

Antimon, Schwefel). Bei den im mittleren Teile des periodischen Systemes stehenden Elementen erscheint die Existenz isomerer Moleküle (oder auch polymerer mit entsprechend veränderter Konstitution) plausibel, bei denen je nach der Struktur die positiven oder negativen Valenzen nach außen hin zu größerer Geltung gelangen. Die erste Form hat wahrscheinlich mehr metallischen, die zweite mehr nicht-metallischen Charakter (vergl. z. B. Kohlenstoff, Silicium, Arsen, Antimon, Selen).

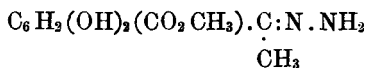
Die Frage nach der Anordnung der Atome ist mit derselben Berechtigung bei den Molekülen der Elemente, wie bei denen der Verbindungen zu stellen. Ihrer Beantwortung wird in jedem Falle außer der physikalischen eine umfassende chemische Untersuchung der verschiedenen Formen eines Elementes vorangehen müssen.

## 271. C. Liebermann und S. Lindenbaum: Zur Kenntnis der Xanthophansäure.

[4. Mitteilung.]

(Eingegangen am 28. April 1908.)

Nachdem in der letzten Abhandlung<sup>1)</sup> mittels Abbau nachgewiesen war, daß das aus dem »Umwandlungsprodukt« der Xanthophansäuren mittels Bromphenylhydrazin dargestellte Hydrazon nicht das Phenylhydrazon des »Umwandlungsprodukts«, sondern das des Resacetophenoncarbonsäuremethylesters ist, erschien es notwendig, das mit Hydrazin aus den »Umwandlungsprodukten« entstehende Hydrazon, welches in der letzten Abhandlung schon angedeutet, aber noch nicht näher erforscht war, daraufhin zu untersuchen, ob es sich von derselben Grundlage ableitet. Dies haben wir jetzt mit dem Erfolg durchgeführt, daß auch das so erhaltene Hydrazon nicht das des »Umwandlungsprodukts« selbst, sondern gleichfalls das des Resacetophenoncarbonsäuremethylesters ist und die Formel

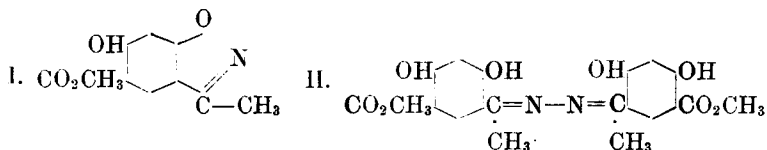


besitzt.

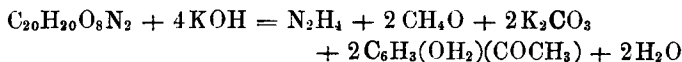
Dieses weiße Hydrazon verhält sich beim Erhitzen für sich, namentlich aber beim Erwärmen mit Eisessig oder selbst schon beim

<sup>1)</sup> Frühere Abhandlungen, diese Berichte **39**, 2071 [1906] und **40**, 3570 [1907].

längeren Stehen dieser Lösung, sehr charakteristisch. Es geht mit leidlicher Ausbeute in einen schön citronengelben Körper über, welcher in allen üblichen Lösungsmitteln außer in siedendem Nitrobenzol praktisch unlöslich ist. Dieser gelben Verbindung konnte nach ihrer aus den Analysen ermittelten Zusammensetzung die Formel  $C_{10}H_9O_4N$  eines Isoxazols (I) oder  $C_{20}H_{20}O_8N_2$  eines Ketazins von der Konstitution (II)

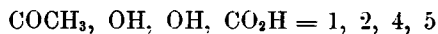


zukommen; für diese letztere Formel mußten wir uns für die gelbe Verbindung entscheiden, weil wir feststellen konnten, daß sich bei ihrer Entstehung Hydrazin abspalte, während eine Verbindung der ersteren Formel dabei Ammoniak hätte abspalten sollen. Zudem ist der Vorgang auch in der äußeren Erscheinung ganz derselbe, wie ihn Curtius und Jay<sup>1)</sup>, sowie Cajar<sup>2)</sup> am Salicylhydrazon bei dessen Übergang in Oxybenzalazin,  $C_6H_4(OH).CH:N.N:CH.C_6H_4(OH)$ , beobachteten, und wie ihn später auf Veranlassung des einen von uns Dahse<sup>3)</sup> am Resacetophenon selbst fand. Die weitere Abstammung unserer gelben Verbindung ließ sich endlich beim Kochen derselben mit verdünntem Alkali feststellen, wobei als Spaltungsprodukte Resacetophenon, Methylalkohol und Hydrazin erhalten wurden, so daß sie nach der Gleichung:



zerfällt.

Es schien nun wünschenswert, diese sämtlichen Verbindungen auch rein synthetisch, d. h. von synthetisch dargestelltem Resacetophenoncarbonsäureester aus, zu gewinnen, welcher letzterer aber bisher auf synthetischem Wege noch nicht dargestellt ist. Diese Synthese sollte so ausgeführt werden, daß dadurch auch gleichzeitig die Stellung der Carboxylgruppe festgelegt würde, welche wir in unserer Resacetophenoncarbonsäure (»Endsäure«) aus dem »Umwandlungsprodukt« zwar bisher schon als



angenommen, aber für die Carboxylgruppe bisher noch nicht streng bewiesen haben.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem., N. F. **39**, 48 [1890].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **31**, 2806 [1898].

<sup>3)</sup> Siehe die folgende Abhandlung.

Die Einführung der Carboxylgruppe in das Resacetophenon mittels Kalium- oder Ammoniumbicarbonat erwies sich als nicht ausführbar und hätte auch nicht zur Ermittlung der Konstitution der »Endsäure« geführt, da die Carboxylgruppe allenfalls noch an verschiedene Stellen treten konnte. Wenn es aber gelang, in den Kern der ihrer Stellung nach bekannten  $\beta$ -Resorcylsäure die Acetylgruppe einzuführen und ausderso entstehenden Dioxy-acetophenon-carbonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure Resacetophenon zu erhalten, so war die Konstitution der Säure sichergestellt. Es zeigte sich indessen, daß die  $\beta$ -Resorcylsäure bei der Behandlung mit Acetylchlorid bei Gegenwart von Aluminium- bzw. Eisenchlorid nach der Gattermannschen Methode<sup>1)</sup> nicht das erwartete Produkt lieferte, sondern Verbindungen, die wahrscheinlich an den Hydroxylgruppen acetyliert waren und nicht weiter untersucht wurden. Nur ein einziges Mal wurde aus unbekannten Gründen dabei in kleiner Menge eine Säure erhalten, deren Eigenschaften mit denen der »Endsäure« übereinstimmten.

Auch die Nencki-Siebersche Reaktion<sup>2)</sup> mit Eisessig und Chlorzink gelang es nicht, vom Resorcin auf die  $\beta$ -Resorcylsäure zu übertragen, da unter Abspaltung von Kohlensäure nur Resacetophenon erhalten wurde.

Von der Tatsache ausgehend, daß Phenoläther sich mit Acetylchlorid bedeutend besser kondensieren lassen als die freien Phenole, wurden statt der  $\beta$ -Resorcylsäure deren Dialkyläther dargestellt, welche bei der Acetylierung und darauffolgenden Entalkylierung das gewünschte Resultat lieferten.

Käuflicher Resorcindiäthyl- oder -dimethyläther wurden demnach nach Gattermann<sup>3)</sup> mittels absoluter Blausäure und Salzsäure in  $\beta$ -Resorcylaldehyd-diäthyl- bzw. -dimethyläther verwandelt und der Aldehyd mit Kaliumpermanganat zum  $\beta$ -Resorcylsäure-diäthyl- bzw. -dimethyläther,  $C_6H_3(CO_2H)(OR)(OR) = 1:2:4$  oxydiert. Mittels Acetylchlorid und Aluminiumchlorid wurde nun die Acetylgruppe eingeführt. Endlich wurde aus den Aethoxyl- bzw. Methoxylgruppen durch Jodwasserstoff das Alkyl abgespalten. Die Zwischenstufen wurden sämtlich isoliert. Trotz des etwas umständlichen Wegs ist bei richtiger Ausführung die Ausbeute recht gut (s. den experimentellen Teil).

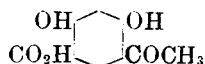
Die so erhaltene Säure erwies sich mit der »Endsäure« vollständig identisch, wobei die Säuren, Salze und Ester direkt verglichen wurden, und gab auch bei der Sublimation Resacetophenon. Wegen der genau

<sup>1)</sup> Diese Berichte **23**, 1199 [1890].

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem., N. F. **23**, 147 [1882].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **31**, 1149, 1765 [1896]; **32**, 278 [1899].

feststehenden Konstitution der  $\beta$ -Resorecylsäure wie des Resacetophenons sind nun auch die Stellungen in der Resacetophenoncarbonsäure definitiv als der früheren Annahme

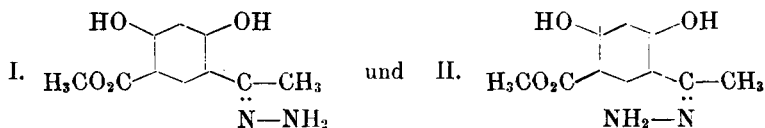


entsprechend bewiesen.

Hierauf wurde das Bromphenylhydrazon dieses synthetischen Resacetophenon-carbonsäuremethylesters dargestellt und mit der aus dem »Umwandlungsprodukt« mittels Bromphenylhydrazins erhaltenen Verbindung verglichen. Beide erwiesen sich als vollständig identisch.

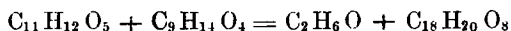
Ein hiervon scheinbar abweichendes Resultat ergab aber der Vergleich der demnächst dargestellten Hydrazinverbindung des synthetischen Resacetophenoncarbonsäuremethylesters mit derjenigen aus dem »Umwandlungsprodukt«. Zwar hatte auch das neue Hydrazon die Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$  des früheren, es zeigte aber deutliche Verschiedenheiten im Schmelzpunkt und namentlich in den Löslichkeitsverhältnissen. Andererseits gab auch das neue Hydrazon mit Eisessig in derselben Weise und hier mit fast quantitativer Ausbeute das frühere, so charakteristische, gelbe, unlösliche und hochschmelzende Spaltungsprodukt. Die beiden gelben Verbindungen waren offenbar identisch, auch eine Mischprobe beider änderte den Schmp. ( $327^\circ$ ) nicht. Dagegen war auch hier bei der Bildung die Hydrazinabspaltung aus dem weißen Hydrazon, sowie beim Kochen mit Kali der Zerfall in Hydrazin und Resacetophenon ganz wie oben nachweisbar. Allerdings darf nicht verschwiegen werden, daß das über den synthetischen Resacetophenoncarbonsäureester gewonnene gelbe Azin uns bei mehrfach wiederholten Analysen ca. 1% Kohlenstoff und fast ebenso viel Wasserstoff zu viel ergab. Unserer Ansicht nach ist aber diese Differenz auf eine Verunreinigung zurückzuführen, denn als wir das Azin vorsichtig in kaltem verdünntem Alkali lösten, filtrierten und durch Säure wieder fällten, erhielten wir nun die richtigen Zahlen.

Hiernach bliebe aber immer noch die Verschiedenheit der beiden weißen Hydrazone (aus synthetischem Resacetophenoncarbonsäureester und aus dem »Umwandlungsprodukt«) in den Löslichkeitsverhältnissen und im Schmelzpunkt zu erklären. Wir glauben, daß hier Stereoisomerie vorliegt, nach den Formeln:



und zwar läge dem Hydrazon aus synthetischem Resacetophenoncarbonsäureester wahrscheinlich die Formel II zugrunde.

Mit dem in größerer Menge gewonnenen synthetischen Resacetophenoncarbonsäureäthylester suchten wir nun noch eine direkte Synthese der Xantho- und Glaukophansäure auszuführen, bei deren Bildung nach Claisens Methode wir ihn als das primäre Produkt anzusehen geneigt sind<sup>1)</sup>, das dann gegen Äthoxymethylenacetessigester weiter reagiert. Xanthophansäure sollte sich dabei nach der Gleichung:



bilden. Wir sind aber hierbei nicht zu dem gewünschten Ziele gekommen. Wenn man Resacetophenon-carbonsäureäthylester mit Äthoxymethylen-acetessigsäureäthylester in alkoholischer Lösung unter Zugabe kleiner Mengen Natriumäthylatlösung kocht, so erhält man zwar gewisse kleinere Mengen von Xanthophansäure und Spuren von Glaukophansäure, diese stammen aber anscheinend nur aus dem Äthoxymethylenacetessigester her, der auch für sich unter denselben Bedingungen kleine Mengen Xantho- und Glaukophansäure gibt. Aus dem Resacetophenoncarbonsäureester entstanden in dem in Rede stehenden Versuche mehrere Produkte, von denen wir das in der Hauptmenge entstehende über sein Natriumsalz in Form schöner Nadeln isolieren konnten, welche bei 164—165° schmolzen und am besten zur Formel einer Säure  $C_{16}H_{14}O_7$  passen. Über die Konstitution dieser Verbindung können wir noch keine näheren Angaben machen.

Zum Schluß möge hier noch eine Verbindung Platz finden, welche wir schon in der letzten Abhandlung (S. 3575) erwähnt haben. Sie entsteht aus Xanthophansäure und Bromphenylhydrazin bei vorsichtigem Arbeiten und enthält, wie aus ihrer Färbung und aus ihrer Reaktion gegen konzentrierte Schwefelsäure hervorgeht, noch den unveränderten Xanthophansäurerest. Wir haben sie jetzt als das Bromphenylhydrazon der Xanthophansäure,  $C_{18}H_{20}O_7:N.NH.C_6H_4Br$ , erkannt; sie ist besonders willkommen als brauchbare Stütze für die Formel  $C_{18}H_{20}O_8$  der Xanthophansäure.

#### Experimentelles.

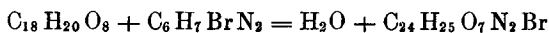
##### Äthylxanthophansäure-*p*-bromphenylhydrazon, $C_{18}H_{20}O_7:N.NH.C_6H_4.Br$ .

Zu einer schwach warmen Lösung von 1.5 g Äthylxanthophansäure in 20 ccm Benzol fügt man eine Lösung von 0.85 g *p*-Bromphenylhydrazin in 20 ccm Benzol. Die Flüssigkeit wird schnell dunkelrot und erstarrt bald zu einem Brei alizarinroter Nadelchen,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 3576 [1907].

welche zur Analyse aus Benzol umkrystallisiert und schließlich mit Ligroin ausgewaschen werden.

Der Schmelzpunkt liegt bei 180—181°. In Wasser sind sie unlöslich, aus Alkohol lassen sie sich umkrystallisieren, bei längerem Kochen damit tritt aber Zersetzung ein. Wäßriges Alkali löst die Verbindung nicht, ebenso wenig verändern sie verdünnte Mineralsäuren, selbst nicht bei kurzem Erwärmen; hiernach ist die Substanz also nicht das Bromphenylhydrazinsalz der Xanthophansäure. Daß der Komplex der Xanthophansäure noch ungespalten vorhanden ist, zeigt sowohl die tiefrote Farbe der Krystalle, als das Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure, in der die Substanz sich beim Erwärmen mit der prachtvollen, gelbgrünen Fluorescenz löst, welche dem Xanthophansäuremolekül eigen ist. Da auch die Zusammensetzung scharf zu der Formel  $C_{24}H_{25}O_7N_2Br$  stimmt, welche sich aus der Gleichung:



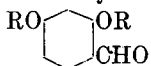
ableitet, so ist damit diese Verbindung als das Bromphenylhydrazon der Xanthophansäure erwiesen.

0.1718 g Sbst.: 0.3436 g  $CO_2$ , 0.0818 g  $H_2O$ . — 0.1711 g Sbst.: 0.3390 g  $CO_2$ , 0.0805 g  $H_2O$ . — 0.1664 g Sbst.: 7.8 ccm N (19°, 757 mm). — 0.1686 g Sbst.: 0.0585 g AgBr.

$C_{24}H_{25}O_7N_2Br$ . Ber. C 54.02, H 4.73, N 5.27, Br 14.99.  
Gef. » 54.56, 54.04, » 5.33, 5.27, » 5.39, » 14.77.

### Synthese der 1.2.4.5-Resacetophenon-carbonsäure (»Endsäure«).

$\beta$ -Resorcylaldehyd-diäthyl- bzw. -dimethyläther,



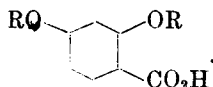
Der Versuch nach Gattermann wurde zweckmäßig so ausgeführt:

Zu einer Lösung von 60 g Resorcindiäthyl- bzw. -dimethyläther in 300—400 ccm absolutem Äther fügt man 40 g gut entwässertes, pulveriges Chlorzink und 80—90 ccm wasserfreie Blausäure und leitet unter Rückflußkühlung einen ziemlich kräftigen Strom trocknen Chlorwasserstoffs ein, den man am besten aus Salmiak und konzentrierter Schwefelsäure im Kippschen Apparat bereitet. Das Chlorzink löst sich schnell auf, die Flüssigkeit kommt in gelindes Sieden, und bald beginnt die Ausscheidung des salzsauren Aldimids in gelblichen Kryställchen, welche schließlich die ganze Flüssigkeit erfüllen. Man unterbricht die Reaktion, wenn durch den Kühler Salzsäuredämpfe entweichen, was nach 2—3 Stunden der Fall ist. Dann wird die Krystallmasse abgesaugt, mit Äther gewaschen und unter einem gut ziehenden Abzuge getrocknet.

Die Spaltung des salzsauren Aldimids erfolgt sehr leicht durch kurzes Erhitzen mit 1—2 l Wasser, in dem es sich erst löst, um bald den Aldehyd

als Öl auszuscheiden. Letzterer erstarrt beim Abkühlen zu einer bröckligen Masse, welche abfiltriert und gewaschen wird. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ. Der Diäthyl- und Dimethylaldehyd schmelzen praktisch bei derselben Temperatur; ganz rein schmilzt die Äthylverbindung entsprechend Tiemanns <sup>1)</sup> Angaben bei 71—72°, die Methylverbindung bei 68—69°.

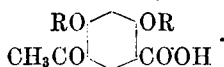
$\beta$ -Resorcylsäure-diäthyl- (bezw. dimethyl-)äther,



Die Oxydation wurde ganz ähnlich wie bei Tiemann und Lewy <sup>2)</sup> ausgeführt. Von 60 g Resorcyaldehyddiäthyläther wurden 46—47 g Säure, entsprechend 70—75 % vom Berechneten, gewonnen, welche den richtigen Schmp. (99°) zeigte.

Bei der Oxydation des Resorcyaldehyddimethyläthers darf man nur ca. 70 g Permanganat auf 60 g Aldehyd anwenden, da sonst die Ausbeute schlechter wird. Auch ist der Resorcylsäuredimethyläther leichter in Wasser löslich, so daß stärkeres Eindampfen vor dem Ausfällen mit Säure ratsam ist. Schmp. der reinen Säure 108°, wie angegeben <sup>3)</sup>. Ausbeute ca. 70 %.

1.2.4.5-Resacetophenoncarbonsäure-diäthyl-  
bezw. -dimethyläther.



Zu einer Lösung von 50 g Resorcylsäurediäthyl- bzw. -dimethyläther in 750 ccm frisch rektifiziertem Acetylchlorid <sup>4)</sup> fügt man in ca. 20 Minuten 250 g fein gepulvertes, frisches Aluminiumchlorid. Unter heftiger Reaktion, starker Salzsäureentwicklung und Rotfärbung geht alles Aluminiumchlorid in Lösung. Dann läßt man die Flüssigkeit in ca. 4 kg Eiswasser einfließen, wodurch sich das Reaktionsprodukt krystallinisch ausscheidet. Dasselbe wird nach einigem Stehen abgesaugt und gewaschen. Zur Reinigung löst man es mit ca. 50 g Natriumbicarbonat in ca. 1 l Wasser, erhitzt die Lösung auf dem Wasserbade, bis sich das Ungelöste, wesentlich Tonerde, gut abgesetzt hat, filtriert und säuert heiß mit Salzsäure an. Das Produkt fällt schön krystallinisch aus und wird nach dem Erkalten abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Für die weitere Verarbeitung ist das Produkt so verwendbar. Es krystallisiert leicht aus Alkohol, Methylalkohol oder Eisessig.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **10**, 2215 [1877]; **13**, 2371 [1880].

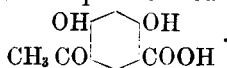
<sup>2)</sup> Diese Berichte **10**, 2215 [1877]. <sup>3)</sup> Diese Berichte **13**, 2378 [1880].

<sup>4)</sup> Es ist hier besser, keinen Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel zuzusetzen; diese Berichte **23**, 1199 [1890].

Die Äthylverbindung schmilzt verschieden zwischen  $190^{\circ}$  und  $202^{\circ}$  und besteht, wie mehrere Analysen und eine Äthoxylbestimmung zeigten, aus einem Gemisch von Di- und Monoäthyläther, was nicht besonders auffällig ist, da bekanntlich viele Phenoläther beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in die freien Phenole übergehen. — Die Methylverbindung scheint dagegen aus reinem Dimethyläther zu bestehen, da sie aus Methylalkohol in einheitlichen, glasglänzenden Prismen krystallisiert, die scharf bei  $231\text{--}233^{\circ}$  schmelzen. Methyläther spalten ja auch meist schwerer Methyl ab.

Die Ausbeuten betragen  $80\text{--}90\%$  der berechneten.

#### 1.2.4.5-Resacetophenon-carbonsäure,



Resacetophenoncarbonsäurediäthyl- bzw. -dimethyläther wird mit seinem zehnfachen Gewicht Jodwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1.96) 8—9 Minuten im offenen Kolben gekocht, wobei sich die Resacetophenoncarbonsäure als schwerer, krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Nach dem Abkühlen saugt man über Asbest ab, wäscht erst mit Jodwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1.7), dann mit Wasser und trocknet. Die Säure wird so als rotbraunes Krystallmehl vom Schnmp. ca.  $250^{\circ}$  in einer Ausbeute von ca.  $80\text{--}90\%$  der berechneten erhalten.

Zur Reinigung kann man sie entweder in Bicarbonat lösen, die Lösung durch Kochen mit Blutkohle entfärben und die Säure mit Salzsäure wieder ausfällen oder die stark verdünnte alkoholische Lösung mit Blutkohle entfärben und dann stark einengen, worauf die Säure auskrystallisiert. Eine mit Bicarbonat gereinigte Probe wurde analysiert.

0.1753 g Subst.: 0.3550 g  $\text{CO}_2$ , 0.0672 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5$ . Ber. C 55.09, H 4.11.

Gef. » 55.24, » 4.29.

Die synthetische Resacetophenoncarbonsäure stimmt in allen Punkten mit der früher aus dem »Umwandlungsprodukt« der Xanthophansäuren beim Kochen mit starkem Alkali bzw. durch Spaltung seiner Bromphenylhydrazinverbindung erhaltenen überein. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $256\text{--}258^{\circ}$ . Aus alkalischen Lösungen wird sie durch Säuren in der charakteristisch kreidigen Form gefällt. Die Löslichkeiten sind dieselben. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid die rote Färbung. Bei der Sublimation entsteht Resacetophenon. Das Calciumsalz ist leicht löslich.

Aus dem schwerlöslichen, in Nadelchen ausfallenden Silbersalz ( $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_5\text{Ag}$ . Ber. Ag 35.62. Gef. Ag 35.00) wurde der Methylester dargestellt, welcher wie der frühere aus Methylalkohol in Nadeln krystallisierte, die bei  $124^{\circ}$  schmolzen.



0.1718 g Sbst.: 0.3588 g CO<sub>2</sub>, 0.0753 g H<sub>2</sub>O.

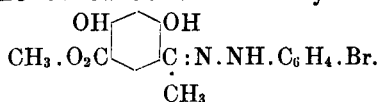
C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 57.13, H 4.80.

Gef. » 56.97, » 4.91.

Der Äthylester bildete farblose Nadelchen, welche bei 94° schmolzen.

Wir waren jetzt in der Lage, die Frage definitiv zu beantworten, ob das früher aus dem »Umwandlungsprodukt« erhaltene Bromphenylhydrazon, wie wir damals aus der Spaltung schlossen, auch der Synthese nach sich als das Bromphenylhydrazon des Resacetophenon-carbonsäuremethylesters erweisen würde. Der direkte Vergleich hat die volle Bestätigung dieser Identität erbracht.

Bromphenylhydrazon des synthetischen 1.2.4.5-Resacetophenon-carbonsäuremethylesters,



0.5 g des Esters und 0.5 g *p*-Bromphenylhydrazin werden in 7 ccm Methylalkohol unter Rückfluß auf dem Wasserbade gekocht. Nach einigen Minuten scheidet sich aus der Lösung das Bromphenylhydrazon als Nadelbrei aus. Derselbe wird mit Methylalkohol gewaschen und zur Analyse noch aus Eisessig umkrystallisiert, schließlich mit Äther gewaschen und getrocknet.

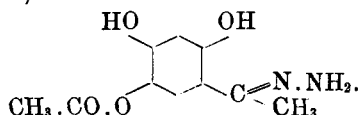
0.1810 g Sbst.: 0.0909 g AgBr.

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br. Ber. Br 21.09. Gef. Br 21.37.

Prachtvolle, fast farblose<sup>1)</sup> Nadeln.

Schmp. 227—228° (früher 224°) u. Z. Auch die Löslichkeitsverhältnisse waren genau die früher beobachteten.

Hydrazon aus dem »Umwandlungsprodukt« der Äthylxanthophansäure,



5 g reines »Umwandlungsprodukt« werden in 150 ccm absolutem Methylalkohol aufgeschlämmt und 5.5—6 g Hydrazinhydratlösung von

<sup>1)</sup> Wir haben diese Nadeln aus dem »Umwandlungsprodukt« früher das eine Mal (l. c., S. 2081) als farblos, das andere Mal (l. c., S. 3579) als gelb beschrieben. Diese Eigenschaft, bald gelber, bald fast farblos zu erscheinen, trifft verschiedene Glieder der Xanthophansäureabkömmlinge, vor allem auch das »Umwandlungsprodukt«. Zweifellos liegen diesem Verhalten Desmotropien zugrunde; wir können uns aber hierüber zurzeit und so lange die Konstitution des »Umwandlungsprodukts« noch nicht vollständig aufgeklärt ist, noch kein zutreffendes Bild machen.

ca. 50% (ca. 4 Mol.) hinzugefügt. Beim Umschütteln geht alles in wenigen Minuten mit gelblicher Farbe in Lösung. Diese wird schnell filtriert; das Filtrat beginnt alsbald, feine weiße Nadelchen des Hydrazons abzuscheiden, die man, da sie lichtempfindlich sind, nach  $\frac{3}{4}$  Stdn. absaugt, mit Methylalkohol auswäscht und im Vakuumexsiccator im Dunkeln trocknet. So halten sie sich tagelang ganz gut; versäumt man diese Vorsichtsmaßregeln, so nehmen sie bald einen schwachen Stich ins Gelbe an, der von Zersetzung herrührt. Der Schmelzpunkt der ganz reinen Verbindung liegt bei 138°. Unter Aufschäumen erstarrt die Schmelze von neuem bei 150–160° zu einer intensiv gelben Substanz, welche dann erst wieder gegen 270° schmilzt.

Die Substanz löst sich nicht in Wasser, schwer in fast allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Eisessig, in dem sie sich spielend löst, um bald darauf das gelbe Azin abzuscheiden. Leicht löslich in Alkalien, in verdünnten Säuren nur beim Erwärmen. Die alkalische Lösung reduziert stark Fehlingsche Lösung beim Erwärmen.

0.1703 g Sbst.: 0.3289 g CO<sub>2</sub>, 0.0929 g H<sub>2</sub>O. — 0.1722 g Sbst.: 0.3337 g CO<sub>2</sub>, 0.0948 g H<sub>2</sub>O. — 0.1784 g Sbst.: 0.3529 g CO<sub>2</sub>, 0.0907 g H<sub>2</sub>O. — 0.1658 g Sbst.: 17.8 ccm N (19°, 770 mm). — 0.2844 g Sbst.: 0.2955 g AgJ.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>.

Ber. C 53.53, H 5.40, N 12.52, OCH<sub>3</sub> 13.8.

Gef. » 52.68, 52.86, 53.96, » 6.11, 6.16, 5.69, » 12.56, » 13.7.

Hieraus ergibt sich, daß dies Hydrazon nicht das des »Umwandlungsprodukts«, sondern der Zusammensetzung nach das des Resacetophenoncarbonsäuremethylesters ist. Dem entspricht auch die mangelhaftere Ausbeute gegenüber der weiter unten beschriebenen direkten Darstellung derselben Verbindung. Beim Kochen mit rauchender oder alkoholischer Salzsäure entsteht aus der weißen Verbindung das gelbe Azin C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (Konstitutionsformel siehe Einleitung). Am besten erhält man dies durch kurzes Kochen des Hydrazons mit Eisessig, aber auch schon beim mehrstündigen Stehen der kalten, eisessigsäuren Lösung des Hydrazons scheidet sich die gelbe Verbindung fast vollständig ab, da sie in allen üblichen Lösungsmitteln, außer heißem Nitrobenzol, unlöslich ist. Diese tief citronengelbe Verbindung schmilzt im reinen Zustand bei 327° und ist stark stickstoffhaltig. In kaltem, verdünntem Alkali ist sie löslich und fällt bei Säurezusatz unverändert wieder aus.

0.1687 g Sbst.: 0.3579 g CO<sub>2</sub>, 0.0779 g H<sub>2</sub>O. — 0.1693 g Sbst.: 0.3591 g CO<sub>2</sub>, 0.0759 g H<sub>2</sub>O. — 0.1650 g Sbst.: 10.0 ccm N (20°, 759 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 57.66, H 4.84, N 6.75.

Gef. » 57.87, 57.87, » 5.17, 4.98, » 6.95.

Die Ausbeute beträgt oft nur 30—40%; in der Eisessig-Mutterlauge befindet sich dann noch ein Produkt, das aber noch nicht weiter verfolgt wurde.

Der Beweis für die Richtigkeit der Formel  $C_{20}H_{20}O_8N_2$  ist schon in der Einleitung angedeutet worden und soll weiter unten geführt werden, da er zugleich auch zur Identifizierung der vorstehenden mit den folgenden Verbindungen gedient hat.

Hydrazon aus synthetischem 1.2.4.5-Resacetophenon-carbonsäuremethylester.

2 g Ester werden mit 1.2 g Hydrazinhydrat (von 50%) in 50 ccm Methylalkohol ca.  $\frac{1}{4}$  Stunde unter Rückfluß gekocht. Dann kühlt man die Lösung, in der sich eine Spur des gelben Ketazins ausgeschieden hat, mit Eis und saugt das ausgeschiedene Hydrazon ab; die Mutterlauge gibt nach dem Einengen noch eine geringe Menge, so daß die Ausbeute 85—90% beträgt.

Zur Reinigung wird die Substanz in der nötigen Menge Äther (ca. 300—400 ccm) gelöst, die Spur ungelösten gelben Azins abfiltriert, der Äther vollständig abdestilliert, der Rückstand in wenig Chloroform gelöst und mit Lignoïn ausgefällt.

0.1706 g Sbst.: 0.3368 g  $CO_2$ , 0.0871 g  $H_2O$ . — 0.1703 g Sbst.: 19.1 ccm N (18°, 745.1 mm.)

$C_{10}H_{12}O_4N_2$ . Ber. C 53.53, H 5.40, N 12.52.

Gef. » 53.85, » 5.71, » 12.75.

Die Zusammensetzung stimmt demnach zum Hydrazon des Resacetophenoncarbonsäuremethylesters und mit der obigen weißen Verbindung aus dem »Umwandlungsprodukt« überein. Die synthetische Verbindung zeigt jedoch mehrere konstante Unterschiede von der aus dem »Umwandlungsprodukt«. So ist sie nie rein weiß, sondern stets charakteristisch, wenngleich nur sehr schwach, grüngelblich gefärbt; sie ist in warmem Methylalkohol, Benzol, Äther, Chloroform viel leichter, in Eisessig dagegen nicht so spielend löslich, wie die frühere Verbindung. Gegen Licht scheint sie beständiger zu sein. Vor allem schmilzt sie aber nicht bei 138°, sondern geht gegen 170°, ohne vollständig zu schmelzen, in die gelbe Verbindung über, welche letztere sich dann allerdings wieder mit der vorstehenden gelben Verbindung identisch erwies. Bei der von uns beobachteten Konstanz dieser Unterschiede glauben wir kaum, daß sie von einer geringen Verunreinigung eines oder des anderen der beiden Hydrazone herrühren können; wahrscheinlich hat man es, wie schon im theoretischen Teil ausgeführt, hier mit einer auf der Hydrazingruppe beruhenden Stereoisomerie zu tun, die in dem gelben Produkt wieder aufgehoben ist. Letzteres entsteht auch hier am besten beim Stehen oder kurzen Kochen mit

Eisessig; es zeigt alle oben angeführten Eigenschaften. Nur bei der Analyse ergab es bei verschiedenen Darstellungen anfangs stets zu hohe Zahlen im Kohlenstoff und Wasserstoff.

0.1624 g Sbst.: 0.3493 g CO<sub>2</sub>, 0.0846 g H<sub>2</sub>O. — 0.1766 g Sbst.: 0.3802 g CO<sub>2</sub>, 0.0902 g H<sub>2</sub>O. — 0.1690 g Sbst.: 0.3642 g CO<sub>2</sub>, 0.0894 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 57.66, H 4.84.

Gef. » 58.67, 58.73, 58.78, » 5.78, 5.72, 5.92.

Diese Zahlen rühren aber nur von einer Verunreinigung her, die sich dadurch beseitigen läßt, daß man die Substanz in sehr verdünntem, kaltem Alkali löst, filtriert und unter Eiskühlung ansäuert. Der zuerst etwas schleimig ausfallende Niederschlag wird durch Schütteln bald dicht und leicht filtrierbar unter Anwendung eines gehärteten Filters. Er wird aufs gründlichste mit Wasser, dann Methylalkohol und Äther ausgekocht. Substanz von vorstehenden Analysen, so behandelt, ergab:

0.2128 g Sbst.: 0.4485 g CO<sub>2</sub>, 0.0986 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 57.66, H 4.84.

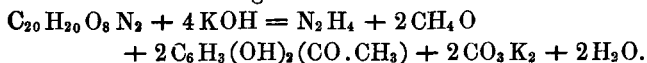
Gef. » 57.48, » 5.18.

Daß das gelbe Ketazin sich aus dem weißen Hydrazon nach der Gleichung:  $2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{N}_2\text{H}_4 + \text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_2$ , also unter Abspaltung von Hydrazin bildet, geht aus Folgendem hervor: Bei einem ad hoc angestellten Versuch ergaben 1.7 g Hydrazon (aus Resacetophenon-carbonsäureester) mittels Eisessigs 1.5 g gelbes Azin (nach der Gleichung ber. 1.47 g), ferner hatte sich Hydrazin abgespalten, wie aus der Reaktion des alkalisch gemachten Filtrats gegen Fehlingsche Lösung hervorging. Zur quantitativen Bestimmung des abgespaltenen Hydrazins mußte der Weg abgeändert werden. Die Überführung des Hydrazons in das gelbe Azin wurde durch einstündiges Kochen mit 5-prozentiger methylalkoholischer Schwefelsäure bewerkstelligt. Das Filtrat von auch so quantitativ sich abscheidendem gelbem Azin, sowie die Waschlaugen wurden durch Abdampfen von Methylalkohol fast befreit, nochmals kalt filtriert und mit Benzaldehyd (dem halben Gewicht vom Hydrazon), der in wenig Alkohol gelöst war, geschüttelt. Die ursprünglich weiße Milch ging bald in die bekannten gelben Nadeln des Benzalazins (Schmp. 93°) über. Es wurden 95% der von obiger Gleichung geforderten Menge Benzalazins gewonnen. Die quantitative Brauchbarkeit dieser schon von Bamberger und Szolayski<sup>1)</sup> benutzten Bestimmungsmethode war von uns noch durch einen besonderen Vorversuch festgestellt worden.

Auch das gelbe Ketazin beider Provenienzen ist weiter zerlegt worden. Kocht man dessen Lösung in verdünntem Alkali, so ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 3197 [1900].

schwindet dessen Gelbfärbung, und nach einigen Stunden gibt die bräunlich gewordene Lösung beim Ansäuern nur noch einen geringen oder keinen Niederschlag. Man äthert die saure Lösung aus, verjagt aus ihr den Äther und kann, nachdem wieder alkalisch gemacht ist, mittels Fehlingscher Lösung das abgespaltene Hydrazin nachweisen. Die abgehobene ätherische Lösung hinterläßt beim Abdampfen gelbliche Krusten einer in heißem Wasser leicht löslichen Substanz, die sich durch ihren Schmelzpunkt (139—140°) und ihre Reaktionen als noch nicht ganz reines Resacetophenon erwies. Ganz rein erhält man letzteres durch Sublimation (Schmp. 142°). Das Ketazin zerfällt demnach nach der Gleichung:



Es fiel auf, daß dabei nicht zuerst Resacetophenoncarbonsäure erhalten wurde, zumal ein Gegenversuch mit Resacetophenoncarbonsäureester und Alkali unter denselben Reaktionsbedingungen hauptsächlich diese Säure neben wenig Resacetophenon ergab. Es zeigt sich also, daß im Azin die Carboxylgruppe etwas loser gebunden ist als in der Säure selbst.

Organ. Labor. der Techn. Hochschule Berlin.

## 272. Willy Dahse:

### Über einige Derivate des Resacetophenons.

(Eingegangen am 28. April 1908.)

Bei ihren Versuchen, die Konstitution von Claisens<sup>1)</sup> Xanthophan- und Glaukophansäure aufzuklären, fanden C. Liebermann<sup>2)</sup> und später Liebermann und Lindenbaum<sup>3)</sup> als wichtigste Spaltprodukte dieser Farbstoffe das Resacetophenon und einen Carbonsäureester des letzteren.

Da bei gewissen Reaktionen der Xanthophansäuren und ihrer »Umwandlungsprodukte« diese Spaltstücke in Form ihrer Hydrazone und Phenylhydrazone erhalten worden waren, veranlaßte mich Hr. Prof. C. Liebermann, das noch nicht besonders weitgehend untersuchte Resacetophenon zum Vergleich nach der Richtung dieser Derivate und namentlich auch auf hierbei etwa auftretende Ringbildungen näher zu untersuchen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **297**, 49 [1897]. <sup>2)</sup> Diese Berichte **39**, 2071 ff. [1906].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **40**, 3570 und 3586 [1907]; vgl. auch die voranstehende Abhandlung.