sein Verhalten gegen Nitrophenyl-hydrazin wurde noch nicht untersucht, da hierzu ein vollkommen reines Präparat erforderlich gewesen wäre.



Auch Versuche, eine Reihe anderer Radikale, z. B. SH, CN usw., an Stelle von Brom in Cumaranone einzuführen, verliefen unbefriedigend und sollen in anderer Form wiederholt werden. Dagegen gelang der Ersatz von Brom durch Rhodan in den beiden methylierten Cumaranonen ohne Schwierigkeit. Das Radikal ist in diesen Verbindungen so locker gebunden, daß man sie in der Kälte, wie rhodanwasserstoffsäure Salze, mit Silbernitrat titrieren kann. Als man die beiden Rhodanide mit Semicarbazid behandelte, machte wieder die verschiedene Stellung der Methylgruppen ihren Einfluß geltend, denn das 2,5-Derivat (IV) wurde verhältnismäßig rasch unter Abspaltung von Rhodanwasserstoff in das Disemicarbazon des Methyl-*p*-kresyl-diketons verwandelt, während die 3-fach methylierte Verbindung nach 5 Tagen noch unangegriffen war.

### Beschreibung der Versuche.

#### I. Derivate des 2,5-Dimethyl-cumaranons.

Das Ausgangsmaterial, das 2,5-Dimethyl-cumaranon (I), wurde nach der früher<sup>3)</sup> gegebenen Vorschrift dargestellt, nur kochte man das *o*-[ $\alpha$ -Chlor-propionyl]-*p*-kresol mit der  $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Natriumacetat und trieb das Rohprodukt mit Wasserdampf über, wodurch man es sofort völlig rein mit dem Schmp.  $63^{\circ}$  erhielt. Die Ausbeuten entsprachen den Angaben. Obwohl dieses Cumaranon sehr zur Autoxydation neigt<sup>4)</sup>, kann man doch reine Präparate in gut gefüllten Flaschen mit eingeschlifften Glasstopfen mehrere Wochen aufbewahren.

<sup>3)</sup> Auwers, B. **47**, 3307 [1914].

<sup>4)</sup> vergl. B. **49**, 820 [1916].

Dasselbe gilt für das 2-Brom-Derivat des Cumaranons, wenn man bei seiner Darstellung<sup>5)</sup> nach Möglichkeit Feuchtigkeit ausschließt und das fertige Präparat gut trocknet. Man muß jedoch dafür sorgen, daß die Substanz während des Aufbewahrens nicht mit feuchter Luft in Berührung kommen kann.

#### 2.5-Dimethyl-2-anilino-cumaranon.

Zu einer Lösung von 5 g (1 Mol.) Brom-cumaranon in trockenem Benzol gab man 3.6 g (2 Mol.) frisch destilliertes Anilin. Schon in der Kälte begann sich bromwasserstoffsäures Anilin abzuscheiden, dessen Menge beim Erhitzen rasch zunahm. Nach  $\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen filtrierte man ab, schüttelte das Filtrat mit verd. Salzsäure durch, trocknete über Natriumsulfat, verjagte das Benzol und krystallisierte den Rückstand aus einem Gemisch von Benzol und Schwerbenzin um. Ausbeute: 80% d. Th. Farblose, kleine Nadeln vom Schmp. 140°. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, mäßig in Benzol, schwer in Benzin. Wird von konz. Salzsäure aufgenommen.

0.0983 g Subst.: 0.2725 g CO<sub>2</sub>, 0.0517 g H<sub>2</sub>O. — 0.1326 g Subst.: 6.5 ccm N (20°, 746 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 75.8, H 6.0, N 5.5. Gef. C 75.6, H 5.9, N 5.5.

Als man eine konzentrierte, wäßrig-alkoholische Lösung von 1 g Anilino-dimethyl-cumaranon, 1.1 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 1.4 g Natriumacetat bei 40–50° stehen ließ, begann sich nach 1 $\frac{1}{2}$  Tagen ein Niederschlag abzuscheiden, dessen Menge nach 2 $\frac{1}{2}$  Tagen nicht mehr zunahm. Das Reaktionsprodukt, das Semicarbazon des *o*-[ $\alpha$ -Anilino- $\alpha$ -semicarbazido-propio]-*p*-kresols, wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmp. 216°. In den gebräuchlichen organischen Mitteln sehr schwer löslich.

0.0564 g Subst.: 0.1156 g CO<sub>2</sub>, 0.0312 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>N<sub>7</sub>. Ber. C 56.1, H 6.0. Gef. C 55.9, H 6.2.

Wurde das Anilino-cumaranon in alkohol. Lösung mit der 2 $\frac{1}{2}$ -fach molekularen Menge salzsaurem *p*-Nitrophenyl-hydrazin gelinde erwärmt, so bildete sich schon nach wenigen Minuten ein dicker Brei von roten Krystallen. Man kochte das Filtrat noch 1 Stde., bis sich nichts mehr abschied. Zur Reinigung wurde der Körper mehrfach mit Alkohol ausgekocht. Wie früher<sup>6)</sup> berichtet, ist der Schmelzpunkt für das *p,p'*-Dinitro-osazon des Methyl-*p*-kresyl-diketons wenig charakteristisch; für das vorliegende Präparat fand man ihn, wenn mäßig rasch erhitzt wurde, bei 264°.

Für die Analyse wurde die Substanz bei 150° getrocknet und erwies sich dann als wasser-frei.

0.0853 g Subst.: 0.1830 g CO<sub>2</sub>, 0.0368 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 58.9, H 4.5. Gef. C 58.5, H 4.8.

Um das bei der Reaktion abgespaltete Anilin nachzuweisen, leitete man durch die alkohol. Mutterlauge des Körpers nach Zusatz von Alkali Wasserdampf; das Destillat zeigte die Chlorkalk-Reaktion.

<sup>5)</sup> B. 47, 3315 [1914].

<sup>6)</sup> B. 50, 1587ff. [1917].

2,5-Dimethyl-2-*o*-toluidino-cumaranon.

Wurde analog dem Anilino-Derivat dargestellt. Lange, durchsichtige, farblose Prismen aus Äthylalkohol. Schmp. 126°. Hat ähnliche Löslichkeits-Verhältnisse wie das niedere Homologe.

0.1551 g Sbst.: 7.6 ccm N (20°, 740 mm). —  $C_{17}H_{17}O_2N$ . Ber. N 5.2. Gef. N 5.4.

Die Umsetzung mit Semicarbazid war nach 5 Tagen beendet. Das entstandene Semicarbazon des *o*-[ $\alpha$ -*o*-Toluidino- $\alpha$ -semicarbazido-propio]-*p*-kresols wurde 2-mal aus viel siedendem Alkohol umkrystallisiert. Farbloses Krystallpulver vom Schmp. 219°.

0.0876 g Sbst.: 0.1834 g CO<sub>2</sub>, 0.0503 g H<sub>2</sub>O.

$C_{18}H_{26}O_3N_7$ . Ber. C 57.1, H 6.3. Gef. C 57.1, H 6.4.

2,5-Dimethyl-2- $\alpha$ -naphthylamino-cumaranon.

Die Reaktion verlief etwas langsamer als beim Anilino-Derivat, fing aber auch schon in der Kälte an und war nach 2-stdg. Kochen vollendet. Winzige, glasglänzende, flache Nadeln aus verd. Alkohol oder Benzin vom Sdp. 90—100°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, mäßig in Benzin, schwer in Petroläther. Schmp. 103—105°.

0.1105 g Sbst.: 4.5 ccm N (18°, 755 mm). —  $C_{20}H_{17}O_2N$ . Ber. N 4.6. Gef. N 4.7.

Nach 5-tägigem Erwärmen mit Semicarbazid auf 40—50° hatte sich noch nichts aus der Lösung abgeschieden. Man dampfte ein, wusch den Rückstand mit Wasser und fand, daß er nahezu unverändertes Ausgangsmaterial — Schmp.: um 100° — war. Ein Mono- oder Di-semicarbazon war nicht gebildet worden.

Die Umsetzung mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin verlief ähnlich wie bei der Anilino-Verbindung. Das bei 150° getrocknete Reaktionsprodukt zersetzte sich bei 261° und war wiederum das *p,p'*-Dinitro-osazon des Methyl-*p*-kresyl-diketons. Allerdings wurde der Stickstoff-Gehalt um 1% zu niedrig gefunden, jedoch geschieht dies leicht bei derartigen Substanzen. Die Werte der Elementaranalyse lassen keinen Zweifel darüber, daß jener Körper vorlag, und nicht etwa ein Mischprodukt, das noch den Rest des Naphthylamins enthielt.

0.1471 g Sbst.: 0.3187 g CO<sub>2</sub>, 0.0624 g H<sub>2</sub>O. — 0.0932 g Sbst.: 14.3 ccm N (17°, 765 mm).

$C_{22}H_{20}O_6N_6$ . Ber. C 58.9, H 4.5, N 18.7. Gef. C 59.1, H 4.7, N 17.8.

2,5-Dimethyl-2- $\beta$ -naphthylamino-cumaranon.

Die Umsetzung ging wie beim  $\alpha$ -Derivat vor sich. Lichtgrau gefärbtes Krystallpulver aus verd. Alkohol. Löslichkeits-Verhältnisse ähnlich wie bei dem Isomeren.

0.0742 g Sbst.: 3.1 ccm N (14°, 756 mm). —  $C_{20}H_{17}O_2N$ . Ber. N 4.6. Gef. N 4.9.

Ein Versuch, den Heteroring durch Semicarbazid aufzusprengen, glückte ebenso wenig wie beim  $\alpha$ -Derivat.

## [2,5-Dimethyl-cumaranonyl-2]-malonsäure.

Zu einer Aufschlammung von Natrium-malonsäure-diäthylester in absol. Äther gab man die äquivalente Menge Brom-dimethyl-cumaranon, erhitzte das Gemisch auf dem Wasserbade, bis nach 5 Stdn. die Reaktion neutral war, schüttelte mit Wasser durch, trocknete die ätherische Schicht über Natriumsulfat und verjagte den Äther. Ein Vorversuch ergab,

daß das Reaktionsgemisch, ein dickes Öl, noch Malonester und gebromtes Cumaranon enthielt und sich auch im Vakuum nicht unzersetzt destillieren ließ. Man erhitzte daher das Öl zunächst unter einem Druck von 15 mm bis auf 120°, wobei der unverbrauchte Ester abdestillierte, verdünnte den Rückstand mit Benzol, gab eine passende Menge Anilin zu und kochte, bis sich kein bromwasserstoffsäures Anilin mehr ausschied. Dann schüttelte man die benzolische Lösung mit konz. Salzsäure durch und verdampfte zur Trockne. So erhielt man das Kondensationsprodukt fest und halogenfrei; nach dem Verreiben mit Petroläther schmolz es bei 42—45° und stellte ein weißes Pulver dar, das in den meisten organischen Mitteln leicht löslich war. Indessen zeigte die Verbrennung, daß dieses Präparat des [2.5-Dimethyl-cumaranonyl-2]-malonsäure-diäthylesters nicht ganz rein war.

0.1083 g Sbst.: 0.2607 g CO<sub>2</sub>, 0.0626 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 63.7, H 6.3. Gef. C 65.6, H 6.5.

Eine Probe des Esters verseifte man mit alkohol. Lauge und krystallisierte die anfangs zähe, schmierige Masse der freien Säure mehrfach aus Wasser und Essigsäure um. Feine, weiße Nadeln vom Schmp. 178°.

0.0778 g Sbst.: 6.0 ccm *n*<sub>10</sub>-NaOH. — C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Ber. Mol.-Gew. 264. Gef. Mol.-Gew. 259.

Nach 6-tägigem Erwärmen mit überschüssigem Semicarbazid auf 40—50° wurde der Ester unverändert zurückgewonnen.

Dagegen wurde er durch 2-stdg. Kochen mit salzsaurem *p*-Nitrophenyl-hydrazin in Alkohol in das mehrfach erwähnte *p,p'*-Dinitrosazon verwandelt.

Der Zersetzungspunkt der bei 150° getrockneten Substanz lag bei 259°.

0.0418 g Sbst.: 6.9 ccm N (17°, 749 mm). — C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 18.7. Gef. N 18.8.

### 2.5-Dimethyl-2-rhodan-cumaranon.

Äquimolekulare Mengen der Komponenten wurden in konzentrierter acetonischer Lösung zusammengegeben. Schon in der Kälte entstand sofort ein dicker Niederschlag von Bromkalium, den man nach einiger Zeit abfiltrierte. Man ließ das Filtrat noch 1/2 Stde. stehen, doch schied sich nichts mehr aus, auch wenn man noch etwas Rhodankalium hinzugab. Erwärmen war schädlich, da man dann beim Verdunsten des Acetons eine Schmiere erhielt, während das Reaktionsprodukt fest zurückblieb, wenn man den ganzen Versuch in der Kälte durchführte. Etwas Öl war allerdings auch dann beigemischt, vermutlich weil das Aceton nicht besonders gereinigt war, und daher etwas Feuchtigkeit und Methylalkohol enthalten haben wird. Durch Verreiben mit verd. Methylalkohol entfernte man das Öl und krystallisierte das Rhodanid aus Ligroin vom Sdp. 90—100° um. Ausbeute: 55% d. Th. Kleine, flache, glänzende Nadeln vom Schmp. 102°. Leicht löslich in den meisten organischen Mitteln.

0.1717 g Sbst.: 9.85 ccm N (12°, 743 mm). — 0.0888 g Sbst.: 0.0953 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. N 6.4, S 14.6. Gef. N 6.6, S 14.7.

Man erwärmte das Rhodanid in wäßrig-alkoholischer Lösung 2 Tage in der üblichen Weise mit überschüssigem Semicarbazid; dann schien sich der Niederschlag nicht mehr zu vermehren. Der Körper war schwefelfrei, alkali-löslich, schmolz bei 225—226° und stimmte auch in seinen übrigen

Eigenschaften mit dem bekannten Disemicarbazon des Methyl-*p*-kresyl-diketons<sup>7)</sup> überein. Im Filtrat wurde das entstandene Rhodansalz mit Eisenchlorid nachgewiesen.

## II. Derivate des 2.4.6-Trimethyl-cumaranon.

Das Ausgangsmaterial wurde nach der Vorschrift von Auwers und Müller<sup>8)</sup> dargestellt und über die Acetyl-Verbindung gereinigt. Man erhielt die Substanz in schönen Kristallen.

### 2.4.6-Trimethyl-2-brom-cumaranon.

Diese Verbindung ist seinerzeit nur in nicht ganz reinem Zustande als Öl erhalten worden. Wir gewannen sie ohne Schwierigkeit als festen Körper, indem wir trocknes Brom auf eine Lösung des reinen Ketons in trockenem Schwefelkohlenstoff bei Zimmer-Temperatur einwirken ließen und dann das Lösungsmittel im Luftstrom absaugten. Der Rückstand wurde aus Petroläther umkristallisiert. Feine, weiße Nadeln vom Schmp. 51°. Im allgemeinen leicht löslich.

Zur Brom-Bestimmung ließ man  $n_{10}$ -Silbernitrat zu einer Lösung der Substanz in Aceton fließen und titrierte den Überschuß des Silbers mit Rhodanammonium-Lösung zurück.

0.2134 g Sbst.: 8.2 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>. — C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. Br 31.3. Gef. Br 30.7.

### 2.4.6-Trimethyl-2-anilino-cumaranon.

Wurde wie das 2.5-Dimethyl-Derivat dargestellt. Glasglänzende, flache Nadeln aus Alkohol. Schmp. 136—137°. Ziemlich löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Benzin.

0.1587 g Sbst.: 7.2 ccm N (17°, 766 mm). — C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 5.2. Gef. N 5.3.

Salzsaures *p*-Nitrophenyl-hydrazin in siedender alkohol. Lösung wirkte erheblich schwerer ein als in den bisher besprochenen Fällen. Erst nach 2 Std. begann die Abscheidung eines roten, kristallinischen Pulvers, die sich im Laufe von weiteren 3 Std. stark vermehrte. Trotzdem enthielt das Reaktionsprodukt noch Ausgangsmaterial beigemischt, das durch mehrfaches Auskochen mit Alkohol entfernt wurde. Der Zersetzungspunkt des *p,p'*-Dinitro-osazons des Methyl-*symm. m*-xylenyl-diketons<sup>9)</sup> wurde bei 296° gefunden.

0.0724 g Sbst.: 0.1572 g CO<sub>2</sub>, 0.0336 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 59.7, H 4.8. Gef. C 59.2, H 5.2.

Eine Probe des Anilino-Derivates blieb 3 Wochen mit überschüssigem Semicarbazid bei Zimmer-Temperatur stehen; zum Schluß erwärmte man die Lösung noch 5 Tage gelinde auf dem Wasserbad. Eine Umsetzung war nicht eingetreten.

### 2.4.6-Trimethyl-2- $\alpha$ -naphthylamino-cumaranon.

Nach dem üblichen Schema gewonnen. Derbe, weiße Prismen aus Alkohol. Schmp. 167—168°. Mäßig löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Benzol, schwer in Benzin.

0.1837 g Sbst.: 7.3 ccm N (17°, 767 mm). — C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 4.4. Gef. N 4.6.

<sup>7)</sup> Auwers, B. 47, 3309 [1914], 50, 1610 [1917].

<sup>8)</sup> B. 50, 1171 [1917]. <sup>9)</sup> B. 50, 1609 [1917].

Gegen salzsaures *p*-Nitrophenyl-hydrazin verhielt sich der Körper ebenso wie die Anilino-Verbindung. Das entstandene Dinitro-osazon zersetzte sich bei 300°.

0.0408 g Subst.: 0.0887 g CO<sub>2</sub>, 0.0183 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 59.7, H 4.8. Gef. C 59.3, H 5.0.

Von Semicarbazid wurde der Heteroring des Naphthylamino-Derivates nicht aufgesprengt.

#### 2.4.6-Trimethyl-2-rhodan-cumaranon.

Wurde wie das niedere Homologe dargestellt. Kurze, weiße Prismen aus Ligroin vom Sdp. 50–60°. Schmp. 78°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

0.1008 g Subst.: 5.2 ccm N (18°, 765 mm). — C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. N 6.0. Gef. N 6.0.

Als man auf die Substanz Semicarbazid ebenso lange einwirken ließ wie auf die Anilino-Verbindung, gewann man gleichfalls das Ausgangsmaterial unverändert zurück.

Marburg, Chemisches Institut.

### 422. Erich Schmidt, Friedrich Trefz und Hans Schnegg: Quantitative Bestimmung der Hexosen durch Gärung. (Zur Kenntnis pflanzlicher Inkrusten, VII.).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften u. d. Gärungsphysiol. Institut d. Hochschule für Landwirtschaft u. Brauerei in Weihenstephan.]

(Eingegangen am 7. Oktober 1926.)

#### I.

Für die Aufklärung konstitutioneller Fragen der pflanzlichen Zellmembran ist die quantitative Bestimmung der Hexosen in den Hydrolysaten von Hemi-cellulosen außerordentlich wichtig. Von den in Hemi-cellulosen vorkommenden Hexosen: *d*-Glucose, *d*-Fructose, *d*-Galaktose und *d*-Mannose ist auf chemischem Wege nur die letzte Verbindung auf Grund ihrer schwerlöslichen Phenyl-hydrzone<sup>1)</sup> bestimmbar. Auf biochemischem Wege besteht die Möglichkeit, Galaktose zu ermitteln, infolge ihres abweichenden Verhaltens gegenüber einigen Hefen. Während nämlich die übrigen Monosen, die man auch als Zymo-hexosen bezeichnet, von allen Hefen vergoren werden, wird die Galaktose von vielen Hefen nicht oder erst nach längerer Zeit angegriffen. Wird daher ein galaktose-haltiges Zuckergemisch mit einer Hefe behandelt, die Galaktose nicht vergärt, so erhält man die Menge der Zymo-hexosen. Eine zweite Bestimmung mit Hilfe einer Galaktose vergärenden Hefe ergibt die Summe aller Hexosen. Aus der Differenz der bei den Gärungen erhaltenen Werte errechnet man die Menge der Galaktose.

Wir konnten nun feststellen, daß das bisherige Verfahren, Zucker durch spezifische Gärung quantitativ zu bestimmen, noch wenig ausgebildet, einer weitgehenden Verbesserung bedurfte, um den analytischen Anforderungen bei der Ermittlung konstitutioneller Verhältnisse von Polysacchariden zu

<sup>1)</sup> E. Bourquelot und H. Hérissé, C. r. **129**, 339 [1899]; F. Lenze, B. Pleus und J. Müller, J. pr. [2] **101**, 236ff. [1921].