

Lignin-Bestimmung: 0.8565, 0.9847 g Sbst.: 0.2200, 0.2519 g Lignin. — Gef. 25.68, 25.58 % Lignin.

Methoxyl-Bestimmung: 0.3029, 0.3032 g Sbst.: 0.1379, 0.1385 g AgJ. — Gef. 6.02, 6.03 % Methoxyl.

Die Cellulose-Bestimmung ergab 67.4 % Cellulose.

3. Darstellung der Triacetyl-cellulose.

5 g trocknes acetyliertes Buchenholz wurden mit Wasser gut durchgeschüttelt und in einem mit Eis gekühlten Becherglas 3 Stdn. mit Chlor behandelt. Dann übergießt man mit schwefliger Säure bis zum Verschwinden des Chlor-Geruchs, saugt ab, wäscht mit Wasser nach, behandelt 1 Stde. auf dem Wasserbade mit einer 2-proz. Natriumsulfit-Lösung und saugt wieder ab. Diese Chlor-Behandlung wurde noch 3-mal mit 2-, 1- und abermals 1-stdg. Einwirkungsdauer und jeweils folgender Sulfit-Behandlung wiederholt. Hieran schloß sich eine kurze Bleiche mit einer 0.5-proz. Kaliumpermanganat-Lösung, wobei der gebildete Braunstein mit schwefliger Säure entfernt wurde. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen wurden 3.8 g eines schneeweißen Präparates mit unveränderter Holzstruktur erhalten.

Das Chlordioxyd-Aufschlußverfahren von E. Schmidt lieferte dasselbe Präparat.

Diese Triacetyl-cellulose ist unlöslich in Benzol, Methyl- und Äthylalkohol, nur in Spuren löslich in Aceton, aber besser löslich in Chloroform und Eisessig.

0.9192, 0.7004 g Sbst.: 91.29, 69.77 ccm n_{10}^{20} -Natronlauge.

Ber. für Triacetyl-cellulose 44.5, gef. 42.7, 42.8 % Acetyl.

Eine mit n_{12} -alkohol. Kalilauge durchgeführte Verseifung der Triacetyl-cellulose lieferte 53.0 % Cellulose, die ebenfalls noch Holzstruktur besaß.

402. K. v. Auwers und W. Mauss: Über das vermeintliche *o*-[β , β -Dimethyl-acroyl]-phenol von S. Skraup.

(Eingegangen am 5. November 1928.)

Durch andauerndes Erhitzen von β , β -Dimethyl-acrylsäurephenylester auf hohe Temperatur kamen Skraup und Beng¹⁾ zu einer bei 88° schmelzenden Substanz, die sie als die oben genannte Verbindung auffaßten. Da die Eigenschaften des Körpers in auffallender Weise von denen des bekannten *o*-[β , β -Dimethyl-acroyl]-*p*-kresols abweichen, bezweifelten wir die Richtigkeit der angenommenen Konstitution²⁾, konnten aber keine experimentelle Prüfung der Frage vornehmen, da uns die Darstellung jener Substanz nicht glückte. Zu um so größeren Dank sind wir Hrn. Skraup dafür verpflichtet, daß er den Körper erneut darstellen ließ³⁾ und uns einige Decigramme davon zu eigener Untersuchung übersandte.

Ein Vergleich mit dem *p*-Kresol-Derivat ergab Folgendes: Das ungesättigte Oxy-keton wird von Kaliumpermanganat lebhaft angegriffen; nimmt in Schwefelkohlenstoff sofort 1 Molgew. Brom ohne eine Spur von Bromwasserstoff-Entwicklung auf; gibt mit Eisenchlorid eine schmutzig-grüne

¹⁾ B. 60, 943 [1927].

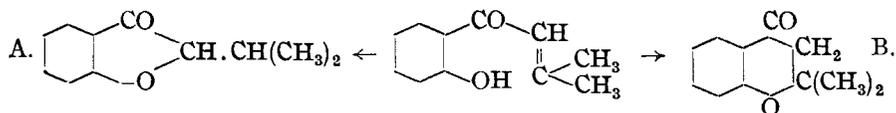
²⁾ B. 61, 417 [1928].

³⁾ B. 61, 1665 [1928].

Färbung und geht mit gelber Farbe in wäßrige Natronlauge hinein, doch entsteht in der Regel keine klare Lösung, da sogleich die Umwandlung in das alkali-unlösliche 2.2.6-Trimethyl-chromanon beginnt⁴⁾. Der Skraupsche Körper ist dagegen in der Kälte beständig gegen Permanganat, lagert kein Brom an, gibt mit Eisenchlorid keine Färbung und löst sich nicht in Natronlauge, wird auch nicht durch sie verändert. Diese Eigenschaften, namentlich die Indifferenz gegen Permanganat und Brom, schließen die Formel eines ungesättigten Ketons für den Körper aus.

Dagegen ist anzunehmen, daß die von Skraup vermutete Verbindung bei der von ihm studierten Reaktion als Zwischenprodukt auftritt, das sofort Umlagerung erleidet. Nach den im hiesigen Institut ausgeführten Untersuchungen⁵⁾ kann diese zu einem Cumaranon oder Chromanon oder Oxy-hydrindon oder zu Gemischen von solchen Substanzen führen.

Ein Oxy-hydrindon konnte der Skraupsche Körper nach seinen Eigenschaften nicht sein; es war also nur festzustellen, ob die Isomerisierung des Zwischenproduktes nach A oder B des folgenden Schemas verlaufen war:



Da Formel B wahrscheinlicher war, galt es nachzuweisen, daß sich neben dem Carbonyl eine Methylengruppe befindet. Chromanone lassen sich im allgemeinen mit aromatischen Aldehyden kondensieren, jedoch war zu befürchten, daß die benachbarte *gem.*-Dimethyl-Gruppe die Reaktion verhindern würde. In der Tat gelang es nicht, das homologe 2.2.3-Trimethyl-chromanon mit Benzaldehyd zur Umsetzung zu bringen.

Man ließ daher in der Kälte Brom auf eine Lösung des Skraupschen Körpers in Schwefelkohlenstoff einwirken. Hierbei verhielt er sich genau so wie das erwähnte Trimethylderivat, d. h. das Brom wurde zunächst nicht aufgenommen, aber nach einiger Zeit trat eine lebhaftere Entwicklung von Bromwasserstoff ein, und es wurden 2 Molgew. Brom verbraucht. Da, wie besonders festgestellt wurde, das Brom hierbei ausschließlich in den Hetero-Ring eintritt, war damit die Methylengruppe nachgewiesen und die Verbindung als 2.2-Dimethyl-chromanon-(4) erkannt.

Ein weiterer Beweis für die Natur des Körpers liegt darin, daß er mit überschüssigem salzsauren *p*-Nitrophenyl-hydrazin in der Hitze, wie andere Chromanone, ein normales Monoderivat liefert, während in einem Cumaranon A der sauerstoff-haltige Ring aufgesprengt und ein monocyclisches Osazon gebildet worden wäre⁶⁾.

Auch darin stimmt der Skraupsche Körper mit anderen Chromanonen überein, daß dünne Lösungen in konz. Schwefelsäure etwas grünlichgelb, stärkere dagegen goldgelb gefärbt sind.

Auf die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe in der Substanz schloß Skraup aus der positiv ausgefallenen Borester-Reaktion nach Dimroth, gibt jedoch selber an, daß sie schwach sei. Beim homologen Chromanon

4) Auwers und Lämmerhirt, A. **421**, 47 [1920].

5) vergl. z. B. A. **421**, 108 [1920].

6) vergl. Auwers und Auffenberg, B. **52**, 92 [1919].

haben wir nur eine geringe Verfärbung ohne Fluoreszenz beobachtet, die wir nicht als charakteristisch bezeichnen können.

Weiter führt Skraup neuerdings zugunsten der Phenol-Natur des Körpers an, daß er mit Diazobenzol-sulfonsäure kuppelt. Aber auch Chromanone liefern mit diesem Reagens gelb- oder bräunlich-rote Färbungen, was man auf partielle Enolisierung zurückführen kann. Auch die gelbe Farbe, die auf Zusatz von Laugen zur alkoholischen Lösung eines Chromanons auftritt, spricht für das Enolisierungsvermögen dieser Substanzen.

Eine besondere Stütze für die von ihm angenommene Strukturformel erblickt Skraup in der Tatsache, daß sich die Verbindung vom Schmp. 88° durch Kochen mit alkoholischer Lauge in *o*-Oxy-acetophenon überführen läßt. Aber auch diese Reaktion ist nicht beweiskräftig. Schon früher⁷⁾ wurde flüchtig erwähnt, daß Chromanone durch kochende Laugen angegriffen werden, doch wurde der Vorgang nicht näher untersucht. Jetzt haben wir festgestellt, daß das 2.2.6-Trimethyl-chromanon, ganz im Einklang mit der Skraupschen Beobachtung, bei dieser Behandlung *o*-Aceto-*p*-kresol liefert.

Wenn auch kein Zweifel an der Natur des Körpers (88°) mehr möglich war, haben wir doch versucht, auch einen synthetischen Beweis für seine Konstitution zu erbringen, hatten aber dabei kein Glück. Der Grund lag in der allzu großen Beweglichkeit des Bromatoms in der für diese Versuche erforderlichen β -Brom-isovaleriansäure und ihrer Derivate, die zur Folge hatte, daß statt der gewünschten Umsetzungen regelmäßig ganz überwiegend Abspaltung von Bromwasserstoff stattfand.

Was die Meinungsverschiedenheit zwischen Hrn. Skraup und uns über den Mechanismus der Friesschen Verschiebung betrifft, so verweisen wir auf unsere kürzlich⁸⁾ erschienene Arbeit über diesen Gegenstand, in der wir glauben, die alte Auffassung, nach der jene Reaktion eine intramolekulare Umlagerung darstellt, hinreichend bewiesen zu haben.

Die Bemerkung Skraups, daß bei Friesschen Verschiebungen die Ausbeuten im allgemeinen sehr mäßig seien, trifft nicht zu. Ausbeuten von 70–80% d. Th. sind die Regel; mitunter steigen sie noch höher und sinken andererseits nur selten unter 60% herab. Daß beim Arbeiten in Nitro-benzol die Verschiebungen im allgemeinen noch glatter verlaufen, haben Rosenmund und Schnurr⁹⁾ gezeigt. Jedenfalls ist die Friessche Reaktion für viele Oxy-ketone die beste Darstellungsweise.

Beschreibung der Versuche.

2.2-Dimethyl-3.3-dibrom-chromanon-(4).

Zu einer Lösung von 0.1 g des Skraupschen Körpers in Schwefelkohlenstoff gab man die 2-fach molekulare Menge Brom, das mit dem gleichen Mittel verdünnt war. Nachdem das Gemisch etwa 10 Min. bei Zimmer-Temperatur in einem mäßig hellen Abzug gestanden hatte, begann eine Entwicklung von Bromwasserstoff, die bald lebhaft wurde. Nach ihrer Beendigung ließ man den Schwefelkohlenstoff im Vakuum verdunsten und

⁷⁾ Auwers und Krollpfeiffer, B. 47, 2588 [1914].

⁸⁾ A. 464, 293 [1928].

⁹⁾ A. 460, 79 [1928].

krystallisierte den Rückstand mehrfach aus Petroläther um. Kleine, derbe glänzende Kryställchen vom Schmp. 95—96°. In den meisten organischen Mitteln sehr leicht löslich.

3.250 mg Sbst.: 1.538 mg Br. — $C_{11}H_{10}O_2Br_2$. Ber. Br 47.9. Gef. Br 47.3¹⁰⁾.

Die beim Umkrystallisieren aus den Mutterlaugen gewonnenen Anteile kochte man kurze Zeit mit halogen-freier alkoholischer Lauge und bestimmte darauf die Menge des abgespalteten Broms.

3.852 mg Sbst.: 4.216 mg AgBr. — $C_{11}H_{10}O_2Br_2$. Ber. Br 47.9. Gef. Br 46.6¹¹⁾.

Die Analyse beweist, daß sich beide Bromatome im sauerstoff-haltigen Ring befinden.

Als man Brom zu einer Lösung des Chromanons in Eisessig gab, fand anfangs bei Zimmer-Temperatur auch keine Einwirkung statt, jedoch entfärbte sich die Lösung sofort bei gelindem Erwärmen.

p-Nitrophenyl-hydraxon des 2.2-Dimethyl-chromanons. Der Körper (88°) wurde mit der 3-fach molekularen Menge salzsaurem *p*-Nitrophenyl-hydrazin einige Stunden in alkohol. Lösung auf dem Wasserbade gekocht. Das durch Eindunsten und Zusatz von Wasser gewonnene Hydraxon schmolz bei 193—194° und änderte beim Umkrystallisieren aus verd. Alkohol seinen Schmelzpunkt nicht. Glänzende, flache, gelbrote Nadeln. Leicht löslich in Alkohol.

4.952 mg Sbst.: 0.599 ccm N (21°, 739 mm)¹¹⁾.

$C_{17}H_{17}O_3N_3$. Ber. N 13.5. Gef. N 13.7.

Aufspaltung des 2.2.6-Trimethyl-chromanons.

3 g Chromanon kochte man 5 Stdn. mit der 15-fachen Menge alkoholischer 1-n. Kalilauge, arbeitete in der von Skraup und Beng für den analogen Versuch angegebenen Weise auf und rektifizierte das erhaltene Produkt im Vakuum. Der Vorlauf bestand aus einem Gemisch von Ausgangsmaterial und einem Oxy-ke-ton, die Hauptmenge größtenteils aus Oxy-ke-ton. Beim Verreiben der beiden Fraktionen mit Natronlauge schied sich ein schwerlösliches Salz ab, das nach Möglichkeit von anhaftendem Öl befreit und darauf durch Salzsäure zersetzt wurde. Da das Oxy-ke-ton nicht fest werden wollte, behandelte man es in petrolätherischer Lösung mit Claisenscher Lauge. Das nunmehr gewonnene Präparat erwies sich durch Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt, sowie sonstige Eigenschaften als *o*-Aceto-*p*-kresol.

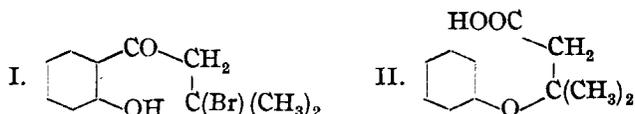
Ein ähnlicher Versuch mit 3.6-Dimethyl-chromanon lieferte gleichfalls ein Gemisch von unverändertem Material und einem Körper, der sich in Laugen mit gelber Farbe löste und durch Eisenchlorid tief blau-violett gefärbt wurde, also ein *ortho*-Oxy-ke-ton war. Die Aufspaltung verlief jedoch in diesem Fall weniger glatt, denn bei der Destillation des Rohproduktes blieb viel Harz im Kolben zurück. Da für den Versuch nur wenig Substanz zur Verfügung stand, mußte auf Reinigung und Identifizierung des entstandenen Oxy-ke-tones verzichtet werden.

Synthetische Versuche.

1. Man gedachte, an den β, β -Dimethyl-acrylsäure-phenylester Bromwasserstoff anzulagern, den entstandenen Ester der Friesschen Verschiebung zu unterwerfen und aus dem Oxy-ke-ton I durch Entziehung

¹⁰⁾ Bestimmung des Laboratoriums Dr.-Ing. A. Schoeller.

¹¹⁾ Bestimmung von Hrn. Apotheker Krieg.



von Bromwasserstoff das gewünschte Chromanon zu gewinnen. Dieser Plan scheiterte bereits daran, daß die Anlagerung von Bromwasserstoff an den ungesättigten Ester sich nicht in glatter Weise durchführen ließ. Auf dieselbe Schwierigkeit war man seinerzeit beim β , β -Dimethyl-acrylsäure-äthylester gestoßen¹²⁾.

2. Es sollte aus β -Brom-isovaleriansäure und Phenol das Phenoxyderivat II dargestellt und dieses dann in bekannter Weise in das Chromanon übergeführt werden. Man ließ zu diesem Zweck die Komponenten und Kalilauge in der von Arndt und Källner¹³⁾ für die Darstellung des einfachsten Chromanons empfohlenen Weise aufeinander einwirken, konnte aber aus dem Reaktionsprodukt nur β , β -Dimethyl-acrylsäure isolieren.

3. Um ähnliche Versuche mit einem Ester der β -Brom-isovaleriansäure anstellen zu können, studierte man zunächst die Esterifizierung dieser Säure, die früher nicht geglückt war¹²⁾. Als man eine Lösung der Säure in der 5-fachen Menge absol. Alkohol unter Kühlung mit Bromwasserstoff sättigte und dann 6 Stdn. stehen ließ, erhielt man den Äthylester in einer Ausbeute von 45% d. Th. Ob etwa längeres Stehenlassen des Gemisches die Ausbeute wesentlich verbessert, wurde nicht geprüft.

Eine andere Probe des Esters stellte man dadurch dar, daß man das Chlorid der Säure¹⁴⁾ unter Kühlung in die 2-fach molekulare Menge absol. Alkohol eintrug und das Gemisch nach 12-stdg. Stehen aufarbeitete. Aus 15 g Säure gewann man auf diese Weise 8 g reinen Ester. Farbloses Öl vom Sdp.₁₆ 78–80°.

0.2504 g Subst.: 0.2210 g AgBr. — C₇H₁₂O₂Br. Ber. Br 38.2. Gef. Br 37.6.

Zu einer Lösung äquimolekularer Mengen dieses Esters und Phenols in siedendem Alkohol ließ man langsam die äquivalente Menge absol. alkoholischer Natronlauge tropfen, kochte noch 20 Min. unter Rückfluß und arbeitete dann auf. Das Reaktionsprodukt bestand zum größten Teil aus Dimethyl-acrylsäure-ester.

Bei einem anderen Versuch gab man zu Phenol-natrium in trockenem Benzol die äquimolekulare Menge des bromierten Esters. Das Gemisch erwärmte sich und schied reichlich Bromnatrium ab; nach längerem Stehen und gelindem Erwärmen war die Benzol-Schicht fast klar. Die Aufarbeitung ergab wiederum in der Hauptsache Dimethyl-acrylsäure-ester.

Marburg, Chemisches Institut.

¹²⁾ Auwers, B. 28, 1133 [1895].

¹³⁾ B. 57, 204 [1924].

¹⁴⁾ Auwers, B. 54, 996 [1921].