

Tetrathionat: 0.2028, 0.1554 g Sbst. verbr. 9.8, 7.6 ccm 0.1-n. NaOH und gaben 0.4644, 0.3472 g BaSO₄.

C₁₂H₁₂N₂, H₂S₄O₆. Ber. Äq. 205, S 31.4. Gef. Äq. 207, 205, S 30.8, 30.7.

Trithionat: 0.1338 g Sbst. verbr. 7.3 ccm 0.1-n. NaOH und gaben 0.2460 g BaSO₄. — 0.1546, 0.1676 g Sbst. verbr. 8.2, 9.0 ccm 0.1-n. NaOH.

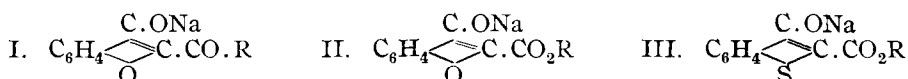
C₁₂H₁₂N₂, H₂S₃O₆. Ber. Äq. 189, S 25.5. Gef. Äq. 183, 188.5, 186.5, S 25.3.

64. K. v. Auwers: Über Alkylierungen.

(Nach Versuchen von Th. Bahr, G. Wegener und Chr. Wiegand.)

(Eingegangen am 11. Januar 1928.)

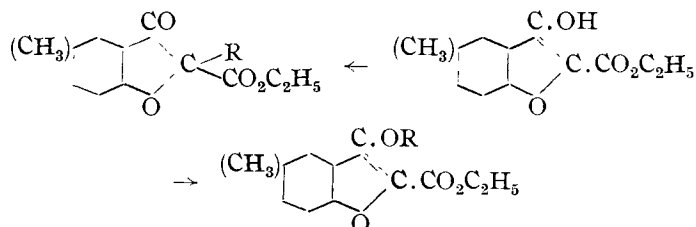
Vor etwa 15 Jahren teilte ich mit¹⁾, daß Alkylhaloide und Dialkylsulfate als Alkylierungsmittel sich nicht nur in der Stärke ihrer Wirkung unterscheiden, sondern in bestimmten Fällen auch verschiedene Produkte liefern können. So wurde u. a. festgestellt, daß bei der Behandlung der Natriumsalze von den Typen:



mit Dialkylsulfat regelmäßig *O*-Äther entstehen, während Alkylhaloide Verbindungen nach I und II ganz überwiegend, solche nach III wenigstens zum Teil in *C*-Alkyl-Derivate verwandeln. Gleichzeitig beobachtete man, daß bei den Alkylierungen mit Alkylhaloide das Mengenverhältnis zwischen entstandenem *O*- und *C*-Derivat nicht in allen Fällen das gleiche war, sondern deutlich von der Natur der angewandten Halogenverbindung abhing.

Später wurden ähnliche Verhältnisse bei den Indazolen und verwandten Körpern aufgefunden²⁾, denn beispielsweise auf die Entstehung von 1- oder 2-*N*-Alkyl-indazolen übt — neben den Versuchsbedingungen — die Art des Alkylhaloide einen tiefgehenden Einfluß aus. Erhöhtes Interesse gewannen diese Beobachtungen dadurch, daß hierbei anscheinend die Valenz-Bearspruchung der einzelnen Radikale eine gewisse Rolle spielte, und dies gab Anlaß, diese Alkylierungsvorgänge in einigen Fällen genauer zu studieren.

Gemeinsam mit Hrn. Wegener habe ich zunächst Alkylierungsversuche mit dem 3-Oxy-cumaron-2-carbonsäure-äthylester und dessen 5-Methylderivat angestellt, wobei die Umsetzungen im Sinne des Schemas:

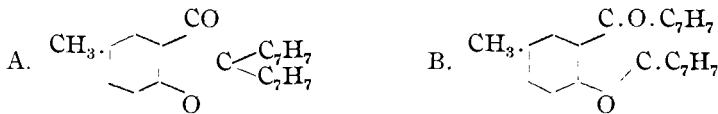


¹⁾ B. 45, 994 [1912]; A. 393, 338 [1912].

²⁾ vergl. z. B. B. 54, 1738 [1921], 57, 1098 [1924].

verlaufen konnten. Um das Mengenverhältnis der entstandenen Verbindungen zu bestimmen, kochte man das Reaktionsgemisch 1—2 Stdn. mit starker wäßriger Kalilauge und trieb darauf die durch Spaltung der *C*-Derivate entstandenen 2-Alkyl-cumarone mit Wasserdampf über oder entfernte sie durch Ausschütteln mit Äther. Aus der alkalischen Lösung fällte man dann die *O*-Äther der Oxy-cumarilsäuren aus.

Während bei diesen Reaktionen in der Regel ausschließlich Mono-alkyl-derivate gebildet wurden, erhielten wir bei der Benzylierung des 5-Methyloxy-cumarilsäure-esters, wenn mit einem Überschuß von Benzylchlorid gearbeitet wurde, ein Di-benzyl-derivat, das der Formel A oder B entsprechen konnte:



Wie erwartet, erwies sich die erste Formel als richtig, da der Körper von kochenden Säuren nicht angegriffen wurde, während die Verbindung B leicht zu einem Mono-benzyl-derivat hätte verseift werden müssen.

Die wesentlichen Ergebnisse der Alkylierungsversuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle I.

| Alkylhaloid | Oxy-cumarilsäure-ester | | 5-Methyl-oxy-cumarilsäure-ester | |
|----------------------------------|------------------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|
| | <i>C</i> -Derivat % | <i>O</i> -Derivat % | <i>C</i> -Derivat % | <i>O</i> -Derivat % |
| Methyljodid | 53 | 42.5 | 54 | 34 |
| Äthyljodid | 22.5 | 36 | 12.5 20.5 | 46.5 38 |
| <i>n</i> -Propylbromid | 29 | 56.5 | 29.5 23 | 59 47 |
| Allylbromid | 79.5 73.5 | — — | 55.5 44 | — — |
| Benzylchlorid | 68.5 | 29.5 | 65 71.5 | 28 22.5 |

Bei diesen Versuchen waren die Ester in der 10-fachen Menge absol. Alkohol gelöst; die Halogenverbindungen wurden im Überschuß angewandt; nur vom Benzylchlorid nahm man die theoretische Menge, da sonst das erwähnte Di-benzyl-derivat entstand. *O*-Allyläther konnten nicht gefaßt werden; an ihrer Stelle erhielt man entweder harzige Substanzen oder unverändertes Ausgangsmaterial.

Die Zahlen der Tabelle haben, wie ohne weiteres ersichtlich, ungleichen Wert. Wo die Summe der erhaltenen *C*- und *O*-Derivate etwa 80% d. Th. erreicht oder übersteigt und außerdem Kontrollversuche die zuerst gewonnenen Daten im wesentlichen bestätigen, darf man den Zahlen größeres Gewicht beilegen, als in den Fällen, wo die Gesamtausbeuten unbefriedigend sind und die Ergebnisse von Parallelversuchen stark voneinander abweichen. Der Grund für diese Abweichungen kann darin liegen, daß nicht immer genau die

gleichen Versuchsbedingungen eingehalten wurden. Beispielsweise wurde beim ersten Versuch zur Äthylierung des 5-Methyl-oxy-cumarilsäure-esters das Gemisch nur eben bis zum Eintritt der neutralen Reaktion gekocht, während es beim zweiten Versuch einige Stunden länger erhitzt wurde. Auf Kosten des *O*-Äthers war die Menge des *C*-Derivates vermehrt worden, doch ist es vorläufig fraglich, ob dies auf eine Umlagerung fertig gebildeten *O*-Äthers zurückzuführen ist, da diese Möglichkeit noch nicht experimentell geprüft worden ist. Auch die Konzentration spielt eine Rolle, dann ein Benzylierungsversuch, bei dem in der 5-fachen Konzentration gearbeitet wurde, lieferte nicht weniger als 85% *C*-Derivat.

Noch ein weiterer Umstand beeinträchtigt die Vergleichbarkeit der erhaltenen Zahlen, nämlich die Verwendung von Jodiden, Bromiden und Chloriden nebeneinander. Erst später, bei Gelegenheit anderer Versuche, wurde erkannt, daß unter sonst gleichen Bedingungen die Art des Halogens nicht nur die Geschwindigkeit, sondern auch den Verlauf derartiger Umsetzungen beeinflussen kann. Bei ausschließlicher Benutzung der gleichen Art von Haloiden würde sich daher vermutlich das Zahlenverhältnis etwas ändern.

Diese Unsicherheiten lassen es vorläufig nicht zu, die einzelnen Alkyle nach der Neigung ihrer Haloide zur Bildung von *C*-Derivaten oder *O*-Äthern in einer bestimmten Reihenfolge anzuordnen. Eins aber ist schon jetzt mit Sicherheit zu erkennen: daß nämlich die Haloide solcher Radikale, die sich durch geringen Affinitäts-Verbrauch auszeichnen, wie Allyl und Benzyl, ganz überwiegend *C*-Derivate liefern, während echte Alkyle, wie Äthyl und Propyl, die Entstehung von *O*-Äthern begünstigen. Das Anfangsglied der Alkyle, Methyl, nimmt eine Mittelstellung ein, was mit den Erfahrungen übereinstimmt, die man über seine Valenz-Beanspruchung in stickstoffhaltigen Verbindungen gemacht hat.

Eine Beziehung zwischen den Valenz-Verhältnissen der verschiedenen Radikale, bzw. der Haftfestigkeit der mit ihnen verbundenen Halogenatome und dem Verlauf der Alkylierung ist demnach zweifellos vorhanden, und es wäre an sich wünschenswert gewesen, diesen Zusammenhang, vor allem in der Reihe der homologen Alkyle, zahlenmäßig genauer zu bestimmen. Wir haben jedoch von solchen Versuchen abgesehen, da sich die Haloide der höheren Alkyle zu schwierig mit den Oxy-cumarilsäure-estern umsetzen. Beispielsweise hatte Isobutylbromid nach 14-stdg. Kochen unter Quecksilber-Verschluß so gut wie gar nicht eingewirkt. Bei solchen Unterschieden in der Reaktionsfähigkeit der einzelnen Haloide konnte man nicht erwarten, bei weiteren Alkylierungsversuchen mit diesen Estern streng vergleichbare Werte zu erhalten, und wir haben uns daher mit jenem Ergebnis, das nur den charakteristischen Unterschied zweier Gruppen von Radikalen wiedergibt, fürs erste begnügt.

Eine zweite Reihe von Versuchen habe ich mit Hrn. Bahr am 1-Cyan-cyclohexanon-(2) angestellt. Wurde das Natriumsalz dieser Verbindung in alkoholischer Aufschlammung mit Alkylhaloiden erhitzt, so entstanden regelmäßig *C*-Derivate und *O*-Äther nebeneinander. Die folgende Tabelle gibt an, wieviel Gramme des Natriumsalzes angewendet wurden, nach welcher Zeit die Umsetzung beendet war, d. h. das Gemisch neutral reagierte, und welches das Mengenverhältnis zwischen den beiden Arten von Reaktionsprodukten war.

Tabelle II³⁾.

| Alkylhaloid | Salzmenge in g | Zeit in Stdn. | C-Derivat % | O-Äther % |
|-----------------------|-------------------|--------------------------------|----------------|--------------|
| Methyl-bromid | 10 | 10 | 81* | 19* |
| „ -jodid | 10 | 7 | 82 | 18 |
| Äthyl-bromid | 13 | 15 | 39* | 61* |
| „ -jodid | 13 | 11 ¹ / ₂ | 65 | 35 |
| n-Propyl-bromid | 13 | 30 | 31 | 69 |
| „ -jodid | 8,5 | 18 ¹ / ₂ | 59 | 41 |
| Allyl-bromid | 13 | 1 | 96 | 4 |
| Benzyl-bromid | 8,5 | 1 ³ / ₄ | 88 | 12 |

Man ersieht aus der Tabelle zunächst, daß die Jodide regelmäßig mehr *C*-Derivate liefern als die Bromide, und daß im allgemeinen um so mehr *C*-Derivat gebildet wird, je rascher sich die Umsetzung vollzieht. Eine Ausnahme von der zweiten Regel bildet nur das Äthylbromid oder das Propyljodid, doch ist es fraglich, ob nicht diese Unregelmäßigkeit nur scheinbar, d. h. durch die Unvollkommenheit der Methode (s. unten) bedingt ist.

Ferner erkennt man, daß, wie bei den Oxy-cumarilsäure-estern, die Haloide des Allyls, Benzyls und Methyls die Bildung von *C*-Derivaten begünstigen, während die Äthyl- und Propyl-haloide es weniger tun oder sich sogar umgekehrt verhalten.

Allerdings läßt die Methode an Genauigkeit zu wünschen übrig. Wie bereits an anderer Stelle⁴⁾ mitgeteilt wurde, beruht die Trennung der *C*- und *O*-Derivate darauf, daß nur die ersteren mit Semicarbazid reagieren. Aus der Menge des erhaltenen Semicarbazons wurde die Ausbeute an *C*-Derivat berechnet; was an 100 fehlte, wurde als *O*-Äther angesehen. Da die Umsetzung mit Semicarbazid in der Regel nicht quantitativ verlaufen wird, und das entstandene Semicarbazon nicht ohne jeden Verlust gewonnen werden kann, werden im allgemeinen die Ausbeuten an *C*-Derivaten in Wirklichkeit etwas höher und die an *O*-Äthern entsprechend niedriger sein, als in der Tabelle angegeben ist. Dieser Fehler wird jedoch bei allen Versuchen ziemlich gleich sein, so daß zwar der absolute Wert der Zahlen etwas unsicher ist, ihre Vergleichbarkeit aber dadurch nicht wesentlich beeinträchtigt wird.

Die Bahrschen Versuche sind später von Hrn. Wiegand wiederholt und ergänzt worden. Es wurde dabei auf möglichste Gleichheit der Versuchsbedingungen geachtet; namentlich wurden stets gleiche Mengen von Natriumsalz (7,3 g) und die 1¹/₂-fache molekulare Menge des betreffenden Alkylhaloids angewandt, und ebenso geschah die Aufarbeitung nach einem bestimmten Schema. Die Ergebnisse bestätigen im großen und ganzen die Bahrschen Beobachtungen; nur bei dem Versuch mit Benzylbromid war die relative Ausbeute an *C*-Derivat geringer als früher. Daß bei der Verwendung von Benzylchlorid weniger *C*-Derivat erhalten wurde als mit dem Bromid, entspricht dem erwähnten Unterschied in der Wirkungsweise von Jodiden und Bromiden. Auffallend wenig — 21% — *C*-Derivat wurde mit Iso-propyljodid erhalten, jedoch wurde bis jetzt nur ein Versuch angestellt; Nachprüfung ist hier erforderlich.

³⁾ Die mit einem Sternchen versehenen Zahlen sind Mittelwerte.

⁴⁾ A. 441, 85 [1925].

Kurz sei noch erwähnt, daß man zur restlosen Erfassung des gebildeten *C*-Derivats gelegentlich versuchte, es nicht als Semicarbazon, sondern als *p*-Nitrophenyl-hydrason abzuscheiden. In der Tat erhielt man bei einem Äthylierungsversuch auf diese Weise einen nicht nur absolut, sondern auch relativ reichlicheren Niederschlag; es ist jedoch fraglich, ob nicht durch die geringe Menge der aus dem angewandten salzsauren *p*-Nitrophenyl-hydrazin freiwerdenden Salzsäure, selbst unter mildesten Bedingungen, etwas von den sehr empfindlichen *O*-Äthern verseift werden kann, und dadurch eine neue Fehlerquelle in die Bestimmungen hineinkommt. Wir haben daher von systematischen Versuchen nach dieser Richtung hin abgesehen.

Unsere Beobachtungen an den Oxy-cumarilsäure-estern sowohl, wie an den Cyan-cyclohexanonon stehen vollkommen im Einklang mit den bekannten Forschungen Claisens über die Alkylierung der Phenole. Bei allen 3 Körpergruppen sind es die Haloide mit locker gebundenem Halogenatom, die nach der Bildung von *C*-Derivaten streben; das Maß von Bindekraft, über das die verschiedenen Radikale verfügen, ist also von wesentlicher Bedeutung für den Ablauf der Reaktionen bei diesen Verbindungsarten. Aber es ist nicht allein ausschlaggebend, sondern die Richtung der Umsetzung hängt auch von der Natur der zu alkylierenden Stammsubstanz ab. Beim Acetessigester beispielsweise und ähnlichen Substanzen sind derartige Unterschiede in der Wirkungsweise der einzelnen Haloide bisher nicht beobachtet worden; ebenso sind sie bei β -Diketonen unseres Wissens in dieser Weise nicht bekannt. Selbst nächste Analogien scheinen zu versagen, denn z. B. die Alkylierung von Cyan-cyclopentanon verläuft nach den Angaben von Best und Thorpe⁵⁾ anders als bei seinem Ringhomologen. Auf der anderen Seite sind, wie bereits gesagt, ähnliche Unterschiede im Verhalten der hier besprochenen Halogenverbindungen bei der Alkylierung der Indazole festgestellt worden. Jeder Versuch einer Erklärung hat also eine ganze Anzahl von Faktoren zu berücksichtigen.

Die Ansichten von Michael, W. Wislicenus, Claisen⁶⁾ u. a. über die Umsetzungen tautomerer Verbindungen sind bekannt; auch ich selber habe mich vor einem Jahr eingehend darüber ausgelassen⁷⁾. Da den Ausführungen der verschiedenen Forscher im Augenblick kaum etwas Neues hinzugefügt werden könnte, mag von weiteren Erörterungen abgesehen werden. Nur sei zum Schluß nochmals betont, daß die Valenz-Beanspruchung der Radikale zwar ein Faktor von anscheinend wesentlicher Bedeutung für die besprochenen Regelmäßigkeiten ist, man aber bei der Kompliziertheit der Verhältnisse nicht erwarten darf, auf diesem Wege ein sicheres Maß für den Affinitätsverbrauch der Radikale zu gewinnen, zumal diesem und ähnlichen Begriffen immer noch etwas Unbestimmtes anhaftet.

Beschreibung der Versuche.

I. Alkylierungsversuche mit Oxy-cumaril-carbonsäure-estern. (Bearbeitet von G. Wegener.)

Als erstes Ausgangsmaterial diente der 2-Oxy-cumarilsäure-äthylester, der nach der früher⁸⁾ gegebenen Vorschrift in guter Ausbeute gewonnen wurde. Ein Versuch, bei der Darstellung des [*o*-Aldehydo-phenoxy]-

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London **95**, 711 [1909].

⁶⁾ vergl. besonders A. **442**, 221 ff. [1925].

⁷⁾ Sitz.-Ber. Ges. Bef. ges. Naturw., Marburg **1925**.

⁸⁾ A. **393**, 352 [1912].

essigsäure-esters an Stelle von Brom-essigsäure-ester die entsprechende Chlorverbindung anzuwenden, erwies sich als unvorteilhaft.

Methylierung: 5 g Ester, 5.2 g Jodmethyl und 0.7 g Natrium in 50 ccm absol. Alkohol wurden 4–5 Stdn. unter Quecksilber-Verschluß gekocht. Man destillierte darauf das überschüssige Jodmethyl und einen Teil des Alkohols ab, versetzte den Rückstand mit einer Lösung von 2 g Ätzkali in 10 ccm Wasser, erhitzte 2 Stdn. zum Sieden und trieb das entstandene 2-Methyl-cumaranon mit Wasserdampf ab. Ausbeute 1.9 g. Aus dem Rückstand fiel beim Ansäuern die 3-Methoxy-cumarilsäure aus, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 166–167° schmolz.

Äthylierung: Aus 5 g Ester, 5.7 g Jodäthyl und 0.7 g Natrium erhielt man in derselben Weise 1 g 2-Äthyl-cumaranon, das unter 11 mm Druck bei 110–112° siedete, und 1.8 g 3-Äthoxy-cumarilsäure vom Schmp. 169–170°.

Propylierung: Die Lösung von 8 g Ester, 7.2 g *n*-Propylbromid und 1.1 g Natrium in 80 g absol. Alkohol reagierte erst nach 9-stdg. Kochen neutral. Die Ausbeute an 2-Propyl-cumaranon betrug 1.95 g. Der Körper ist ein gelbes Öl, das unter 13 mm Druck bei 125.5–126° siedet.

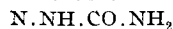
0.2273 g Sbst.: 0.6227 g CO₂, 0.1423 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₂. Ber. C 75.0, H 6.9. Gef. C 74.7, H 7.0.

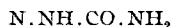
$d_4^{23.1} = 1.0914$, $d_4^{20} = 1.094$. — $n_D^{20} = 1.53829$, $n_{He}^{20} = 1.54465$, $n_D^{20} = 1.56150$, $n_D^{20} = 1.58001$ bei 23.1°; $n_{He}^{20} = 1.5459$.

| | M _x | M _D | M _β —M _α | M _γ —M _σ |
|--|----------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Ber. für C ₁₁ H ₁₂ O ₂ (176.10) . . . | 48.54 | 48.85 | 1.03 | 1.67 |
| Gef. | 50.49 | 50.99 | 1.80 | 3.21 |
| EM | +1.95 | +2.14 | +0.77 | +1.54 |
| ES | +1.11 | +1.22 | +75% | +92% |

Durch essigsäures Semicarbazid wurde, wie bei anderen 2-Alkyl-cumaranonen, der sauerstoff-haltige Ring aufgesprengt. Das dadurch entstehende Disemicarbazon



des [*o*-Oxy-phenyl]-propyl-diketons, HO.C₆H₄.C.C.CH₂.CH₂.CH₃, ist im all-



gemeinen schwer löslich, jedoch leicht in heißem Methylalkohol, und schmilzt bei 210° bis 211°. Nach der vollständigen Analyse enthält der Körper 1 Mol. Wasser, wie dies oft bei derartigen Substanzen beobachtet worden ist⁹⁾.

0.1167 g Sbst.: 0.2078 g CO₂, 0.0628 g H₂O. — 0.0763 g Sbst.: 17.6 ccm N (19°, 742 mm).

C₁₃H₂₀O₄N₆. Ber. C 48.1, H 6.2, N 25.9. Gef. C 48.6, H 6.0, N 25.7.

Vom Propyläther der 3-Oxy-cumarilsäure wurden 4.8 g gewonnen. Lange, durchsichtige Prismen aus verd. Alkohol. Schmilzt bei 154–155° unt. Zers. Im allgemeinen leicht löslich, mäßig in Benzin.

0.1201 g Sbst.: 0.2880 g CO₂, 0.0588 g H₂O.

C₁₂H₁₂O₄. Ber. C 65.4, H 5.5. Gef. C 65.4, H 5.5.

Allylierung: 5.8 g Ester, 4.3 g Allylbromid und 0.97 g Natrium in 58 g absol. Alkohol wurden 4 Stdn. gekocht. 3.9 g 2-Allyl-cumaranon wurden erhalten. Schwach gelbes Öl vom Sdp._{13.5} 132°.

0.2973 g Sbst.: 0.8283 g CO₂, 0.1544 g H₂O.

C₁₁H₁₀O₂. Ber. C 75.8, H 5.8. Gef. C 76.2, H 5.8.

⁹⁾ vergl. B. 50, 1595 [1917].

$d_4^{14.5} = 1.1068$, $d_4^{20} = 1.101$. — $n_D = 1.55705$, $n_{He} = 1.56384$, $n_\beta = 1.58169$, $n_\gamma = 1.59962$ bei 14.5° ; $n_{He}^{20} = 1.5614$.

| | M_α | M_D | $M_\beta - M_\alpha$ | $M_\gamma - M_\alpha$ |
|---|------------|-------|----------------------|-----------------------|
| Ber. für $C_{11}H_{10}O^{\prime}O''\overline{[4]}$ (174.08) ... | 48.04 | 48.38 | 1.12 | 1.81 |
| Gef. | 50.64 | 51.14 | 1.83 | 3.14 |
| EM | +2.60 | +2.76 | +0.71 | +1.33 |
| EΣ | +1.49 | +1.59 | +63 % | +73 % |

Benzylierung: Ein Versuch mit äquimolekularen Mengen Ester (6 g) und Benzylchlorid (3.7 g) lieferte 4.45 g 2-Benzyl-cumaranon. Da diese Substanz mit Wasserdampf nur wenig flüchtig ist, wurde sie dem alkalischen Reaktionsgemisch durch Äther entzogen. Gelbes, dickflüssiges Öl, das unter 11 mm Druck bei $193-195^\circ$ siedet.

0.1778 g Sbst.: 0.5221 g CO_2 , 0.0889 g H_2O .

$C_{15}H_{12}O_2$. Ber. C 80.3, H 5.4. Gef. C 80.1, H 5.6.

$d_4^{14.7} = 1.1712$, $d_4^{20} = 1.166$. — $n_D = 1.59841$, $n_{He} = 1.60580$, $n_\beta = 1.62536$ bei 19.7° ; $n_{He}^{20} = 1.6034$.

| | M_α | M_D | $M_\beta - M_\alpha$ |
|---|------------|-------|----------------------|
| Ber. für $C_{15}H_{12}O^{\prime}O''\overline{[5]}$ (224.10) ... | 63.25 | 63.72 | 1.54 |
| Gef. | 65.32 | 65.97 | 2.36 |
| EM | +2.07 | +2.25 | +0.82 |
| EΣ | +0.92 | +1.00 | +53 % |

Das durch Einwirkung von essigsäurem Seinicarbazid entstehende Disemicarbazon des [o-Oxy-phenyl]-benzyl-diketons bildet wasserhelle, derbe, monokline Kristalle, ist nur in heißem Eisessig leicht löslich und schmilzt bei $219-220^\circ$ unt. Zers. Eine Stickstoff-Bestimmung deutete auf einen Gehalt von 2 Mol. Wasser hin, jedoch wird bei diesen Substanzen der Stickstoffgehalt leicht zu niedrig gefunden. 0.1346 g Sbst.: 25.6 ccm N (19° , 744 mm). — $C_{17}H_{22}O_5N_6$. Ber. N 21.5. Gef. N 21.3.

Der Benzyläther der 3-Oxy-cumarilsäure fiel beim Ansäuern erst als gelbe, halb feste Masse aus. Man nahm diese in Äther auf, trocknete, verdampfte und kristallisierte den Rückstand aus verd. Alkohol um. Weiße, spießförmige Nadeln vom Schmp. $159-160^\circ$. In Schwerbenzin und Ligroin ziemlich schwer, im übrigen leicht löslich. Ausbeute: 2.3 g.

0.1063 g Sbst.: 0.2779 g CO_2 , 0.0437 g H_2O .

$C_{16}H_{12}O_4$. Ber. C 71.6, H 4.5. Gef. C 71.3, H 4.6.

Für die zweite Reihe von Versuchen diente der 5-Methyl-3-oxy-cumarilsäure-äthylester als Ausgangsmaterial, der gleichfalls in der früher¹⁰⁾ angegebenen Weise dargestellt wurde.

Methylierung: Aus 5 g Ester und 6 g Methyljodid wurden 2 g 2.5-Dimethyl-cumaranon vom Schmp. 62° und 1.6 g 5-Methyl-3-methoxy-cumarilsäure gewonnen. Der Schmelzpunkt der Säure wurde etwas höher als früher, nämlich bei 183° , gefunden.

Äthylierung: Ein Versuch mit 5 g Ester und 6 g Jodäthyl, bei dem 1-2 Stdn. gekocht wurde, ergab 0.5 g 5-Methyl-2-äthyl-cumaranon und 2.32 g 5-Methyl-2-äthoxy-cumarilsäure; ein zweiter mit den gleichen Mengen, bei dem aber 4-5 Stdn. erhitzt wurde, 0.82 g vom Cumaranon und 1.9 g von der Säure. Die Schmelzpunkte der beiden Substanzen entsprachen Literatur-Angaben.

¹⁰⁾ A. 393, 365 [1912].

¹¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 106, 247 [1923].

Propylierung: Ein Gemisch von 10.2 g Ester, 8.3 g *n*-Propylbromid und 1.4 g Natrium in 100 g absol. Alkohol reagierte erst nach 11-stdg. Kochen neutral. Vom 5-Methyl-2-propyl-cumaranon¹¹⁾ erhielt man 2.6 g, vom Propyläther der 3-Oxy-cumarilsäure 6.4 g. Diese Säure krystallisiert aus verd. Alkohol in derben, weißen Rhomboedern, schmilzt bei langsamem Erhitzen unt. Zers. bei 159–160° und ist im allgemeinen leicht löslich, schwer in Benzol und Benzin.

0.1483 g Sbst.: 0.3620 g CO₂, 0.0800 g H₂O.

C₁₃H₁₄O₄. Ber. C 66.6, H 6.0. Gef. C 66.6, H 6.0.

Allylierung: 8 g Ester und 4.4 g Allylbromid lieferten 3.8 g 5-Methyl-2-allyl-cumaranon. Der Körper ging mit Wasserdampf als farbloses Öl über, erstarrte beim Abkühlen und krystallisierte aus verd. Alkohol in langen, durchsichtigen Prismen. Schmp. 56–57°. In den gebräuchlichen organischen Mitteln sehr leicht löslich.

0.1189 g Sbst.: 0.3351 g CO₂, 0.0699 g H₂O.

C₁₂H₁₂O₂. Ber. C 76.6, H 6.4. Gef. C 76.9, H 6.6.

N.NH.CO.NH₂
 .. carbazid erhielt man das Disemicarbazon des
 CH₃.C₆H₄(OH).C.C.CH₂.CH:CH₂ *p*-Kresyl-allyl-diketons. Leicht löslich in
 N.NH.CO.NH₂ heißem Eisessig. Krystallisiert aus Wasser in
 derben, wasserhellen, rhombischen Prismen, die,
 langsam erhitzt, bei 200° schmelzen, und der Analyse zufolge 1 Mol. Wasser enthalten.
 0.0643 g Sbst.: 13.85 ccm N (14°, 748 mm). — C₁₄H₂₀O₄N₆. Ber. N 25.0. Gef. N 24.8.

Das *p*, *p'*-Dinitro-osazon desselben Diketons fiel beim kurzen Kochen einer alkoholischen Lösung des Cumaranons und *p*-Nitrophenyl-hydrazins aus, und wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Lange, orangefarbige, zu Büscheln verwachsene Nadeln. Zersetzt sich zwischen 165° und 170°. Auch diese Substanz ist nach der Analyse ein Monohydrat.

0.0561 g Sbst.: 8.5 ccm N (18°, 747 mm). — C₂₄H₂₄O₆N₆. Ber. N 17.1. Gef. N 17.1.

Über die Benzylierung des Esters ist bereits früher¹²⁾ berichtet worden.

II. Alkylierungsversuche mit 1-Cyan-cyclohexanon-(2).

(Bearbeitet von Th. Bahr und Chr. Wiegand.)

Die allgemeine Arbeitsweise und die verschiedenen Verbindungen sind bereits früher¹³⁾ beschrieben worden. Die Einzelheiten der Wiegandschen Versuche können aus dessen im Druck erschienener Dissertation¹⁴⁾ entnommen werden; dagegen seien hier kurz die wesentlichsten Daten der Bahrschen Untersuchung wiedergegeben, da diese Dissertation nur in einigen wenigen Exemplaren vorhanden ist.

Methylierung: a) 10 g Natriumsalz, 12 g Methyljodid und 40 ccm absol. Alkohol wurden 7 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt. 6.5 g gemischtes Methylierungsprodukt gaben 7.5 g Semicarbazon. — b) 10 g Natriumsalz und 12 g Methylbromid wurden in Alkohol 10 Stdn. in gleicher Weise erhitzt. 4.5 g Reaktionsgemisch gaben 5 g Semicarbazon. Ein Kontrollversuch lieferte 6 g Mischprodukt und daraus 7 g Semicarbazon.

Äthylierung: a) 13 g Natriumsalz und 15 g Äthyljodid wurden 11½ Stdn. in Alkohol unter Quecksilber-Verschluß gekocht. Erhalten 11 g gemischtes

¹²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **106**, 249f. [1923].

¹³⁾ A. **441**, 84 [1925].

¹⁴⁾ Marburg, 1927.

Äthylierungsprodukt und daraus 10 g Semicarbazon. — b) 13 g Natriumsalz und 11 g Äthylbromid wurden in gleicher Weise 15 Stdn. gekocht. 7 g Mischprodukt; daraus 3.5 g Semicarbazon. Ein Kontrollversuch gab gleichfalls 7 g Mischprodukt, aus denen 4 g Semicarbazon gewonnen wurden.

Propylierung: a) 8.5 g Natriumsalz und 10 g *n*-Propyljodid kochte man 18 $\frac{1}{2}$ Stdn. in Alkohol. Erhalten 7 g Mischprodukt; daraus 5.5 g Semicarbazon. — b) 13 g Natriumsalz und 16 g Propylbromid wurden 30 Stdn. erhitzt. 12 g Mischprodukt; daraus 4.5 g Semicarbazon.

Allylierung: 13 g Natriumsalz und 16 g Allylbromid wurden in Alkohol 1 Stde. gekocht. Erhalten 12 g Mischprodukt; daraus 15.5 g Semicarbazon.

Benzylisierung: 8.5 g Natriumsalz und 12 g Benzylbromid wurden 1 $\frac{3}{4}$ Stdn. in Alkohol erhitzt. Erhalten 5 g Mischprodukt; daraus 5.5 g Semicarbazon.

Marburg, Chemisches Institut.

65. K. v. Auwers:

Zur Friesschen Verschiebung. (Nach Versuchen von W. Mauß.)

(Eingegangen am 11. Januar 1928.)

I.

Auf Grund von Versuchen über die Bildung von *o*- und *p*-Aceto-*m*-kresol kamen Skraup und Poller¹⁾ zu dem sehr bestimmt ausgesprochenen Schluß, daß die Friessche Verschiebung, entgegen der üblichen Anschauung, nicht auf einer molekularen Umlagerung, sondern auf einer Verseifung und Resubstitution beruhe. Ich wies später²⁾ darauf hin, daß jene Versuche nicht ausreichten, um die Skraupsche These zu beweisen. Wenn daraufhin in einer neueren Arbeit Skraup und Beifuß³⁾ unter Zurückweisung jener Kritik bemerken, daß die Angaben meiner Mitarbeiter (Bundesmann und Wieners) die allerbesten Belege für die Anschauung lieferten, daß Säuren die Bildung von *para*-Derivaten begünstigen, so hat dies mit jener Meinungsverschiedenheit nichts zu tun. Denn in unserer Arbeit habe ich diese Ansicht von Skraup mit keinem Wort bestritten, vielmehr nur die Richtigkeit der von diesem Forscher über den Verlauf der Friesschen Umlagerung entwickelten Vorstellung bezweifelt. Daran wird aber durch die neuere Skraupsche Arbeit nichts geändert.

Um wennmöglich eine Entscheidung zwischen den sich entgegenstehenden Auffassungen herbeizuführen, haben wir ein Gemisch von äquivalenten Mengen Phenyl-acetat und *p*-Kresyl-chloracetat mit Aluminiumchlorid auf 130—140° erhitzt. Findet, wie Skraup annimmt, zunächst eine Verseifung statt, so sollten aus den frei werdenden Phenolen und Säurechloriden 6 Oxy-ketone entstehen, nämlich die *ortho*-Aceto- und *ortho*-Chloraceto-derivate der beiden Phenole, sowie *p*-Aceto- und *p*-Chloraceto-phenol. Spielen sich aber lediglich molekulare Umlagerungen ab, so waren nur *o*- und

¹⁾ B. 57, 2033 [1924].

²⁾ A. 447, 171 [1926].

³⁾ B. 60, 1075 [1927].