

niedrigsten Schmelzpunkt innerhalb der drei oben beschriebenen Isomeren zeigt.

Reduktion des Chelerythrins. Dihydro-chelerythrin.

2 g Chelerythrin werden in 400 ccm Wasser und 70 ccm Salzsäure ($s = 1.12$) heiß gelöst und in die siedende Flüssigkeit in nicht zu großen Portionen gekörntes Zink oder Zinkstaub eingetragen und die Flüssigkeit so lange im Sieden erhalten, bis die anfangs orange gefärbte Flüssigkeit vollkommen farblos geworden ist. Die ganze Reduktion dauert gewöhnlich 2–3 Stunden. Dann wird die noch stark saure Lösung ausgeäthert und der Äther verdampft. Beim Anreiben krystallisiert hierauf die Substanz. Sie wird aus Alkohol umkrystallisiert und zeigt den Schmelzpunkt von 143–144°. Der neue Körper ist rein weiß, in Säuren unlöslich und wird davon nicht gefärbt. Er soll noch genauer untersucht werden.

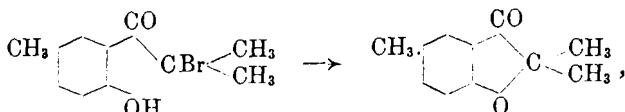
0.1901 g Sbst.: 0.5033 g CO_2 , 0.0946 g H_2O . — 0.1176 g Sbst.: 4.5 ccm N (19°, 756 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_4$. Ber. C 72.17, H 5.48, N 4.01.
Gef. » 72.21, » 5.57, » 4.36.

32. K. v. Auwers: 1.1.4-Trimethyl-cumaranon und 3.6-Dimethyl-chromanon.

(Eingegangen am 23. Dezember 1916.)

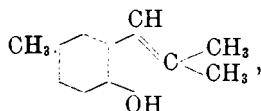
Vor einiger Zeit¹⁾) teilte ich mit, daß die Überführung des *o*-[α -Brom-isobutyro]-*p*-kresols in ein dreifach methyliertes Cumaranon,



unerwartete Schwierigkeiten bot, denn bei der Behandlung des bromierten Ketons mit Ätzalkalien, Alkalicarbonaten oder Natriumacetat, Mitteln, die in ähnlichen Fällen glatt zum Ziel führen, wurde lediglich das Bromatom gegen Hydroxyl ausgetauscht. Erst durch Kochen mit Dimethyl- oder Diäthylanilin konnte der Ringschluß erzwungen werden.

¹⁾ B. 47, 2334 [1914].

Der Körper wurde nach seiner Bildungsweise zunächst als ein Cumaranon von der obigen Formel angesehen, mit der auch seine Eigenschaften im Einklang erschienen. Namentlich wurde in der Umwandlung seines Semicarbazons in das 2-Oxy-1².1².5-trimethyl-styrol,



ein Argument zugunsten der angenommenen Formel erblickt. Da sich jedoch diese Reaktion in Gegenwart von Alkali bei hoher Temperatur vollzieht, mußte mit der Möglichkeit von Atomverschiebungen gerechnet werden; es blieb daher immer noch eine gewisse Unsicherheit über die Konstitution des fraglichen Körpers zurück.

Um diese Zweifel zu beseitigen, habe ich mich gemeinsam mit Hrn. H. Schütte bemüht, das 1.1.4-Trimethyl-cumaranon auf anderen Wegen zu gewinnen. Es stellte sich dabei heraus, daß der gewünschte Körper, neben anderen Bildungsweisen, in vorzüglicher Ausbeute bei der Methylierung des 1.4-Dimethyl-cumaranons mit Natriumamid und Jodmethyl entsteht, daß aber dieses Produkt nicht identisch, sondern isomer mit der früher erhaltenen Substanz ist.

| | Sdp.15 | d_4^{20} | n_D^{20} | Schmp. des Semicarbazons |
|---------------------|--------|------------|------------|--------------------------|
| Alte Verbindung . . | 144° | 1.115 | 1.554 | 231—232° |
| Neue Verbindung . . | 120° | 1.071 | 1.540 | 202—203° |

Daß in der neuen Substanz tatsächlich das 1.1.4-Trimethyl-cumaranon vorliegt, ist durch Versuche, über die später berichtet werden soll, einwandfrei festgestellt worden. Vorläufig möge es genügen, die Analysen der Verbindung und ihres Semicarbazons mitzuteilen.

Keton. 0.2096 g Sbst.: 0.5740 g CO₂, 0.1306 g H₂O.

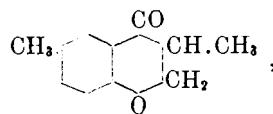
C₁₁H₁₂O₂. Ber. C 75.0, H 6.9.
Gef. » 74.7, » 7.0.

Semicarbazone. 0.2843 g Sbst.: 0.6521 g CO₂, 0.1773 g H₂O. — 0.1592 g Sbst.: 25.0 ccm N (16°, 750 mm). — 0.1864 g Sbst.: 30.0 ccm N (16°, 748 mm).

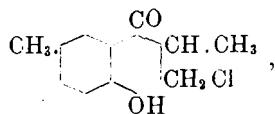
C₁₂H₁₅O₂N₃. Ber. C 61.8, H 6.5, N 18.0.
Gef. » 62.6, » 7.0, » 18.0, 18.3.

Nach diesem Ergebnis blieb für den früher beschriebenen Körper nur die bereits damals in Betracht gezogene, aber als wenig

wahrscheinlich bezeichnete Formel eines 3,6-Dimethyl-chromanons,

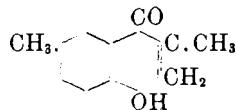


übrig. Versuche von Fr. E. Lämmerhirt, die noch nicht ganz abgeschlossen sind, haben in der Tat diese neue Auffassung als richtig erwiesen. Erwähnt sei nur, daß die Verbindung sich glatt bildete, als das zu diesem Zweck dargestellte α -[β -Chlor-isobutyro]- p -kresol,



in alkoholisch-wässriger Lösung mit Soda erwärmt wurde. Nach der Reinigung über das Semicarbazone schmolz das Keton für sich und mit dem auf anderem Wege gewonnenen Präparat bei 34—35°; ebenso stimmten die Semicarbazone beider Proben in ihren Schmelzpunkten und sonstigen Eigenschaften überein.

Aus den mitgeteilten Tatsachen folgt, daß beim Erhitzen von [α -Brom-isobutyro]- p -kresol mit tertiären Basen zunächst das ungesättigte Keton:

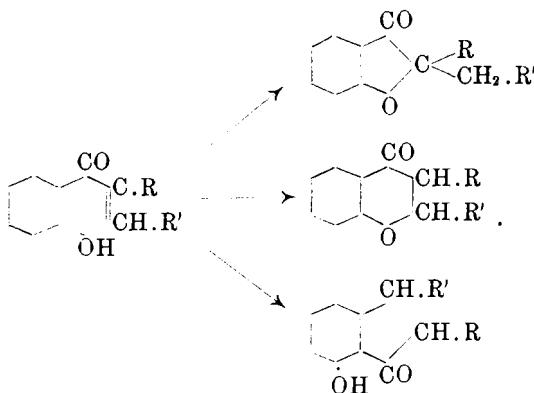


entsteht, und dieses sich dann unter Verschiebung eines Wasserstoffatoms in das Chromanon-Derivat verwandelt. Das gleiche ungesättigte Keton ist wahrscheinlich auch das Zwischenprodukt bei der Reaktion, die vom α -Brom-isobuttersäureester des p -Kresols zum 2,4-Dimethyl-7-oxy-hydrindon-1 führt, wenn man diesen Ester mit Aluminiumchlorid erhitzt¹⁾. Neben den Oxy-hydrindonen treten aber bei diesem Verfahren regelmäßig Cumaranon-Derivate auf, ähnlich wie nach den Beobachtungen von Claisen und Eissleb²⁾ beim Kochen von α -Allyl-phenolen in Gegenwart saurer Katalysatoren Cumarane entstehen. Es können somit bei jenen ungesättigten Ketonen je nach den Versuchsbedingungen und vermutlich je nach der Natur der Substituenten R und R', die Wasserstoff oder

¹⁾ Auwers, B. 44, 3692 [1911].

²⁾ A. 401, 26 [1913].

Alkyle bedeuten, die folgenden drei verschiedenen Umlagerungen stattfinden:



Weitere Untersuchungen über die Faktoren, von denen der Verlauf dieser Isomerisierungen abhängig ist, sind in Angriff genommen.
Marburg, Chemisches Institut.