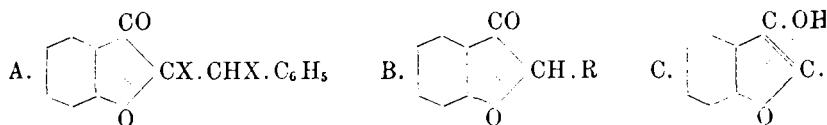


## 79. K. v. Auwers: Autoxydation unter Ringöffnung.

(Eingegangen am 15. März 1916.)

In früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> wurde nachgewiesen, daß die Anlagerungsprodukte von Halogen an bestimmte Benzal-cumaranone unter dem Einflusse von Alkali z. T. mit auffallender Leichtigkeit den sauerstoffhaltigen Ring an der in der Formel (A) ange deuteten Stelle:



öffnen können. Ähnliche Beobachtungen wurden dann bei der näheren Untersuchung der 1-Alkyl-cumaranone (B) gemacht, denn auch bei diesen Verbindungen wird mitunter in unerwarteter Weise, z. B. bei der Einwirkung von Semicarbazid, der Cumaranon-Ring an der gleichen Stelle gesprengt<sup>2)</sup>.

Eine dritte Reaktion, bei der ebenfalls in den Molekülen der 1-Alkyl-cumaranone oder 1-Alkyl-2-oxy-cumarone jener Ring, jedoch an anderer Stelle — vergl. Formel C — überraschend geöffnet wird, habe ich kürzlich durch einen Zufall gefunden und will im Folgenden kurz darüber berichten.

Es ist bekannt, daß manche Stamm-Cumaranone, d. h. Cumaranone ohne Substituenten im sauerstoffhaltigen Ringe, sich beim Aufbewahren bald rot färben und schließlich gänzlich verschmieren. Auch die 1-Alkylderivate sind z. T. wenig haltbar, und es empfiehlt sich daher im allgemeinen, beim Arbeiten mit diesen Substanzen nicht größere Mengen auf Vorrat darzustellen, sondern sie bald weiter zu verarbeiten.

Gegen diese Regel waren ungefähr 20 g 1,4-Dimethyl-cumaron, längere Zeit stehen geblieben, da bald

nach der Bereitung der Herr, mit dem ich den Körper weiter bearbeiten wollte, zum Heeresdienst einberufen wurde. Als ich nach etwa  $\frac{3}{4}$  Jahr das Präparat, das sich in einem mit Kork verschlossenen Glasgefäß befand, wieder zur Hand nahm, erschien es äußerlich

<sup>1)</sup> Auwers und K. Müller, B. 41, 4233 [1908]; Auwers und Pohl, A. 405, 243 [1914].

<sup>2)</sup> Auwers, B. 47, 3292 [1914].

wenig verändert, aber statt bei  $63^{\circ}$  schmolz es weit über  $100^{\circ}$  und war bedeutend schwerer löslich als ursprünglich. Das gute Aussehen des Präparates ließ vermuten, daß die Umwandlung, die es durchgemacht hatte, verhältnismäßig glatt und einfach verlaufen sei; es erschien daher der Mühe wert, den Prozeß aufzuklären.

Die Lösung dieser Aufgabe gestaltete sich sehr einfach, denn es ergab sich, daß das Produkt im wesentlichen aus einer einheitlichen Säure bestand, der noch unverändertes Ausgangsmaterial neben ganz geringen Mengen schmieriger Verunreinigungen beigemengt war. Der größere Teil der Säure blieb beim Auskochen des Präparates mit Benzol nahezu rein zurück und wurde darauf noch mehrfach aus diesem Mittel umkristallisiert. Weitere Mengen wurden aus dem ersten Auszuge gewonnen; der Verdunstungsrückstand enthielt im wesentlichen das noch vorhandene Dimethyl-cumaranon und in geringer Menge eine stark gelb gefärbte Substanz. Im ganzen waren reichlich drei Viertel des Präparates in die Säure verwandelt worden.

Die Säure krystallisierte aus Benzol, von dem sie in der Hitze leicht, in der Kälte ziemlich schwer aufgenommen wurde, in flachen Nadeln und Blättchen, die nach dem Trocknen Atlasglanz besaßen. Der Schmelzpunkt schwankte je nach der Schuelligkeit des Erhitzen zwischen  $151^{\circ}$  und  $153^{\circ}$ , doch erreichte die Substanz schon etwas vorher.

7.110 mg Sbst.: 16.155 mg  $\text{CO}_2$ , 3.170 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 9.265 mg Sbst.: 20.985 mg  $\text{CO}_2$ , 4.505 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1684 g Sbst.: 0.3817 g  $\text{CO}_2$ , 0.0756 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Ber. C 61.8, H 5.2.  
Gef. » 61.9, 61.8, 61.8, » 5.0, 5.4, 5.0.

Diese Analysen bestätigten die von vornherein wahrscheinliche Annahme, daß die Substanz durch einen Oxydationsprozeß entstanden ist, und zwar treten dabei in das Molekül des Dimethyl-eumaranons,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ , zwei Atome Sauerstoff ein. Danach konnte die Verbindung kaum etwas anderes sein als die Acetyl-*p*-kresotinsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH} \cdot \text{O.CO.CH}_3$ . In der Tat wurde die Substanz durch

verseifende Mittel leicht in Essigsäure und *p*-Kresotinsäure gespalten, die an ihrem Schmelzpunkt  $151^{\circ}$ , der Violettfärbung mit Eisenchlorid und der Mischprobe erkannt wurde. Die ursprüngliche Säure gab in kalter wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung.

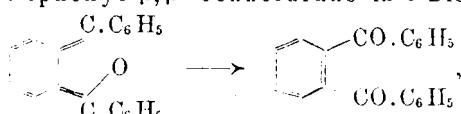
Außerdem stellte man die Identität des Oxydationsproduktes noch durch unmittelbaren Vergleich mit einem Präparate fest, das durch Erhitzen von *p*-Kresotinsäure mit Essigsäureanhydrid gewonnen wor-

den war. Allerdings wiesen die beiden Substanzproben zunächst gewisse Verschiedenheiten auf, denn das Vergleichspräparat krystallisierte aus heißem Benzol in glasglänzenden Prismen und schmolz anfangs bei etwa 145°, entsprach also im allgemeinen der Beschreibung, die Anschütz und Sieben<sup>1)</sup> von der Verbindung geben. Jedoch konnte durch wiederholtes Umkristallisieren der Schmelzpunkt der Substanz gleichfalls auf 151—153° erhöht werden, und anderseits schied sich die durch Oxydation gewonnene Probe nach weiterem Umkristallisieren, ohne daß sich der Schmelzpunkt änderte, schließlich auch in glasglänzenden Prismen aus. Auch trat beim Mischen beider Proben keine Änderung des Schmelzpunktes ein.

Das andersartige Aussehen der durch Oxydation entstandenen Säure war aller Wahrscheinlichkeit nach durch Spuren noch beigebrachten Dimethyl-cumaranons bedingt. Dafür spricht auch die schwach gelbliche Farbe der alkalischen Lösungen dieses Produktes, während die völlig reine Acetyl-kresotinsäure von Laugen ohne Spur einer Färbung aufgenommen wird. Auch die Krystallform von Acetyl-salicylsäure oder Aspirin wird nach den Angaben in der Literatur offenbar durch kleine Beimengungen stark beeinflußt, und das Gleiche scheint für den Schmelzpunkt dieser Verbindung zu gelten.

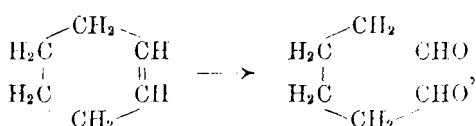
Die Autoxydation des 1,4-Dimethyl-cumaranons zur Acetyl-p-kresotinsäure ist in mehrfacher Hinsicht ein bemerkenswerter Vorgang.

Erstens sind nur wenige Fälle bekannt, in denen ein Ringsystem so leicht und glatt durch freiwillige Aufnahme von Sauerstoff geöffnet wird. Am nächsten liegt vielleicht der Vergleich mit der Umwandlung des  $\alpha, \alpha'$ -Diphenyl- $\beta, \beta'$ -benzofurans in *o*-Dibenzoyl-benzol:



die sich nach den Beobachtungen von Guyot und Catel<sup>2)</sup> in benzinischer oder alkoholischer Lösung unter dem Einflusse des Sauerstoffs der Luft quantitativ vollzieht.

Auch die Oxydation des Tetrahydro-benzols zu Adipinaldehyd:

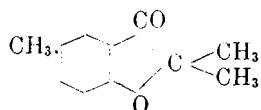


<sup>1)</sup> A. 367, 245 [1909].

<sup>2)</sup> Bl. [3] 35, 1131 [1906].

sei erwähnt, die Willstätter und Sonnenfeld<sup>1)</sup> durch Schütteln des Kohlenwasserstoffs mit Sauerstoff in Gegenwart von fein verteilem Osmium erzielten. In diesem Falle verläuft jedoch die Oxydation z. T. auch in anderer Richtung; außerdem ist der Katalysator hier von wesentlicher Bedeutung, denn man kann Tetrahydrobenzol jahrelang in gewöhnlichen Präparatenflaschen aufbewahren, ohne daß eine stärkere Veränderung stattfindet.

Ferner zeigt die Autoxydation jenes Cumaranon-Derivates von neuem, daß die in der 1-Stellung alkylierten Cumaranone eine Sonderstellung einnehmen, die auf der merkwürdig leichten Sprengbarkeit ihres zweiten Ringes beruht. Denn die Oxydation der im sauerstoffhaltigen Ring nicht substituierten Cumaranone verläuft nach den bisherigen Beobachtungen in anderer Weise und die 1.1-Dialkyl-Derivate neigen anscheinend überhaupt nicht zur Selbstoxydation. Wenigstens ist ein Präparat des 1.1.4-Trimethyl-cumaranons:



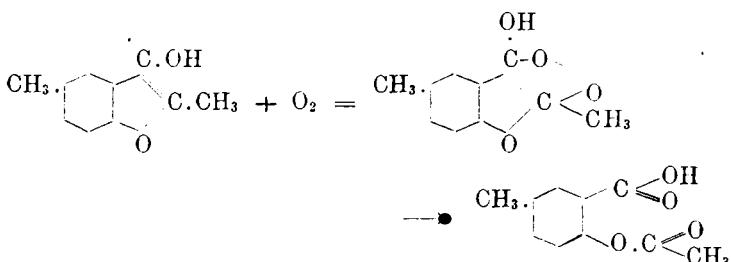
das seit mehreren Jahren lose verschlossen aufbewahrt wird, bis heute vollkommen unverändert geblieben.

Drittens endlich bildet, soweit sich bis jetzt urteilen läßt, die Oxydation des 1.4-Dimethyl-cumaranons ein vortreffliches Beispiel für die Englersche Theorie der Autoxydation, wonach sich regelmäßig durch Anlagerung eines Moleküls Sauerstoff an den oxydablen Körper primär ein Moloxyd bildet, das dann weitere Veränderungen erleidet <sup>2)</sup>.

Es unterliegt nämlich meines Erachtens kaum einem Zweifel, daß das Dimethyl-cumaranon bei der freiwilligen Oxydation in seiner Enolform reagiert. Dieser ungesättigte Körper nimmt entsprechend den Englerschen Anschauungen 1 Molekül Sauerstoff auf; da aber in dem Vierring des entstandenen tricyclischen Gebildes starke Spannungen herrschen, so findet eine Verschiebung der Bindungen statt, bei der unter Sprengung des Vier- und des Fünfringes das beständige System der monocyclischen Acetyl-kresotinsäure gebildet wird:

<sup>1)</sup> B. 46, 2952 [1913].

<sup>2)</sup> Die Frage, ob diese Theorie ausnahmslos zutrifft, oder ob in bestimmten Fällen isolierte Sauerstoffatome oder Wasserstoffsperoxyd die Oxydationsvorgänge bewirken, möge hier unerörtert bleiben.



Daß der Sauerstoff trotz der Aufbewahrung des Präparates in einem verschlossenen Gefäß der Luft und nicht etwa einem Teil der Substanz entnommen worden war, ergibt sich schon aus der oben erwähnten Ausbeute an Säure. Überdies waren einige kleinere Proben, die gleichfalls in verkorkten Gläschen, jedoch längere Zeit — etwa  $3\frac{1}{2}$  Jahre — aufbewahrt worden waren, restlos in Acetyl-kresotinsäure übergegangen. Eines dieser Präparate z. B. schmolz ohne jede Reinigung bei  $145-146^\circ$  und löste sich glatt in Soda, war also nahezu chemisch reine Säure.

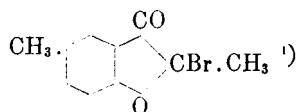
Über die Geschwindigkeit, mit der sich die Autoxydation des Dimethyl-cumaranons unter verschiedenen Bedingungen vollzieht, sei noch Folgendes bemerkt: Von 20 g reiner Substanz, die etwa 4 Wochen in einer zur Hälfte gefüllten Flasche mit Glasstopfen gestanden hatten, waren etwa 3 g in Acetyl-kresotinsäure verwandelt worden, d. h. etwa 14 %. Dagegen waren ungefähr 25 g etwas weniger reine Substanz, die offen an der Luft gelegen hatten, in der gleichen Zeit so gut wie vollständig zur Säure geworden.

Wie nach den Versuchen von Willstätter und Sonnenfeld zu erwarten war, beschleunigt fein verteiltes Osmium den Oxydationsprozeß wesentlich, denn als 0.5 g reines Dimethyl-cumaranon in Aceton mit etwas Osmium geschüttelt wurden, waren schon nach wenigen Stunden ungefähr 10 % oxydiert. Auf genauere Versuche wurde vorläufig verzichtet, da es nicht gelang, so wirksame Osmium-Präparate herzustellen, wie sie jene Autoren in Händen gehabt haben, denn die nach verschiedenen Verfahren gewonnenen Proben wirkten nur träge auf das als Vergleichssubstanz benutzte Tetrahydrobenzol ein. Es ist daher anzunehmen, daß mit guten Osmium-Präparaten sich noch eine wesentlich größere Beschleunigung der Autoxydation des Dimethyl-cumaranons erzielen lassen wird.

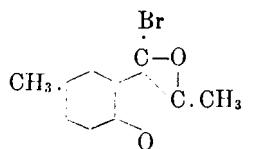
Da, wie oben bemerkt, vermutlich die Enolform des Cumaranons der Oxydation unterliegt, war es nicht unwahrscheinlich, daß die Autoxydation in enolisierenden Mittel, wie z. B. Schwefelkohlenstoff, rascher verlaufen würde wie in ketisierenden. Nach einigen vorläufigen

Versuchen, die noch der Nachprüfung bedürfen, scheint dies jedoch nicht der Fall zu sein, denn in Gegenwart von Osmium wurde der Körper in Schwefelkohlenstoff weit langsamer oxydiert als in Aceton, das auch nach den Beobachtungen von Willstätter und Sonnenfeld ein besonders geeignetes Medium für derartige Oxydationsversuche ist.

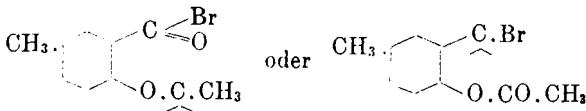
Die Acetyl-*p*-kresotinsäure entsteht aus dem Dimethyl-cumaranon nicht nur bei dessen freiwilliger Oxydation, sondern auch bei der Bromierung des Körpers, wenn das zunächst entstehende Anlagerungsprodukt von Brom an das Cumaranon der Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit ausgesetzt wird. Als beispielsweise zu einer Lösung von 1 g Dimethyl-cumaranon in eiskaltem Chloroform die äquimolekulare Menge Brom zugetropft und das Ganze in einer flachen Schale der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde, hatte sich über Nacht eine etwas schmierige Krystallmasse abgeschieden, die in der Hauptsache aus der genannten Säure bestand. Vielleicht wird bei diesem Prozeß das normale Bromierungsprodukt<sup>1)</sup>:



durch den feuchten Bromwasserstoff aufgespalten und die entstehende Verbindung dann weiter verändert. Man könnte aber auch an die Bildung eines Oxyds:



denken, das sich freiwillig in:



umlagert, worauf dann Oxydation des ungesättigten Zwischenprodukts erfolgt. Versuche zur Aufklärung des Reaktionsverlaufes sind noch nicht angestellt worden.

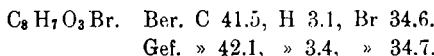
Übrigens kann der Zersetzungssprozeß bei der Bromierung noch weiter gehen, wie der folgende Versuch zeigt. Zu 9 g Dimethyl-cumaranon in 30 ccm Chloroform fügte man unter Eiskühlung sehr

<sup>1)</sup> Vergl. B. 47, 3315 [1914].

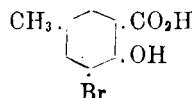
allmählich im Laufe von  $3\frac{1}{2}$  Stunden tropfenweise die gleiche Menge Brom. Schon bald nach Beginn des Versuches begann die Abspaltung von Bromwasserstoff; gegen Ende schieden sich Krystalle aus, deren Menge über Nacht beträchtlich zugenommen hatte.

Die Verbindung schmolz nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei  $200-201^{\circ}$ , bildete feine, glänzende Nadeln, war eine bromhaltige Säure, gab mit Eisenchlorid eine Violettfärbung und entsprach in ihrer Zusammensetzung der Formel  $C_8H_7O_3Br$ .

0.2653 g Sbst.: 0.4096 g  $CO_2$ , 0.0815 g  $H_2O$ . — 0.2587 g Sbst.: 0.2112 g Ag Br.

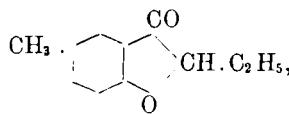


Die Vermutung, daß in der Substanz die Monobrom-*p*-kresotinsäure:



vorlag, bestätigte sich, denn ein Produkt, das durch Behandlung von *p*-Kresotinsäure in Eisessig mit der äquimolekularen Menge Brom gewonnen wurde, stimmte in allen Stücken mit dem ersten Präparat überein<sup>1)</sup>. Die Bildung dieser Säure bei der Bromierung des Dimethyl-cumaranons ist wohl darauf zurückzuführen, daß bei dem Prozeß unter den angegebenen Bedingungen schon ziemlich frühzeitig Acetyl-*p*-kresotinsäure entsteht, die alsdann bei weiterer Zugabe von Brom verseift und substituiert wird.

Ob allgemein 1-Alkyl-cumaranone in der geschilderten Weise der Autoxydation unterliegen, bleibt noch zu untersuchen. Einstweilen ist nur festgestellt worden, daß das nächsthöhere Homologe des besprochenen Dimethyl-Derivates, das 4-Methyl-1-äthyl-cumaron<sup>2)</sup>,



die gleiche Umwandlung erleidet; allerdings, wie es scheint, etwas

<sup>1)</sup> Die Angabe von Einhorn und Ehret (A. 295, 175, 185 [1897]), daß die von ihnen bei der Einwirkung von 2 Molgew. Brom auf eine essigsäure Lösung von *p*-Kresotinsäure gewonnene, bei  $204-205^{\circ}$  schmelzende Säure ein Dibromderivat sei, ist unrichtig, denn das beim Nacharbeiten ihres Versuches von mir erhaltene Produkt erwies sich gleichfalls als Monobrom-*p*-kresotinsäure. (Gef. Br 35.2, statt ber. 34.6.)

<sup>2)</sup> Der Körper, der von Hrn. W. Müller dargestellt wurde, wird später beschrieben werden.

langsamer. Denn von einem kleinen Präparat, das etwa 1 Jahr in einem verkorkten Präparatenglas gelegen hatte, war etwa die Hälfte noch unverändert, während die andere Hälfte in Propionyl-*p*-kresotinsäure verwandelt worden war.

Die Identität des Oxydationsproduktes wurde auch in diesem Fall mit Hilfe eines Vergleichspräparates festgestellt, das man durch kurzes, gelindes Erwärmen von *p*-Kresotinsäure mit dem doppelten Gewicht Propionylchlorid bis zum Aufhören der Salzsäure-Entwicklung erhielt. Die beim Erkalten und Eindunsten ausgeschiedenen Krystalle wurden mehrfach aus Benzol umkrystallisiert und stimmten in ihren Eigenschaften mit dem auf anderem Wege entstandenen Produkt überein.

0.1673 g Sbst.: 0.3906 g CO<sub>2</sub>, 0.0879 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{11}H_{12}O_4$ . Ber. C 63.4, H 5.8.  
 Gef. • 63.7, » 5.9.

Der Schmelzpunkt der Substanz ist nicht ganz scharf und hängt von der Schnelligkeit des Erhitzen ab. 136—137° und 139—140° bezeichnen etwa die Grenzen, innerhalb deren man ihn findet. Wie beim Aspirin und der Acetyl-*p*-kresotinsäure ist das Aussehen der Verbindung je nach dem Grade der Reinheit verschieden, denn die Substanz pflegt aus heißem Benzol zunächst in Form von Blättchen und starken breiten Nadeln herauszukommen, die nach dem Trocknen Seiden- oder Perlmutterglanz besitzen, während bei weiterem Umkrystallisieren schließlich feine, glasglänzende Nadelchen erhalten werden.

Mit Eisenchlorid gibt der Körper in der Kälte keine Färbung, doch wird die Lösung beim Kochen infolge von Abspaltung des Propionsäurerestes rasch violett.

Marburg, Chemisches Institut.

#### 80. K. v. Auwers: Spektrochemische Notizen.

(Eingegangen am 15. März 1916.)

##### *I. Zur Bestimmung des Brechungsindex für gelbes Licht.*

Seit einigen Jahren benutze ich statt der üblichen Natriumflamme die gelbe Linie D<sub>3</sub> des Helium-Spektrums, die schon von H. Harting<sup>1)</sup> als Ersatz für Natriumlicht vorgeschlagen worden ist und mir auch von Hrn. F. Eisenlohr empfohlen wurde. Wenn es sich nur um vereinzelte Bestimmungen von  $n_D$  handelt, die wenig Zeit er-

<sup>1)</sup> Archiv für Optik 1, 97 [1907]; vergl. Ztschr. f. Instr.-Kunde 28, 273 [1908].