

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 Poller<sup>1)</sup> 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 später<sup>2)</sup> darauf hin, daß jene Versuche nicht ausreichten, um die Skraupsche These zu beweisen. Wenn daraufhin in einer neueren Arbeit Skraup und Beifuß<sup>3)</sup> 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

---

<sup>1)</sup> B. 57, 2033 [1924].

<sup>2)</sup> A. 447, 171 [1926].

<sup>3)</sup> B. 60, 1075 [1927].

*p*-Aceto-phenol und *o*-Chloraceto-*p*-kresol zu erwarten. Die bei der Behandlung des Reaktionsgemisches mit Wasserdampf erhaltenen flüchtigen Produkte wurden nicht näher untersucht, da sie auf jeden Fall chlor-haltig sein mußten. Der nicht flüchtige Rückstand war zum allergrößten Teil *p*-Aceto-phenol; daneben fand sich in geringer Menge ein Harz, das nur eben nachweisbare Spuren von Chlor enthielt. *p*-Chloraceto-phenol war somit nicht gebildet worden, während es verhältnismäßig reichlich entstand, als man Phenylchloracetat in genau der gleichen Weise mit Aluminiumchlorid behandelte.

Das Ergebnis dieses Versuchs spricht eindeutig gegen die Skraupsche Annahme<sup>3a)</sup>.

## II.

Als Skraup und Beng<sup>4)</sup>  $\beta, \beta$ -Dimethyl-acrylsäure-phenylester im Rohr lange Zeit auf hohe Temperatur erhitzten, erhielten sie in sehr geringer Menge einen Körper vom Schmp. 88°, den sie als *o*-[ $\beta, \beta$ -Dimethyl-acroyl]-phenol  $C_6H_4(OH)[CO.CH:C(CH_3)_2]$ , ansahen. Wesentlich besser verlief diese, einer Friesschen Verschiebung entsprechende Umlagerung, wenn eine Spur Bromwasserstoff zugegen war. Auf die angegebene Konstitution schlossen die Autoren aus der Tatsache, daß die Verbindung beim Kochen mit alkoholischer Lauge *o*-Oxy-acetophenon lieferte, und glaubten ihre Struktur dadurch „endgültig bewiesen“ zu haben, daß die Substanz auch durch Erhitzen von  $\alpha, \beta$ -Dimethyl-acrylsäure-phenylester mit Chlorzink gewonnen werden konnte.

Die Autoren finden es selber bemerkenswert, daß sich das ungesättigte Oxy-keton nicht nach Analogien<sup>5)</sup> zu einem Cumaranon oder Chromanon oder Oxy-hydrindon isomerisiert habe, scheinen aber nicht genauer geprüft zu haben, ob ihre Verbindung tatsächlich die sehr charakteristischen Eigenschaften eines ungesättigten *ortho*-Oxy-ketons besaß. Diese Körper sind nämlich intensiv gelb gefärbt, werden von Alkali mit größter Leichtigkeit in Chromanone umgelagert und geben nicht nur mit Halogenen und Halogenwasserstoffsäuren, sondern auch mit Hydroxylamin<sup>6)</sup> und Phenyl-hydrazin<sup>7)</sup> Additionsprodukte. Durch Eisenchlorid werden sie gefärbt; das *o*-Isobutenyl-*p*-kresol beispielsweise schmutzig dunkelgrün. Von der fraglichen Verbindung geben dagegen Skraup und Beng an, daß sie die Dimrothsche Bor-ester-Reaktion zeigt, ein Phenyl-hydrazon liefert, sich nicht merklich in Alkali löst und mit Eisenchlorid keine Reaktion gibt. Diese knappen Angaben, aus denen man vor allem nicht entnehmen kann, ob die Substanz ungesättigten

<sup>3a)</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Ebenso widerspricht dieser Versuch der von Rosenmund und Schnurr (A. 460, 73 ff., 96 f. [1928]) vertretenen Ansicht, nach der sich die Friessche Verschiebung zwischen zwei Mol. der Phenol-ester abspielen soll. Wir haben unseren Versuch nach dem Erscheinen jener Arbeit unter verschiedenen Bedingungen mit dem gleichen Ergebnis wiederholt; auch deutet das Mengenverhältnis der von Rosenmund und Schnurr bei ihrem eigenen Versuch erhaltenen Reaktionsprodukte u. E. darauf hin, daß die von ihnen angenommene Art der Umsetzung — oder eine ähnliche — nur als Nebenreaktion neben einer echten molekularen Umlagerung hergeht. Wir sind mit der näheren Prüfung dieser Verhältnisse beschäftigt und hoffen, bald auf diese Frage zurückkommen zu können.

<sup>4)</sup> B. 60, 942 [1927].

<sup>5)</sup> vergl. z. B. Auwers und Lämmerhirt, A. 421, 35, 46 [1920]; Auwers und Meissner, A. 439, 135 [1924].

<sup>6)</sup> B. 54, 989 [1921].

<sup>7)</sup> B. 54, 1000 [1921].

Charakter besitzt, machen die Zugehörigkeit des Körpers zur Gruppe jener ungesättigten *ortho*-Oxy-ketone zum mindesten sehr unwahrscheinlich<sup>8)</sup>.

Um das wahre *o*-[ $\beta,\beta$ -Dimethyl-acroyl]-phenol zu gewinnen, lagerte man Isovaleriansäure-phenylester in *o*-Isovaleryl-phenol um, bromierte den Essigester dieses Oxy-ketons in  $\alpha$ -Stellung und suchte nun, durch Abspaltung von Bromwasserstoff und gleichzeitige oder nachfolgende Verseifung zu dem gewünschten Körper zu gelangen. Es war jedoch nicht möglich, aus den verschiedenen Reaktionsgemischen eine einheitliche Substanz der gesuchten Art zu isolieren, was bei der Leichtveränderlichkeit jener Ketone nicht allzu sehr überraschte. Nicht viel besser verliefen entsprechende Versuche, die vom Methyläther des Isovaleryl-phenols ausgingen.

Ferner erhitzte man den  $\beta,\beta$ -Dimethyl-acrylsäure-ester des Phenols mit Aluminiumchlorid, obwohl nach früheren Beobachtungen (a. a. O.) mit Sicherheit zu erwarten war, daß das primär gebildete ungesättigte Keton unter den Versuchsbedingungen sofort in eine bicyclische Verbindung übergehen würde. In der Tat zeigte das Reaktionsprodukt alle charakteristischen Merkmale eines *o*-Oxy-hydrindons und darf daher als das

*o*-Oxy-3.3-dimethyl-hydrindon,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{CH}_2$ , betrachtet werden.

Um das Verhalten eines unzweifelhaften ungesättigten *ortho*-Oxy-ketons gegen Chlorzink bei hoher Temperatur kennen zu lernen, haben wir *o*-[Dimethyl-acroyl]-*p*-kresol in dieser Weise behandelt. Es trat starke Verharzung ein, jedoch konnte 2.2.6-Trimethyl-chromanon mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Da wir bei unseren Versuchen dem Körper vom Schmp. 88° niemals begegnet waren, bemühten wir uns, ihn nach den Angaben von Skraup und Beng durch Erhitzen von  $\beta,\beta$ -Dimethyl-acrylsäure-phenylester mit Chlorzink darzustellen. Das erstemal hielten wir uns streng an die gegebene Vorschrift; beim zweiten Versuch arbeiteten wir das Reaktionsgemisch in etwas anderer Weise auf, suchten aber beide Male vergeblich nach der fraglichen Substanz. Die öligen Produkte enthielten neben gewöhnlichem Phenol eine Verbindung, die ein schwerlösliches Natriumsalz bildete. Näher untersucht wurde sie nicht.

Schließlich haben wir auf Anraten von Hrn. Skraup auch den langwierigen Erhitzungsversuch mit  $\beta,\beta$ -Dimethyl-acrylsäure-phenylester wiederholt, und zwar mit einem Präparat, das noch eine geringe Menge Brom enthielt, aber gleichfalls ohne Erfolg; denn aus dem Reaktionsprodukt ließ sich weder durch fraktionierte Destillation, noch durch sonstige Reinigungsversuche eine Substanz von den angegebenen Eigenschaften gewinnen.

Warum uns die Darstellung eines Körpers, den Skraup und Beng bei ihren Versuchen regelmäßig erhielten, nicht gelungen ist, vermögen wir nicht zu sagen. Wir bedauern unsern Mißerfolg, weil die sichere Feststellung der

<sup>8)</sup> Die Hoffnung, in der Bengschen Dissertation (Würzburg, 1927) Näheres über den Körper zu finden, erwies sich als trügerisch, denn diese „Dissertation“ ist — ebenso wie die Beifußsche — identisch mit dem in den „Berichten“ veröffentlichten Auszug; nur daß ihr ein Nachtrag von 2 Seiten, der im wesentlichen analytisches Material enthält, angehängt ist. Beiläufig sei bemerkt, daß es dort statt „Anil des *o*-[*p,p*-Dimethyl-acroyl]-phenols“ „Anil des *o*-Oxy-acetophenons“ heißen muß.

Konstitution jener Verbindung von theoretischem Interesse ist. Daß Zahl und Stellung von Alkylen im Kern von Phenolen und *ortho*-Oxy-ketonen auf deren chemisches Verhalten in mannigfacher Hinsicht einen tiefgehenden Einfluß ausüben können, ist durch zahlreiche Untersuchungen erwiesen; insbesondere haben Arbeiten des hiesigen Instituts gezeigt, wie solche Substituenten beispielsweise Ringschlüsse erschweren oder erleichtern können. Es kann daher nicht von vornherein für ausgeschlossen erklärt werden, daß die *ortho*-Dimethyl-acroyl-Derivate des Phenols und des *p*-Kresols sich wesentlich verschieden voneinander verhalten; aber daß der Eintritt oder das Fehlen eines Methyls diese Verbindungen bis zur Unkenntlichkeit verändern könne, ist schwer zu glauben. Jedenfalls bedürfte es stärkerer Beweise, als Skraup und Beng bisher dafür erbracht haben, und es ist daher dringend zu wünschen, daß Hr. Skraup die Untersuchung des umstrittenen Körpers noch einmal aufnimmt.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. W. Mauß, danke ich aufrichtig für seine eifrige, unverdrossene Mitarbeit.

### Beschreibung der Versuche.

#### I.

Ein Gemisch von 33 g Phenyl-acetat und 39 g *p*-Kresyl-acetat wurde allmählich mit 105 g Aluminiumchlorid versetzt und dann rasch auf 130—140° erhitzt. Nach 5—6 Stdn. trieb man die entstandenen *ortho*-Oxy-ketone mit Wasserdampf ab und zog den Rückstand mehrfach mit Äther aus. Nach dem Verdampfen hinterblieb *p*-Aceto-phenol, das nach 1-maligem Umkrystallisieren den richtigen Schmp. 107° zeigte.

Das Rohprodukt war durch etwa 1 g einer harzigen Beimengung verunreinigt, die nach der Beilsteinschen Probe halogen-haltig war. Da sich das Produkt nicht in den krystallisierten Zustand überführen ließ, kochte man es längere Zeit mit 10-proz. halogen-freier Natronlauge, versetzte darauf mit Salpetersäure, filtrierte den Niederschlag ab und gab zum Filtrat Silbernitrat. Es entstand nur eine geringe Trübung; der Niederschlag, ein amorphes, dunkles Produkt, gab die Beilstein-Reaktion nicht mehr.

In einem Gegenversuch erhitzte man 10 g Phenyl-chloracetat mit Aluminiumchlorid ebenfalls auf 130—140° und hielt das Gemisch 5—6 Stdn. auf dieser Temperatur. Bei der Behandlung mit Wasserdampf ging *o*-Chlor-aceto-phenol über; im Kolben zurück blieben 2—2.5 g *p*-Chloraceto-phenol, das bei 146—148° schmolz. Für die reine Verbindung wird 148° als Schmelzpunkt angegeben.

#### II.

Die Einzelheiten der vergeblichen Versuche, die wir nach Skraup und Beng zur Gewinnung des Körpers vom Schmp. 88° anstellten, brauchen hier nicht wiedergegeben zu werden. Ebenso sollen von den anderen Versuchen nur diejenigen mitgeteilt werden, die zu einem bestimmten Ergebnis führten.

#### *o*-Isovaleryl-phenol.

80 g Isovaleriansäure-phenylester wurden mit der 1 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge Aluminiumchlorid rasch auf 130—140° erhitzt. Als nach 4 Stdn. die Verschiebung vollendet war, arbeitete man in der üblichen Weise auf und trieb das *ortho*-Derivat mit Wasserdampf über. Fast farbloses Öl, das unter

20 mm Druck bei 138—140° siedet. Wird von wäßrigen Laugen leicht mit gelber Farbe aufgenommen. Gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung.

0.1334 g Sbst.: 0.3630 g CO<sub>2</sub>, 0.0939 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.1, H 7.9. Gef. C 74.2, H 7.9.

Das *p*-Nitrophenyl-hydrazon scheidet sich aus Alkohol in derben, gelben Krystallen ab und schmilzt bei 121—122°.

0.0848 g Sbst.: 10.2 ccm N (18°, 746 mm). — C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 13.4. Gef. N 13.6.

Der Methyläther des Phenols ist ein farbloses Öl vom Sdp.<sub>12</sub> 142—144°.

0.1066 g Sbst.: 0.2918 g CO<sub>2</sub>, 0.0797 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.0, H 8.4. Gef. C 74.7, H 8.4.

Das Acetat ist gleichfalls ein farbloses Öl und siedet unter 20 mm Druck bei 164—166°.

### *p*-Isovaleryl-phenol.

Dieser bereits bekannte<sup>8a)</sup> Körper schied sich nach dem Abtreiben der *ortho*-Verbindung beim Erkalten im Destillationskolben fest aus. Man nahm ihn in Äther auf, rektifizierte im Vakuum und krystallisierte ihn schließlich aus Alkohol um. Feine, weiße Nadeln vom Schmp. 95.5—96.5° (Literatur-Angabe: 97—98°). In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, mäßig in Benzol, schwer in Petroläther. Löst sich leicht in Laugen und gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

0.1120 g Sbst.: 0.3034 g CO<sub>2</sub>, 0.0801 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.1, H 7.9. Gef. C 73.9, H 8.0.

### 3.3-Dimethyl-7-oxy-hydrindon.

16 g β,β-Dimethyl-acrylsäure-phenylester wurden 4 Stdn. mit Aluminiumchlorid auf 130—140° erhitzt. Die Aufarbeitung lieferte in ziemlich guter Ausbeute ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl, das man im Vakuum rektifizierte. Farbloses Öl vom Sdp.<sub>16</sub> 138—142°. Färbt sich mit Eisenchlorid tief blauviolett. Das Natriumsalz ist in Gegenwart von Lauge schwer löslich.

0.1416 g Sbst.: 0.3877 g CO<sub>2</sub>, 0.0878 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.0, H 6.9. Gef. C 74.7, H 6.9.

$d_4^{22.2} = 1.0960$ ,  $d_4^{20} = 1.098$ . —  $n_D = 1.54474$ ,  $n_{16} = 1.55093$ ,  $n_3 = 1.56788$  bei 22.2°;  $n_{H_2O}^{20} = 1.5519$ .

	M <sub>α</sub>	M <sub>D</sub>	M <sub>β</sub> —M <sub>α</sub>
Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> 'O'' <sub>3</sub> (176.10) . . .	48.42	48.74	1.02
Gef. . . . .	50.78	51.26	1.78
EM . . . . .	+2.36	+2.52	+0.76
EΣ . . . . .	+1.34	+1.43	+75%

Die spektrochemischen Daten stimmen befriedigend mit den Beobachtungen an anderen Oxy-hydrindonen überein<sup>9)</sup>.

Der Körper bildet leicht ein Semicarbazon, das im allgemeinen schwer löslich ist und durch Auskochen mit Alkohol gereinigt werden kann. Weißes Pulver vom Schmp. 261—263°.

0.0645 g Sbst.: 10.3 ccm N (19°, 739 mm). — C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 18.0. Gef. N 17.8.

<sup>8a)</sup> Auwers und Betteridge, B. **36**, 3891 [1903]. <sup>9)</sup> vergl. A. **439**, 138 [1924].

Versuche mit *o*-[Dimethyl-acroyl]-*p*-kresol.

Die Versuche, das Acetat des *o*-[ $\alpha$ -Brom-isovalero]-phenols in das entsprechende Derivat des [Dimethyl-acroyl]-phenols umzuwandeln, konnten möglicherweise deswegen mißlingen, weil die zunächst entstehende ungesättigte Verbindung unter dem Einfluß des siedenden Essigsäure-anhydrids sofort Ringschluß erlitt. Um diese Vermutung zu prüfen, kochte man das in der Überschrift genannte Oxy-keton<sup>10)</sup> längere Zeit mit Essigsäure-anhydrid. Das Reaktionsprodukt war jedoch nichts anderes als das Acetylderivat des [Dimethyl-acroyl]-kresols, wie sein Verhalten gegen Kaliumpermanganat und die Analyse ergaben.

0.1060 g Sbst.: 0.2816 g CO<sub>2</sub>, 0.0653 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 72.4, H 6.9. Gef. C 72.5, H 6.9.

Der Körper scheidet sich aus Petroläther in kleinen, weißen, würfelförmigen Krystallen aus und schmilzt bei 63–64°.

Als man 1 g des ungesättigten Ketons mit 0.5 g Chlorzink 6 Stdn. auf 140° erhitzte, erhielt man neben viel Harz ein Öl, das man in sein *p*-Nitrophenyl-hydrazon<sup>11)</sup> verwandelte. Dieses schmolz bei 199–200° und gab mit einem Präparat aus reinem 2.2.6-Trimethyl-chromanon<sup>11)</sup> — Schmp. 201° — keine Depression.

Marburg, Chemisches Institut.

66. W. S. Ssadi $\dot{c}$ ow und A. K. Michailow:

## Über die Nebenprodukte bei der Druck-Hydrierung des Pyridins.

[Aus d. Staats-Institut für angewandte Chemie zu Leningrad.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1927.)

## I.

Es hat sich herausgestellt, daß man Pyridin unter hohem Druck nach dem Verfahren von W. N. Ipatiew hydrieren kann, wenn man als Katalysator, anstatt Nickeloxyd, auf Asbest verteiltes Palladium, Iridium oder besonders Osmium anwendet<sup>1)</sup>. Dabei erreicht man Ausbeuten an Piperidin bis zu 70%; ein Teil des Pyridins wird unter Abspaltung von Ammoniak zersetzt, ein anderer Teil aber bildet hochsiedende hydrierte Nebenprodukte alkaloid-artiger Natur.

Wir haben zwei solche Nebenprodukte gefaßt, als wir die Hydrierung des Pyridins mit Hilfe von 20-proz. Osmium-Asbest unter Druck ausführten. Hierbei gelang es, zwei Fraktionen mit den Sdpp. 195–200° bzw. 295–300° aus dem Hydrierungs-Produkt abzuscheiden.

## Untersuchung der Fraktion 195–200°.

Die in einer Menge von 7% vorhandene Fraktion hatte das spez. Gew. 0.8415; das Mol.-Gew., kryoskopisch bestimmt, war 151.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N. Ber. C 76.60, H 13.47, N 9.93. Gef. C 76.90, 76.67, H 13.65, 13.85, N 9.47.

<sup>10)</sup> A. 421, 46 [1920].

<sup>11)</sup> A. 421, 45, 58 [1920].

<sup>1)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 58, 527 [1926].