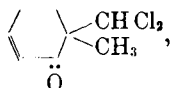


Erwähnt sei noch, daß das bereits früher¹⁾ beschriebene *p*-Nitro-phenylhydrazon des in der Überschrift genannten Ketons nach neueren Beobachtungen konstant bei 196° schmilzt, wenn mäßig rasch erhitzt wird. Auch wurde bei dieser Gelegenheit festgestellt, daß das isomere Keton der *ortho*-Reihe, die Verbindung



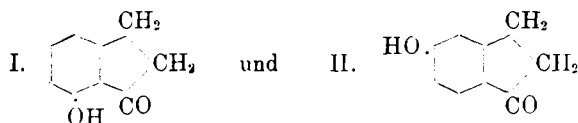
mit *p*-Nitro-phenylhydrazin ebensowenig reagiert wie mit Semicarbazid.

Greifswald und Marburg, Chemische Institute.

251. K. v. Auwers und E. Hilliger: *ortho*- und *para*-Oxy-hydrindon.

(Eingegangen am 6. Oktober 1916.)

Im letzten Heft dieser „Berichte“ (Nr. 13, S. 2103) teilen Knake und H. Salkowski mit, daß der Körper, der durch trockne Destillation von *m*-Hydro-cumarsäure entsteht, nicht, wie früher angenommen wurde, ein Lacton sei, sondern wahrscheinlich ein Oxy-hydrindon. Doch konnten sie noch keine Entscheidung zwischen den beiden möglichen Formeln:



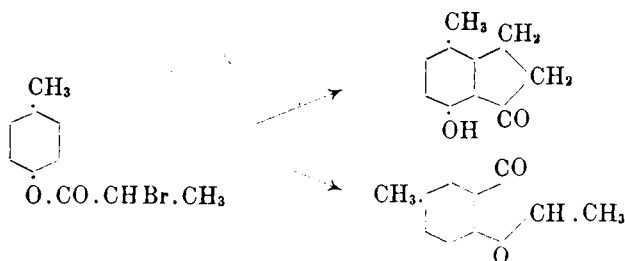
treffen.

Bei einer Untersuchung über Oxy-hydrindone, die aus äußeren Gründen vorläufig abgebrochen werden mußte, haben wir vor einigen Jahren beide Verbindungen dargestellt und sind daher in der Lage, jene Frage zu beantworten. Die von den genannten Forschern beschriebene Substanz ist in der Tat ein Oxy-hydrindon, und zwar das *ortho*-Derivat.

Wie früher²⁾ berichtet wurde, erhält man Oxy-hydrindone — neben Cumaranon —, wenn man die aus Phenolen und α -Halogenfettsäuren erhältlichen Ester mit Aluminiumchlorid erhitzt, z. B.:

¹⁾ B. 35, 4213 [1902].

²⁾ Auwers, B. 44, 3692 [1911].



In den früher untersuchten Fällen, in denen man vom *p*-Kresol ausging, konnten sich nur Oxy-hydrindone der *ortho*-Reihe bilden; es war jedoch anzunehmen, daß bei Verwendung von Phenolen mit freier *ortho*- und *para*-Stellung, ähnlich wie bei der Fries-Finck-schen Methode zur Darstellung von Oxyketonen, *ortho*- und *para*-Derivate neben einander entstehen würden. Versuche mit dem einfachsten Phenol bestätigten diese Voraussicht. Die Trennung der Isomeren ist einfach, da die *ortho*-Verbindungen mit Wasserdämpfen flüchtig sind, die Körper der *para*-Reihe dagegen nicht.

Das flüchtige Produkt entspricht nun in seinen Eigenschaften ganz der Beschreibung, die Knake und Salkowski von ihrem vermutlichen Oxy-hydrindon geben (vergl. unten), so daß an der Identität beider Substanzen nicht zu zweifeln ist.

Für die Darstellung kleiner Mengen von *o*-Oxy-hydrindon ist das neue Verfahren zu empfehlen, da es den Körper rasch und bequem in vorzüglicher Reinheit liefert. Will man aber größere Mengen auf diesem Wege bereiten, so macht sich der Übelstand geltend, daß durch die gleichzeitige Bildung von 1-Methyl-cumaranon die Ausbeute an Hydrindon unter Umständen stark herabgedrückt wird. Das Mengenverhältnis, in dem beide Verbindungen entstehen, hängt in erster Linie von der Temperatur ab, auf die man das Gemisch von α -Brom-propionsäure-phenylester und Aluminiumchlorid erhitzt. Nach den bisherigen Versuchen ist für die Bildung des Methyl-cumaranons die Temperatur von 120° am günstigsten, während man bei 140–150° die besten Ausbeuten an den Oxy-hydrindonen erzielt. Doch scheint auch die Beschaffenheit des Aluminiumchlorids mitzusprechen. Im allgemeinen empfiehlt es sich, nicht zu große Mengen Material auf einmal zu verarbeiten, sondern lieber mehrere kleine Schmelzen neben einander auszuführen.

α -Brom-propionsäure-phenylester.

Man erhitzt äquimolekulare Mengen von Phenol und α -Brom-propionylbromid, beispielsweise 43 g und 100 g, 4–5 Stdn. auf

140° und rektifiziert dann das Reaktionsprodukt im Vakuum. Die Hauptmenge, die innerhalb weniger Grade übergeht, kann weiterverarbeitet werden.

Durch nochmalige Destillation erhält man den reinen Ester als farbloses Öl, das unter 9 mm Druck bei 121°, unter 17 mm bei 135° siedet.

0.1877 g Subst.: 0.1534 g AgBr.

$C_9H_9O_2Br$. Ber. Br 34.9. Gef. Br 34.8.

o-Oxy-hydrindon.

Man erhitzt den Brom-propionsäureester des Phenols 4—5 Stdn. mit dem doppelten Gewicht feingepulverten Aluminiumchlorids auf 140—150° und zersetzt die dunkel gefärbte Schmelze mit Eis und Salzsäure. Will man das als Nebenprodukt entstandene 1-Methyl-cumaranon gewinnen, so macht man zunächst die Flüssigkeit mit Natronlauge stark alkalisch und leitet Wasserdampf durch. Ist das Cumaranon übergegangen, so säuert man an und treibt nun das *o*-Oxy-hydrindon, am besten mit gespanntem Dampf, über. Da jedoch unter den oben angegebenen Bedingungen nur verhältnismäßig geringe Mengen von Methyl-cumaranon zu entstehen pflegen, kann man auch sofort nach der Zersetzung des Reaktionsproduktes das Gemisch mit Wasserdampf behandeln. Das Destillat, das neben reichlichen Mengen weißer Krystalle etwas gelbliches Öl enthält, zieht man mehrfach mit Äther aus, verdampft nach dem Trocknen den Äther und streicht die zurückbleibende, öldurchtränkte Krystallmasse auf Ton. Zum Schluß krystallisiert man 1—2-mal aus Methylalkohol um.

Das *o*-Oxy-hydrindon schmilzt, wie auch Knake und Salkowski fanden, bei 111° und siedet unter 20 mm Druck bei 144°. Es sublimiert leicht und bildet dann lange, feine, glänzende Krystalle. Methyl- und Äthylalkohol nehmen den Körper in der Hitze leicht, in der Kälte schwer auf; in Äther und Benzol ist er leicht löslich, in Petroläther sehr schwer.

0.1558 g Subst.: 0.4191 g CO_2 , 0.0799 g H_2O .

$C_9H_8O_2$. Ber. C 72.9, H 5.4.

Gef. » 73.3, » 5.7.

Die Substanz löst sich leicht in Laugen, Soda und Ammoniak, doch ist ihr Natriumsalz in einem Überschuß von Lauge schwer löslich. Eisenchlorid färbt wäßrige und alkoholische Lösungen der Verbindung violett, während die aus *p*-Kresol erhaltenen *o*-Oxy-hydrindone mit diesem Reagens eine rein blaue Färbung liefern.

Den Schmelz- und Zersetzungspunkt des Semicarbazons fanden wir, wenn mäßig rasch erhitzt wurde, bei 241°, doch wurde die Sub-

stanz schon vorher etwas weich und bräunte sich dabei. Knake und Salkowski geben an, daß ihr Präparat gegen 243° unter Zersetzung schmolz.

p-Oxy-hydrindon.

Das isomere *para*-Derivat scheidet sich aus der nach der Wasserdampf-Destillation im Kolben zurückgebliebenen Flüssigkeit, die man von kohligen Rückständen abfiltriert, beim Erhalten in kleinen Kryställchen ab. Zur Reinigung krystallisiert man den Körper mehrfach aus Alkohol um, nötigenfalls unter Zusatz von etwas Tierkohle.

Die Substanz bildet kleine, glänzende Prismen und schmilzt bei 183° . Unsere Präparate blieben etwas gelblich gefärbt und lösten sich auch mit gelber Farbe in Alkalien, doch rührt diese Färbung vermutlich von Spuren einer schwer zu beseitigenden Verunreinigung her.

0.1708 g Subst.: 0.4575 g CO_2 , 0.0884 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$. Ber. C 72.9, H 5.4.

Gef. » 73.1, » 5.8.

Die Verbindung ist in allen Mitteln schwerer löslich als das Isomere, namentlich in Äther und Benzol. Durch Eisenchlorid wird sie nicht gefärbt.

Das Semicarbazon fällt aus Alkohol bei raschem Abkühlen als weißes Krystallpulver aus und schmilzt unter vorübergehender Bräunung bei 223° .

0.1160 g Subst.: 21.0 ccm N (24° , 760 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. N 20.5. Gef. N 20.2

Greifswald, Chemisches Institut.

252. Hans Fischer: Zur Kenntnis der Lithofellinsäure.

[Aus dem Institut für angewandte medizinische Chemie zu Innsbruck.]

(Eingegangen am 11. September 1916.)

Vor zwei Jahren sprach ich in einer Notiz über Lithofellinsäure¹⁾ die Vermutung aus, daß sie eine hydrierte Cholalsäure sei. Inzwischen habe ich die Untersuchung der Säure fortgesetzt, insbesondere die eines Derivates, einer ungesättigten Säure, die schon von Jünger und Klages²⁾ beschrieben wurde. Nach den genannten Autoren entsteht diese neue Säure aus der Lithofellinsäure durch Abspaltung von Äthylalkohol.

¹⁾ B. 47, 2728 [1914].

²⁾ B. 28, 3045 [1895].