

Controllanalyse mit der Kupferoxydulammoniakpipette:

I. 97.9, II. 98.1 pCt. Sauerstoff.

Analyse eines Gemisches von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Luft:

I.  $\text{CO}_2$  18.9, O 11 pCt. II.  $\text{CO}_2$  18.7, O 11.2 pCt.

Controllanalyse mit der Pyrogallopipette:

$\text{CO}_2$  18.8, O 11.1 pCt.

Luftanalyse bei  $0^\circ$ :

I. 20.7, II. 20.7 pCt. Sauerstoff.

Mit Hülfe der Bunte'schen Bürette: Sauerstoffbestimmung in Luft:

I. 20.5, II. 20.4, III. 20.5, IV. 20.5 pCt. Sauerstoff.

---

**324. C. Liebermann: Ueber Xanthophansäure und  
Glaukophansäure. (1. Theil.)**

(Eingegangen am 28. Mai 1906.)

Als Xanthophansäure und Glaukophansäure hat L. Claisen<sup>1)</sup> zwei Farbstoffe bezeichnet, die er gelegentlich seiner schönen Untersuchungen über Oxymethylenverbindungen entdeckt hat. Sie entstehen gemeinsam in leidlicher Menge beim Verschmelzen von Aethoxymethylenacetessigester mit Natracetessigester. Beide Verbindungen sind hervorragend schöne, tiefgefärbte und beständige Farbstoffe. Claisen hat s. Z. ihre Rohformel ermittelt, weitergehende Versuche zur Feststellung ihrer Constitution aber nicht angestellt. Mir schien ihre genauere Kenntniss unter gleichzeitiger Aufklärung ihrer Constitution deshalb von besonderem Interesse, weil sie sich in letzter Linie aus so einfachem Material — Essigsäure und Ameisensäure — aufbauen, wie es auch der Pflanze zu Gebote steht, und weil man demnach hoffen darf, aus der Kenntniss ihrer Constitution möglicherweise allgemeinere Gesichtspunkte auch über Vorgänge der Farbstoffbildung in den Pflanzen zu gewinnen.

Eine schnelle oder sofortige Aufklärung der Constitution dergestaltiger Verbindungen darf man allerdings wohl nicht erwarten, wenn man bedenkt, welchen Aufwand von Arbeit in dieser Hinsicht verwandte Farbstoffe, beispielsweise Hämatein und Brasilein, bereits gefordert haben und noch immer für die endgültige Lösung in Aussicht stellen. Auch der synthetische Aufbau aus so bekanntem Material, wie dem Acetessigester, ändert hieran wenig, wenn man sich der zahlreichen Combinationsformen — Benzol-, Pyron-, Umbelliferon-, Aesculetin- u. a. Derivate — einnert, welche bereits von solchen

---

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 297, 49 [1897].

Ausgangspunkten erhalten würden, und die noch viel zahlreicheren möglichen Combinationsformeln sich vergegenwärtigt. Das Material wird auch noch dadurch vermehrt und erschwert, dass bei dem oft hohen Molekül der Farbstoffe die Molekulargrösse nach oben hin wenig beschränkt wird, und die Analysen in Folge dessen oft auf sehr viele Verbindungen stimmen. Auch die neueren Molekularbestimmungen bewähren sich hier oft nur sehr wenig, sowohl wegen der Schwierlichkeit wie des hohen Moleküls und des complicirten Baues derseliger Substanzen. Auch die nicht ganz leichte Beschaffung der hier behandelten Farbstoffe, die ja kein technisches Product bilden, in für die Untersuchung genügender Menge, bildet ein Hinderniss für das schnelle Fortschreiten der Arbeit. Es ist daher wohl verständlich, wenn ich nach langer Beschäftigung mit dem Gegenstande, bei welcher sich ein grosses Material aufgehäuft hat, und bei welcher ich von einer grösseren Zahl jüngerer Fachgenossen unterstützt worden bin<sup>1)</sup>, das Bedürfniss fühle, einen Theil der gewonnenen Resultate zusammenzufassen, so lange sie noch frisch im Gedächtniss haften, auch ohne bereits zu einem bestimmten Abschluss gekommen zu sein, zumal ich nach langem Kampf mit schlecht krystallisirenden Substanzen jetzt im Besitz zahlreicher, schön krystallirter Abkömmlinge und, wie ich hoffe, auch auf dem richtigen Wege zur Erforschung der Constitution bin. Dennoch werde ich, gerade aus diesem Grunde, mir eine weitgehende Beschränkung in der definitiven Aufstellung der Formeln auf erlegen, da diese bei weiterer Herstellung des gegenseitigen Zusammenhangs sonst später leicht eine theilweise Abänderung erfahren könnten.

Für die Xanthophansäure hat Claisen aus Analysen der Säure und einiger ihrer Salze sowie einer kryoskopischen Molekularbestimmung die Formel  $C_{18}H_{20}O_8$  abgeleitet, die ich zwar auch noch nicht als definitiv ansehe, aber nach meinen übereinstimmenden Zahlen:

0.1780 g Sbst.: 0.385 g  $CO_2$ , 0.0873 g  $H_2O$ . — 0.1811 g Sbst.: 0.3920 g  $CO_2$ , 0.0943 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{20}O_8$ . Ber. C 59.34, H 5.49.  
Gef. » 59.58, 59.03, » 5.49, 5.78.

sowie auf meine neueren Derivate gestützt, für nicht unwahrscheinlich ansehe. Ueber Claisen's Formel der Glaukophansäure,  $C_{27}H_{26}O_{12}$ , auf welche er aus der Analyse der Säure und ihres schön krystalli-

<sup>1)</sup> Ich möchte nicht unterlassen, an dieser Stelle den Hrn. Dr. Dr. Fritz Kropf, Ludwig Sachs und Otto Dietsche, sowie den Hrn. cand. chem. Werner Brauen, H. Trucksäss und M. Thielsch meinen besten Dank für ihre werthvolle Mitarbeit an dieser Untersuchung auszusprechen.

sirten Natriumsalzes schliesst, möchte ich mir vorläufig, trotz der von mir gleich gefundenen Zusammensetzung der Säure:

0.2443 g Sbst.: 0.5368 g CO<sub>2</sub>, 0.1105 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{27}H_{26}O_{12}$ . Ber. C 59.78, H 4.80.  
 Gef. » 59.93, » 5.07.

noch kein bestimmtes Urtheil erlauben. Aus den von mir dargestellten Derivaten der an sich so sehr verschiedenen Xanthophansäure und Glaukophansäure habe ich aber festgestellt, dass diese beiden Säuren nicht bloss einen gemeinsamen Ursprung, sondern auch ein grosses Stück ihres Baues mit einander gemein haben.

Die von Claisen für die Gewinnung der Xanthophansäure und Glaukophansäure angegebenen Darstellungsweisen haben sich, bei mannigfachem Variiren, als durchaus zweckmässig bewährt. Gewöhnlich wurde indess die Ausbeute an Xanthophansäure beträchtlich geringer die an glaukophansaurem Natrium beträchtlich höher gefunden, als Claisen angiebt. Es hat sich herausgestellt, dass mit der Dauer der Schmelze, die Claisen auf  $\frac{1}{4}$  Stunde angiebt, die Menge der Glaukophansäure zu, die der Xanthophansäure aber abnimmt; in den meisten Fällen ist eine Schmelzdauer von 9 – 12 Minuten genügend.

In den chloroformischen Mutterlaugen der rohen Xanthophansäure, sowie den benzolischen vom Umkristallisiren der Roh-Xanthophansäure fand ich eine kleinere Menge eines Nebenproductes, welches sich bei mehrmonatlicher freiwilliger Verdunstung der Mutterlauge bis zur Syrupsconsistenz in krümeliger Form abscheidet. Es wird erst an der Saugpumpe, dann auf Thon abgesaugt. Aus Alkohol, in welchem es ziemlich leicht löslich ist, krystallisiert es; noch besser aus bei 80° siedendem Ligroin, aus letzterem in glasglänzenden, fast farblosen Nadelchen, die einen scharfen Schmelzpunkt von 97° zeigen. Nach diesen Eigenschaften schien die Verbindung mit Claisen's in derselben Arbeit beschriebenem Methenylbisacetessigester identisch zu sein. Sie ist es aber nicht, da sie, im Gegensatz zu Claisen's Verbindung, in Alkali nicht löslich ist. Der directe Vergleich und die Analyse bestätigten die Verschiedenheit:

0.1825 g Sbst.: 0.4674 g CO<sub>2</sub>, 0.1043 g H<sub>2</sub>O. — 0.1747 g Sbst.: 0.4475 g CO<sub>2</sub>, 0.0996 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{20}H_{22}O_5$ . Ber. C 70.17, H 6.43.  
 Gef. » 69.85, 69.86, » 6.41, 6.39.

Aus diesen Analysen lässt sich die Formel  $C_{20}H_{22}O_5$  berechnen, die auch durch eine Molekularbestimmung in Aether nach Rieber:

0.2582 g Sbst.: 10.36 g Aether, 0.16° Siedepunktserhöhung.  
 $C_{20}H_{22}O_5$ . Ber. M 342. Gef. M 337,

sowie durch ein krystallisiertes Bromphenylhydrazon gestützt wird. Letzteres erhielt man bei mehrstündigem Digeriren des »Neben-

productes« mit stark überschüssigem Bromphenylhydrazin in möglichst wenig Methylalkohol bei 50°. Nach 24-stündigem Stehen war die Verbindung in hübschen, blassgelben Nadeln auskristallisiert, die bei 178° schmolzen.

0.1540 g Sbst.: 0.0541 g AgBr. — 0.1747 g Sbst.: 0.3945 g CO<sub>2</sub>, 0.0942 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 61.05, H 5.28, Br 15.65.  
Gef. » 61.59, » 6.04, » 14.95.

Die Namen Xanthophansäure und Glaukophansäure bedürfen einer Abänderung, nachdem ich in diesen Verbindungen die Anwesenheit von Aethoxylen nach Zeisel's Methode festgestellt habe. Die Xanthophansäure enthält unter Zugrundelegung der Claisen'schen Formel C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> deren zwei:

0.2404 g Sbst.: 0.3039 g AgJ. — 0.1853 g Sbst.: 0.2344 g AgJ.  
C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>. Ber. 2 C<sub>9</sub>H<sub>5</sub> 15.9. Gef. 2 C<sub>9</sub>H<sub>5</sub> 15.6, 15.6.

In der Glaukophansäure kommen auf Claisen's Formel C<sub>27</sub>H<sub>26</sub>O<sub>12</sub> annähernd drei Aethyle.

0.3350 g Sbst.: 0.4167 g AgJ.  
C<sub>27</sub>H<sub>26</sub>O<sub>12</sub>. Ber. 3 C<sub>9</sub>H<sub>5</sub> 16.0. Gef. 3 C<sub>9</sub>H<sub>5</sub> 15.4.

Auch die »Nebensubstanz« enthält Aethyle.

0.2948 g Sbst.: 0.3836 g AgJ.  
C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>. Ber. 2 C<sub>9</sub>H<sub>5</sub> 16.9. Gef. 2 C<sub>9</sub>H<sub>5</sub> 16.1.

Die Aethylbestimmungen, auch vieler der folgenden Verbindungen, können als werthvolle Mittel für den Einblick in die hochmolekularen Formeln der Verbindungen benutzt werden.

Die Entalkylierungsproducte selbst aus der Zeisel'schen Reaction in brauchbarer Form herauszuarbeiten, gelang bei der Xanthophansäure und Glaukophansäure nicht, wohl aber bei dem »Nebenproduct«. Sein Entäthylirungsproduct scheidet sich aus der braunen Jodwasserstofflösung als feiner Niederschlag aus, der durch schweflige Säure entfärbt und aus Alkohol umkristallisiert wird. Die Verbindung bildet farblose, bei 265° schmelzende Nadelchen. Sie sublimiren gut und schmelzen dann bei 280°. Ihre Lösung reagirt sauer und färbt sich nicht mit Eisenchlorid. Zur ausführlichen Untersuchung reichte das bisherige Material nicht aus.

Claisen's Xanthophansäure und Glaukophansäure sollen künftig als Aethyl-xanthophansäure und Aethyl-glaukophansäure bezeichnet werden, um so die Grundnamen auch für analoge Verbindungen mit anderen Alkylen beibehalten zu können. Solche, und zwar die Methyl-Verbindungen, war ich aufzusuchen gezwungen, als sich herausstellte, dass gegenüber der sehr mangelhaften und ungleichmässigen Einwirkung des Natriumäthylats auf unsere Farbstoffe, Natriummethylat

viel besser und Magnesiummethylyat,  $Mg(OCH_3)_2$ , geradezu hervorragend gut reagirt. Hier lag die Befürchtung vor, dass bei Anwendung der Claisen'schen Xanthophansäure und Glaukophansäure in der Reaction ein Theil des Aethyls durch Methyl ausgetauscht und die Verbindungen dadurch uneinheitlich und in ihren analytischen Daten unsicher werden könnten.

**Methyl-xanthophansäure und Methyl-glaukophansäure.** Beide Verbindungen werden nach der für Aethylxanthophansäure und Aethylglaukophansäure bestehenden Vorschrift gewonnen, wenn man bei der Schmelze an Stelle von Aethoxymethylenacetessigsäure-äthylester und Natracetessigsäureäthylester 2 Moleküle Methoxymethylenacetessigsäuremethylester<sup>1)</sup> gegen 1 Molekül Natracetessigsäuremethylester wirken lässt. Die Ausbeute ist eine ähnliche, die Verbindungen sind noch schöner als in der Aethylreihe. Zweckmässig werden nicht zu grosse Mengen auf ein Mal verarbeitet.

20 g Natracetessigsäuremethylester und 45 g Methoxymethylenacetessigsäuremethylester werden schnell gut durchgemischt und  $\frac{1}{4}$  Stunde auf dem siedenden Wasserbade digerirt. Die Schmelze wird darauf mit 110 g heißen Wassers herausgelöst, abgekühlt und mit 50-prozentiger Essigsäure angesäuert. Der entstandene grüne Brei von Methylxanthophansäure und methylglaukophansaurem Natrium wird an der Pumpe abgesaugt, mit wenig Wasser nachgewaschen und noch feucht auf Thonplatten gebracht; Rohausbeute 39 g. Aus dem abgelaufenen wässrigen Filtrat kann man durch Salzsäure noch etwas unreine harzige Methylxanthophansäure abscheiden, aus der man dann das Harz durch Digeriren mit wenig warmem Methylalkohol entfernt, wobei die Methylxanthophansäure ziemlich rein zurückbleibt. Die obige, auf Thon abgesaugte Masse (39 g) lässt man über Nacht auf demselben bis zu völliger Trockenheit liegen, und trennt dann durch Schütteln mit 300 g Chloroform, wobei die Methylxanthophansäure nebst einer kleinen Menge auch hier entstehenden Nebenproducts in Lösung geht, während das methylglaukophansaure Natrium zurückbleibt. Letzteres krystallisiert man aus 90-prozentigem Methylalkohol um; — wegen der in diesen Substanzen enthaltenen Methyle kommt hier stets nur Methylne Aethyl-Alkohol bei allen Operationen zur Verwendung. Die aus der nun grossentheils abgedampften Chloroformlösung erhaltene rohe Methylxanthophansäure wird aus Benzol umkrystallisiert, wobei sie sich in schönen, rothen, lockeren Nadeln ausscheidet. Falls eine Probe der Methylxanthophansäure beim Lösen in Alkali noch einen unlöslichen, farblosen Rückstand lässt, muss man sie schnell kalt in verdünntem Alkali lösen, filtrieren und unmittelbar durch Säure wieder

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 297, 19 [1897].

ausfallen. Orangerother, krystallinisch pulvriger Niederschlag. Nach dem Umkrystallisiren rothe Nadeln vom Schmp. 178—179°.

Die eventuell aus der Methylxanthophansäure als in Alkali unlöslich isolirte Substanz ist die Methylform des oben bei der gewöhnlichen Xanthophansäure erwähnten »Nebenproducts«. Sie findet sich in etwas grösserer Menge in den Chloroform- und Benzol-Mutterlaugen vom Reinigen der Methylxanthophansäure und wird beim freiwilligen Verdunsten dieser Laugen, am besten bei zeitweisem Zusatz einiger Tropfen Methylalkohol, zuerst in krümeliger Form abgeschieden, aus der sich aber die Substanz leicht rein darstellen lässt. Man erhält das »Nebenproduct« hier meist in grösseren Mengen als bei der Darstellung der Aethylverbindungen, sodass hier eine nähere Untersuchung dieser Verbindung möglich sein wird.

Aus 45 g Methoxymethylenacetessigester wurden an reiner Methylxanthophansäure 11 g, an reinem methylglaukophansaurem Natrium 7.3 g gewonnen; es wurden aber auch bisweilen noch weit bessere Ausbeuten erhalten, z. B. aus derselben Menge Ausgangsproduct 19 g Methylxanthophansäure und 5.5 g methylglaukophansaures Natrium, wobei freilich die Reinigung nicht ganz gleichweit getrieben war.

In allen Producten dieser Reihe wurde die Anwesenheit von Methoxylgruppen nachgewiesen. In Folge dessen liegen die Schmelzpunkte aller dieser Verbindungen höher als die der Aethylreihe, und auch ihr Krystallisationsvermögen ist nicht unbeträchtlich gestiegen.

**Methyl-xanthophansäure.** Aus Benzol krystallisiert sie in langen, schön rothen Nadeln vom Schmp. 179°. Lässt man sehr langsam, namentlich aus concentrirten, benzolischen Mutterlaugen krystallisiren, so scheidet sie sich gelegentlich in tiefblau-metallglänzenden Säulchen mit Zuschärfungsflächen aus, die so verschieden von den rothen Krystallen aussehen, dass der Nachweis ihrer Identität nöthig war. Diese ergiebt sich aber daraus, dass die blauen Krystalle beim Zerreiben ein orangerotheres Pulver geben, das bei 179° schmilzt, und aus Benzol, indem es sich mit derselben gelben Farbe wie die Methylxanthophansäure löst, in deren gewöhnlichen orange bis rothen Formen wieder auskrystallisiert. Der Unterschied beruht also nur darauf, dass die dicken stahlblauen Krystalle complementäres, reflektiertes, die rothen Krystalle durchfallendes und zerstreutes Licht aussstrahlen.

Methylxanthophansäure gleicht der Aethylxanthophansäure auch in der lästigen Eigenschaft, dass ihr Staub und ihre Lösungen schon in kleinster Menge die Haut tief rosenrot färben.

0.1723 g Sbst.: 0.3565 g CO<sub>2</sub>, 0.0711 g H<sub>2</sub>O. — 0.2780 g Sbst.: 0.3643 g AgJ. — 0.2743 g Sbst.: 0.3753 g AgJ.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 57.14, H 4.76, CH<sub>3</sub> 8.9.

Gef. • 56.43, • 4.62, • 8.4, 8.73.

Die Zusammensetzung stimmt demnach zu einer Formel  $C_{16}H_{16}O_8$ , welche sich von Claisen's Formel der Aethylxanthophansäure durch Ersatz zweier Aethoxyle durch 2 Methoxyle ableitet.

**Methylglaukophansaures Natrium.** Schön grünblaumetallisch glänzende Krystallchen.

0.2328 g Sbst.: 0.0356 g  $Na_2SO_4$ .

$C_{24}H_{19}NaO_{12}$ . Ber. Na 4.41. Gef. Na 4.95.

Die genau wie die Aethylglaukophansäure aus ihrem Natriumsalz darzustellende Methyl-glaukophansäure bildet tiefdunkle Nadelchen, die bei  $206^\circ$  unter vorheriger Zersetzung schmelzen. Eine durch mehrfaches Lösen in Chloroform und Fällen mit Aether gereinigte Probe ergab:

0.1755 g Sbst.: 0.3747 g  $CO_2$ , 0.0722 g  $H_2O$ . — 0.3752 g Sbst.: 0.4615 g AgJ.

$C_{24}H_{20}O_{12}$ . Ber. C 57.60, H 4.00,  $CH_3$  9.0.

Gef. » 58.22, » 4.57, » 7.8.

Die Analysen stimmen also nur annähernd zu der Formel der Aethylglaukophansäure, wenn in derselben statt dreier Aethyle drei Methyle angenommen werden.

Das »Nebenproduct« von der Methylxanthophansäure-Darstellung ist hinsichtlich seiner Isolirung bereits oben besprochen. Es wird aus bei  $80^\circ$  siedendem Ligroin umkristallisiert und dabei in glänzenden, farblosen Nadeln erhalten, die bei  $133^\circ$  schmelzen. In Alkali ist es auch beim Kochen unlöslich. Es enthält Methoxyl.

0.2373 g Sbst.: 0.5907 g  $CO_2$ , 0.1193 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{18}O_5$ . Ber. C 68.79, H 5.73.

Gef. » 67.89, » 5.58.

Das bei der Methoxylbestimmung entmethylirte Product ist leicht fassbar. Es stellt eine farblose Säure dar, die gegen  $260^\circ$  schmilzt und in weissen Nadeln sublimirt.

Die Zusammensetzung des »Nebenproducts« stimmt zu der Annahme, dass in dem »Nebenproduct« der Aethylxanthophansäure 2 Aethyle durch Methyle ersetzt sind. Eine andere Bedeutung soll vorläufig die obige Formel nicht haben.

Von Derivaten seiner Farbstoffe hat Claisen nur noch die Einwirkung des Natriumäthylats auf Xanthophansäure in der Kälte kurz untersucht, veranlasst durch die grosse Empfindlichkeit, welche die Xanthophansäure gegen alkalische Mittel schon in der Kälte zeigt. Claisen's so erhaltene Verbindung, der er die Formel  $C_{15}H_{16}O_7$  zuschreibt, ist aber nur schwer, unsicher und mit mangelhafter Ausbeute darstellbar. Sie ist ein Umwandlungsproduct der Xanthophan-

säure, das sich in diese nicht mehr zurückführen lässt. Wie ich festgestellt habe, giebt sie ebenso wie die nachstehenden, ihr nahe verwandten Verbindungen, ein Phenyl- und ein Bromphenyl-Hydrazen.

Besser geht die Umwandlung mit Natriummethylat:

2 g Aethylxanthophansäure in ca. 60 ccm Benzol gelöst bezw. theilweise suspendirt, werden mit der frischen Lösung von 1 g Natrium in 40 ccm Methylalkohol in mehreren Portionen versetzt. Die erst rothe Lösung wird bald gelb und erstarrt dann breig von der Bildung eines schwach gelblichen, gelatinösen Natriumsalzes. Man kann nun entweder dies absaugen, mit Aether waschen und mit verdünnter Salzsäure zersetzen, oder, ohne das Natriumsalz zu isoliren, noch etwas Natriummethylat zusetzen, wobei meist alles in Folge des vermehrten Alkoholgehaltes in Lösung geht. Nach 1—2-stündigem Stehen wird dann die Lösung mit viel Wasser und etwas überschüssiger Salzsäure durchgeschüttelt, die Benzollösung abgehoben und getrocknet. Bei freiwilliger Verdunstung der Benzollösung in Glasschalen an der Luft oder über Paraffin scheidet sich das Product in farblosem Kräställchen an der Glaswandung ab.

Die Verbindung ist in Alkali ganz schwach gelblich löslich, ihre alkoholische Lösung reagirt mit Eisenchlorid tief roth. Sie schmilzt scharf bei 143° und ist daher von Claisen's Verbindung, die bei 118—120° schmelzen soll — ich fand den Schmelzpunkt stets etwas tiefer, bei 113—115° — höchst wahrscheinlich verschieden, oder aber beträchtlich reiner. Methylxanthophansäure sowie Aethylglaukophansäure und Methylglaukophansäure geben mit Natriummethylat in ähnlicher Weise analoge Producte.

Ein anderes, aber sofort sehr reines Product erhält man, wenn man statt des Natriummethylats Magnesiummethylat,  $Mg(OCH_3)_2$ , anwendet. Zur Darstellung<sup>1)</sup> des Letzteren bringt man 15 g Magnesiumband, welches man mit Sandpapier gut abgerieben und in 2 cm lange Stücke geschnitten hat in einen mit Kühler versehenen 1 L-Kolben, der in eine Schale mit Wasser eingesetzt ist. In den Kolben giebt man nun 300 ccm vorher frisch über Aetzkalk entwässerten und destillirten acetonfreien Methylalkohol.

Die Reaction beginnt bald von selbst und ist in 3—4 Stdn., während deren das Kühlwasser in der Schale von Zeit zu Zeit erneuert werden muss, beendet. Im Kolben befindet sich ein flüssiger Brei von amorphen, weissen Flocken und schön wasserklaren Krystallen des Magnesiummethylats. Für die folgenden Reactionen genügte es, den aufgeschüttelten Brei nach Cubikcentimeter-Zahlen zu verwenden. Verkorkt aufgehoben, behält das Reagens seine Wirksamkeit monate-lang bei.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 806 [1897].

**Aethyl-xanthophansäure und Methyl-xanthophansäure,  
Aethyl-glaukophansäure und Methyl-glaukophansäure  
gegen Magnesiummethylat.**

5 g Aethylxanthophansäure werden in 200 ccm Benzol gelöst, und unter gelinder Wasserkühlung mit 40 ccm der Magnesiummethylatmischung durchgeschüttelt, wobei die rothe Lösungsfarbe in gelb umschlägt und sich das Magnesiumsalz des Spaltproductes als dicker, gelber Brei ausscheidet. Nach  $\frac{1}{2}$  Stunde wurden noch 60 ccm der Magnesiummethylatmischung zugesetzt und offen über Nacht stehen gelassen. Man kann die Magnesiumverbindung direct abfiltriren und mit Säure zersetzen, oder erst ansäuern und den hellgelben Niederschlag von der Benzol-Wasser-Mischung durch ein glattes Filter abfiltriren. Im benzolischen Filtrat bleibt nur wenig gelöst, das durch Verdunsten gewonnen werden kann. Die abfiltrirte, mit Wasser ausgewaschene Verbindung lässt man auf Thon vollständig trocken werden, und kry stallisiert sie dann aus Benzol um. Man erhält schöne, anthrachinonähnliche, gelbliche Nadeln, die in Benzol schwer löslich sind und bei 160—161° schmelzen. 5 g Aethylxanthophansäure ergaben 4.5 g des neuen Productes. Von der mittels Natriummethylat erhaltenen Verbindung ist die mit Magnesiummethylat gewonnene nach den vorstehenden Eigenschaften ganz sicher verschieden. In der Zusammensetzung dagegen zeigen beide nur sehr geringe Unterschiede, wie denn in der ganzen Gruppe der Aethylxanthophansäure und Aethylglaukophansäure wie deren Umwandlungsproducten mit Natriummethylat und Magnesiummethylat fortwährend die gleichen Zahlen sowohl im Kohlenstoff wie im Wasserstoff wiederkehren.

Im Wesentlichen ebenso, nur unter Verwendung von mehr Benzol (100 ccm für 1 g Ausgangssubstanz) wird auch die Aethylglaukophansäure durch Magnesiummethylatmischung umgewandelt. Das Product, von dem man etwa 75 pCt. vom Gewicht des Ausgangsmaterials erhält, sieht dem Product aus Xanthophansäure recht ähnlich, hat auch eine ähnliche Zusammensetzung, ist aber von demselben sicher verschieden. Durch Umkristallisiren aus Benzol und Eisessig, in denen es weit schwerer löslich ist, als die entsprechende Verbindung aus Xanthophansäure, zer legte es sich in eine schwerer lösliche, bei 213° schmelzende, und eine leichter lösliche, bei 199° schmelzende Verbindung, die im übrigen einander sehr ähnlich sind. Sie bilden hellgelbliche Nadeln, die in kalter Soda wenig, in warmer oder in käuflichem Alkali mit tiefgelber Farbe löslich sind. Da das Natriumsalz der Glaukophansäure leichter löslich ist als die Säure selbst, kann man auch ersteres als Ausgangspunkt für diese Verbindungen nehmen, indem man eine Suspension desselben in Methylalkohol mit dem Magnesiummethylat reagens, auf

5 g glaukophansaures Natrium 150 g Magnesiummethyatlatsmischung, mehrere Stunden in der Kälte gut durchschüttelt. Die Ausbeute betrug 70 pCt. der Ausgangssubstanz.

All' diese charakteristischen Umwandelungsproducte der Aethyl-Xanthophansäure und Glaukophansäure enthalten Alkyle. Dass sie auch Aethyl enthalten, schloss ich zunächst aus der Jodoformreaction, welche das Destillat ergab, das sie beim Kochen mit starker Alkalilauge lieferten. Nach den Erfahrungen, welche ich früher am Coerulignon gemacht habe, hielt ich es aber nicht für unmöglich, dass ein Theil des Alkyls durch die Bearbeitung mit den Metallmethyleaten durch Methyl immer oder gelegentlich ausgetauscht sein könnte, wodurch die Ermittelung der Formeln aus der Analyse gefährdet ist. Ich sah mich daher genötigt, meine von diesen Producten der Aethyl-Xanthophansäure und Glaukophansäure erhaltenen Analysen und die sämmtlicher, aus ihnen gewonnener, näherer Abkömmlinge zurückzustellen, bis, was jetzt zum Theil der Fall, die Resultate von den entsprechenden Verbindungen der Methyl-Xanthophansäure und -Glaukophansäure vorliegen.

Die sichere Kenntniss dieser Verbindungen ist aber für die weitere Constitutionsfrage besonders wichtig, weil sie bei sehr guter Kristallisation in solcher Ausbeute entstehen, dass sie den Ausgangssubstanzen noch sehr nahe stehen müssen.

Die entsprechenden Verbindungen aus der Methylxanthophansäure und der Methylglaukophansäure sind übrigens den vorbeschriebenen aus der Aethyl-Xanthophansäure und -Glaukophansäure so ähnlich und auch so ähnlich zusammengesetzt, dass die Identität kaum mehr zweifelhaft ist. Hieraus folgt, dass tatsächlich bei der Behandlung mit Magnesiummethyatl ein Austausch von Aethyl gegen Methyl stattfindet.

**Methyl-xanthophansäure und Magnesiummethyatl.** 5 g Methylxanthophansäure werden in 1 L Benzol gelöst und mit 100 ccm der Magnesiummethyatlatsmischung allmählich versetzt. Nach 4—5-stündigem Stehen übersättigt man mit Salzsäure, filtrirt die ausgeschiedene hellgelbliche Verbindung ab, trocknet vollständig auf Thon und kry stallisiert aus siedendem Benzol um. Im Benzol bleibt nur wenig gelöst. Hübsche, hellgelbliche Nadeln, welche bei 162° unter Zersetzung schmelzen.

0.1745 g Sbst.: 0.3662 g CO<sub>2</sub>. 0.0810 g H<sub>2</sub>O. — 0.3405 g Sbst.: 0.4685 g AgJ (Methylbestimmung).

Gef. C 57.23, H 5.16, CH<sub>3</sub> 8.8.

Bemerkenswerth ist die fast gleiche procentische Zusammensetzung und der gleiche Methylgehalt dieser Verbindung mit Methylxanthophansäure, welche fast den Eindruck einer Isomerie oder einer Spaltung in gleiche Hälften erweckt.

Die Verbindung aus Aethylxanthophansäure zeigt ein fast gleiches Aussehen, den gleichen Schmelzpunkt 161—162° und im Durchschnitt unserer Analysen die Zusammensetzung C 56.98, H 5.41.

Die Verbindung aus Methylxanthophansäure und Magnesiummethylat reagiert mit Bromphenylhydrazin in der Kälte nicht, wohl aber beim Kochen.

3 g der Verbindung wurden mit 4.5 g Bromphenylhydrazin und 120 ccm Methylalkohol unter Rückfluss gekocht. Nach 10 Minuten ist alles mit Orange-farbe klar gelöst. Nach weiteren 20 Minuten trübt sich die Flüssigkeit und scheidet bald in reichlicher Menge hellgelbliche Nadelchen aus. Nach einständigem Kochen filtrirt man ab und krystallisiert die Nadeln (ca. 2 g) aus Eisessig um.

Man erhält so schöne, fast farblose Nadeln, die in Eisessig schwer löslich sind und bei 224° schmelzen.

Die methylalkoholischen Mutterlaugen von der Darstellung geben bei teilweisem Eindampfen oder längerem Stehen neue Anschlüsse, die aber jetzt stark orange gefärbt und nicht einheitlich sind und daher vorläufig nicht näher untersucht wurden.

Die obige erste, in fast farblosen Nadeln krystallisierte Verbindung ergab bei der Analyse:

0.1556 g Sbst.: 0.2922 g CO<sub>2</sub>, 0.0630 g H<sub>2</sub>O. — 0.1951 g Sbst.: 0.3680 g CO<sub>2</sub>, 0.0813 g H<sub>2</sub>O. — 0.1296 g Sbst.: 0.0660 g AgBr. — 0.2003 g Sbst.: 0.0980 g AgBr. — 0.2080 g Sbst.: 13.8 ccm N (22°, 750 mm).

Gef. C 51.22, 51.43, H 4.54, 4.63 Br 21.67, 20.82, N 7.45.

Auch hier stimmt das auf denselben Wegen, aber von dem Aethyl-xanthophansäure-Magnesiummethylat-Product als Ausgangspunkt dargestellte Bromphenylhydrazon so nahe im Schmelz-(Zersetzungspunkt (gef. 228°) und in der Zusammensetzung (gef. C 50.89, H 4.50, Br 20.81 und 21.73, N 7.39) überein, dass man an eine Identität beider Verbindungen glauben muss.

Es könnte recht verlockend erscheinen, aus der ermittelten Zusammensetzung des Bromphenylhydrazons dessen Formel und aus dieser rückwärts die des zu Grunde liegenden Umwandlungsprodukts der Methylxanthophansäure durch Magnesiummethylat zu berechnen. In der That stimmt die Zusammensetzung des Bromphenylhydrazons recht gut zu der Formel C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ber. C 50.66, H 3.97, Br 21.11, N 7.40), woraus man für das Ausgangsketon auf die Formel C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> käme, die auch mit dessen Zusammensetzung gut übereinstimmt. Sieht man aber genauer zu, so bleiben doch noch eine Anzahl gleichberechtigter Formeln übrig.

Dies hängt mit den hohen Molekülen dieser Verbindungen zusammen. Damit ist die Forderung der Ermittlung der Molekulargrössen gegeben. Da die Verbindungen sämmtlich nicht unzersetzt

flüchtig sind, bleiben nur die kryoskopischen und die Siedemethoden übrig. Es sind denn auch im Lauf dieser Arbeit eine grosse Menge Molekularbestimmungen nach den Methoden von Beckmann, Landsberger, Riiber und Eykman ausgeführt worden, aber bisweilen mit recht geringem Erfolge. Die Ursachen dieser Schwierigkeiten liegen nach mehreren Richtungen: In der Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen in den meisten Lösungsmitteln, in der Grösse der Moleküle, wodurch die Siedepunktserhöhungen (bezw. Schmelzpunkterniedrigungen) cet. par. sehr klein werden; in der in diesen Verbindungen gehäuften Zahl chemischer Functionen, welche für ein zweites Lösungsmittel und für andere Concentrationen oft sehr verschiedene Zahlen herbeiführt, endlich in der geringeren Genauigkeit dieser Methoden, während nur genaue Zahlen hier zwischen den vorhandenen Möglichkeiten entscheiden können. Diesen Schwierigkeiten bin ich bei den hochmolekularen Substanzen meines Arbeitsgebiets so häufig begegnet, dass ich sie nothgedrungen hier gelegentlich hervorheben muss. Mit einer einzigen beiläufigen Molekularbestimmung dieser Art, wie man sie doch häufig angegeben findet, ist auf diesen hochmolekularen Gebieten meist wenig gesagt.

Die leichte Bildung von Oximen, Phenylhydrazenen, Bromphenylhydrazenen — die weiteren Einzelheiten übergehe ich hier, um sie einer späteren Veröffentlichung vorzubehalten — lassen den ketonartigen Charakter der Umwandlungsproducte der Xanthophansäuren und Glaukophansäuren mit Metallalkoholaten deutlich erkennen. Ihre Säureeigenschaften sind schwach und gehen nicht viel über den von Phenolen hinaus. Ein weiterer Abbau führt aber zu Substanzen von ausgesprochener Säureratur. Durch Kochen mit starkem Kali erhält man zunächst aus dem Magnesiummethylat-Einwirkungsproduct der Xanthophansäuren eine Substanz, die ich vorläufig als »Endsäure« bezeichnen will. Dieselbe Substanz entsteht auch aus dem Methyl-xanthophansäureproduct.

4 g Magnesiummethylatderivat einer der Xanthophansäuren werden im offenen oder am absteigenden Kühler befindlichen Kolben mit analytischem Kali (3 Th. Kalilauge, 5 Th. Wasser) versetzt. Die kalte Kalilauge löst erst mit gelber Farbe, dann verdickt sich das Ganze zum gelben Kaliumsalz, worauf man den Rest der Kalilauge (im Ganzen 100 ccm) hinzufügt und kocht. Es geht alles mit dunkelbrauner Farbe und anfangs unter Entwicklung alkoholischer Dämpfe in Lösung. Man kocht so lebhaft auf dem Asbestdrahtnetz, dass in ca. 20 Minuten die Lösung auf etwa ihr halbes Volum gebracht wird. Der Versuch ist beendet, wenn eine Probe der Lösung, abgekühlt und angesäuert, nicht mehr einen gelben, sondern einen reichlichen weissen, kreidigen, schwer benetzbaren Niederschlag fallen lässt, der sich mit überschüssiger Säure vorübergehend schwach rosa färbt. Den Kolbeninhalt verdünnt man mit 200 ccm Wasser und kühlt bei der Uebersättigung mit Salz.

säure sorgfältig ab. Nach dem Abfiltriren der Hauptmenge scheidet das Filtrat nach 1-2 Tagen noch kleine Mengen der Substanz aus. Gesamtausbeute 2 g.

Die Verbindung bildet ein weisses Pulver. In siedendem Wasser ist es etwas löslich, kommt aber schwer wieder heraus. In Alkohol ist die Verbindung leicht löslich, schwerer in Aceton; in Benzol, Chloroform und Aether ist sie sehr schwer löslich. Man kann sie aus Eisessig in feinen Nadelchen umkristallisiert erhalten, erleidet dabei aber einen grossen Verlust an schwer, meist erst nach Zusatz von Salzsäure, herauskommender Substanz. Die Lösung der Verbindung reagiert sauer; sie ist in Alkali, Soda und selbst sehr verdünntem Ammoniak spielend und fast farblos löslich. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tief braunrot gefärbt. Sie schmilzt unter Zersetzung gegen 255°. Die Säure liess sich anscheinend nicht verestern. Sie bildet ein Bromphenylhydrazon.

0.1410 g Sbst.: 0.2898 g CO<sub>2</sub>, 0.0642 g H<sub>2</sub>O. — 0.1801 g Sbst.: 0.3710 g CO<sub>2</sub>, 0.0732 g H<sub>2</sub>O. — 0.1804 g Sbst.: 0.3730 g CO<sub>2</sub>, 0.0735 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 56.05, 56.18, 56.39, H 5.06, 4.52, 4.53.

2 Molekularbestimmungen nach Landsberger, a) in Aethylalkohol b) in Aceton ergaben:

a) 0.2885 g Sbst. in 20.29 g Alkohol: t — t' = 0.090.

b) 0.1795 g Sbst. in 7.49 g Aceton: t — t' = 0.220.

Gef. Mol. 182, 186. .

Im Sublimationstiegel erhitzt, giebt die »Endsäure« untertheilweise Verkohlung ein Destillat glänzender, weisser Nadeln, die ein neues charakteristisches Product darstellen. Sie schmelzen bei 142° und sublimieren unzersetzt. Aus siedendem Wasser krystallisiert die Substanz unverändert in Nadeln oder rhombischen Säulchen von demselben Schmelzpunkt herans. Die Verbindung löst sich spielend in Alkalien und kaltem Ammoniak farblos auf, Säuren fallen sie unverändert. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt.

0.1797 g Sbst.: 0.4200 g CO<sub>2</sub>, 0.0931 g H<sub>2</sub>O. — 0.2130 g Sbst. in 7.502 g Aceton: t — t' = 0.365°. — 0.2528 g Sbst. in 11.01 g Phenol: t — t' = 1.035°.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 63.16, H 5.26, Mol. 152.

Gef. » 63.74, » 5.76, » 130, 159.

Die Eigenschaften der »Endsäure« sowie der Umstand, dass bei ihrer Analyse zuerst aus noch unbekannter Ursache eine andere Kohlenstoffzahl (50.2 p.Ct.) gefunden worden war, liess es als möglich erscheinen, dass die Endsäure mit der Oxydehydracetsäure von Perkin<sup>1)</sup> und von Fr. Feist<sup>2)</sup> oder auch mit Feist's Diacetdiketohexamethylendicarbonsäure identisch sein könnte. Dies ist aber nicht

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 51, 490.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 322 [1892].

der Fall, wie ich mich an Originalpräparaten überzeugen konnte, die ich der Güte des Hrn. Prof. Fr. Feist verdanke. Trotz mancher Aehnlichkeiten sind auch beträchtliche Unterschiede vorhanden; so ist die Diacetdiketohexamethylendicarbonsäure stark gelb gefärbt, die Endsäure dagegen schneeweiß. Auch scheinen Feist's Säuren die Bedingungen des Erhitzens mit Kali, unter denen sich meine Endsäure bildet, nur schwer auszuhalten. Schliesslich ist jetzt auch die Zusammensetzung als verschieden erkannt.

Die »Endsäure« lässt sich auch direct aus den beiden Xanthophansäuren erhalten, wenn man diese zuerst mit verdünntem, dann mit starkem Kali verkocht. Man erhält sie aber so nur schlecht und unrein, sodass der kleine Umweg über das Magnesiummethylatproduct durchaus geboten ist.

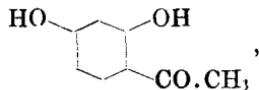
Das Glaukophansäure-Magnesiummethylat Product verhält sich gegen die siedende Kalilauge ähnlich, zersetzt sich aber viel schwerer, sodass man hier die Kalilauge viel weiter eindampfen muss. Das Sublimationsproduct vom Schmp 142° erhält man aber auch hier sehr schön. Damit sind Xanthophansäure und Glaukophansäure auf einen gemeinsamen Stamm zurückgeführt.

Was nun das bei der Kalireaction aus dem Aethylxanthophansäureproduct abgespaltene Stück anbetrifft, so nahm ich anfangs an, dass dasselbe Aethylalkohol sei, zumal ich, ausser der Brennbarkeit der Dämpfe, mit Kali und Jod aus dem Destillat eine starke Jodoformreaction erhielt. Allerdings ist diese Bildung von Aethylalkohol schwer mit der Annahme in Einklang zu bringen, dass das Magnesiummethylatproduct der Aethylxanthophansäure mit dem der Methylxanthophansäure identisch sein soll, man müsste denn zugeben, dass die Verbindung aus Aethylxanthophansäure und Magnesiummethylat noch nicht einheitlich ist und noch etwas Aethylverbindung enthält. Bei der Reinheit der verwendeten Substanz ist dies nicht gerade wahrscheinlich. Da hiernach in dem Destillat ein Gemisch von Methylalkohol mit Aethylalkohol vorliegen musste, war ich gerade im Begriff, die beiden Alkohole zu trennen, wobei sich schon herausstellte, dass die Menge des Niedrigsiedenden ziemlich gering war, als ich einen Versuch mit dem Methylxanthophansäure-Magnesiummethylat-Product gegen Kali ausführte, um mich von der nunmehrigen Abwesenheit des Aethylalkohols zu überzeugen. Zu meiner Ueberraschung fand ich auch hier im Destillat die Jodoformreaction und zwar in etwa gleicher Stärke wie bei dem Aethylxanthophansäureproduct. Da in dem Product der Methylxanthophansäure eine Aethylalkohol-Abspaltung aber gänzlich ausgeschlossen ist, musste die Jodoformreaction von einer anderen Substanz, etwa Aceton, herführen. Da aber nur wenig Niedrigsiedendes vorhanden ist, liegt die grössere

Wahrscheinlichkeit vor, dass hier noch eine andere Verbindung, etwa Paraldehyd, Methylglyoxal oder dergl., in Frage kommt.

Da die Frage nach der Natur dieses Abspaltungsproductes für die Erkennung des Aufbaues der Xanthophansäure sehr wichtig ist, so verlangt sie eine eingehende Untersuchung und einen grösseren Aufwand an kostbarem Material, als mir augenblicklich zur Verfügung steht. Ich werde Letzteres aber sofort ergänzen und dann das Resultat mittheilen.

Das Sublimationsproduct,  $C_8H_8O_3$ , der Endsäure habe ich erst bei der Niederschrift dieser Abhandlung aufgefunden. Trotz der mehr als 50 bekannten Isomeren dieser Formel gelang es mir indessen, leicht festzustellen, dass diese Verbindung nichts weiter als das von Nencki und Sieber<sup>1)</sup> entdeckte Resacetophenon,



ist. Dies bestätigte auch der directe Vergleich mit einem nach Nencki und Sieber dargestellten Präparat im Schmelzpunkt, in der Löslichkeit, der Krystallform, der Eisench'oridreaction wie der Resacetophenonreaction<sup>2)</sup> und des sehr charakteristischen Spectrums des letzteren. Mit der Auffindung des Resacetophenons als Spaltproduct treten nun die Xanthophansäuren und Glaukophansäuren bereits in ihrem chemischen Charakter klarer hervor, und in mögliche Beziehungen zu den Chromonen, Xanthonen, Flavonen und den von Bülow<sup>3)</sup> beschriebenen Farbstoffen.

Ich habe noch versucht, ob man nicht aus dem Magnesium-methylatproduct der Xanthophansäure durch Säuren brauchbare Spaltungsproducte erlangen könnte. Das Magnesiummethylatproduct wurde hierzu mit einer Mischung aus gleichen Theilen gewöhnlicher und rauchender Salzsäure im Rohr 3 Stunden auf  $130^\circ$  erhitzt. Als Hauptproduct wurde ein dunkelkantharidenglänzendes Harz erhalten, das aus seiner alkoholischen Lösung durch Wasser in rothen Flocken gefällt werden kann und dadurch ausgezeichnet ist, dass es sich in Alkali mit schöner rothvioletter Farbe löst, die allerdings sehr veränderlich ist. Ein gleiches Product erhält man von der Glaukophansäureverbindung. Hieraus folgt wieder, dass Xanthophansäure und Glaukophansäure einen Theil ihres Baues gemeinsam haben.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 23, 147 [1882].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 16, 2123 [1883].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 34, 1189 [1901]; 36, 730 [1903].

Den Xanthophansäuren und Glaukophansäuren konnte ich noch von einigen anderen Seiten beikommen. Oxime und Phenylhydrazone liessen sich allerdings direct von ihnen nicht fassen, dagegen wurde mit Semicarbazid ein solches Product erhalten.

3 g Aethylxanthophansäure wurden in 300 ccm Methylalkohol gelöst und, mit der concentrirten, wässrigen Lösung von je 3 g Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat versetzt, über Nacht stehen gelassen. Es setzt sich dann eine kleinere Menge eines schwachrosa gefärbten, krystallinischen Pulvers ab, das, nach dem Umkristallisiren aus Alkohol, weisse, bei 253° schmelzende Nadeln bildet, und nichts weiter als Hydrazodicarbonamid ( $\text{NH}_2\text{CO.NH.CO.NH}_2$ ) ist, welches beim Arbeiten mit Semicarbazid ja so häufig als aus diesem stammendes Nebenproduct auftritt:

0.1774 g Sbst.: 0.1394 g  $\text{CO}_2$ , 0.0865 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1620 g Sbst.: 64.9 ccm N (20°, 758 mm).

$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$ . Ber. C 20.34, H 5.09, N 47.46.

Gef. » 21.43, » 5.47, » 46.08.

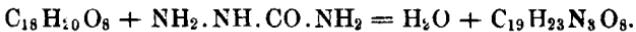
Aus dem eingeengten Filtrat von Hydrazodicarbonamid kristallisiren dann farblose Nadeln vom Schmp. 194°, von denen man durch Ausspritzen mit Wasser noch mehr erhält. Durch Umkristallisiren aus 30-proc. Alkohol werden sie leicht vollkommen rein erhalten. Sie stellen das aus der Xanthophansäure gebildete Product dar und besitzen die Rohformel  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_8$ .

0.1653 g Sbst.: 0.3268 g  $\text{CO}_2$ , 0.0778 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1485 g Sbst.: 14.0 ccm N (24°, 758 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_8$ . Ber. C 54.16, H 5.46, N 9.99.

Gef. » 53.92, » 5.28, » 10.54.

Der Formel nach könnte die Verbindung das Semicarbazid der Xanthophansäure und nach folgender Gleichung entstanden sein:



Diese Auffassung ist aber nicht richtig. Die Verbindung leitet sich jedenfalls nicht mehr von der unveränderten Xanthophansäure, sondern von einem Umwandlungsproduct derselben ab, wie daraus hervorgeht, dass sie weder durch rauchende Salzsäure Xanthophansäure abspaltet, noch mit concentrirter Schwefelsäure die im Folgenden beschriebene charakteristische Fluorescenzreaction der Xanthophansäure liefert.

Xanthophansäure und concentrirte Schwefelsäure. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure giebt Xanthophansäure unter plötzlichem Verschwinden der Rothfärbung eine prächtig gelb-grün fluorescirende Lösung, die auch Claisen schon bemerkt, aber nicht weiter verfolgt hat. Die Reaction lässt sich sehr gut zum Nachweis kleiner Mengen der Xanthophansäuren benutzen. Das der

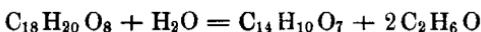
Reaction zu Grunde liegende Umwandlungsproduct wird zweckmässig in der Weise dargestellt, dass Xanthophansäure in ihrem 15-fachen Gewicht reiner, concentrirter Schwefelsäure gelöst,  $\frac{1}{2}$  Stunde im Wasserbade auf 80—90° erwärmt wird. Die Lösung wird dann unter guter Kühlung in Eiswasser eingetragen, der gelbbraune Niederschlag abfiltrirt, auf Thon getrocknet und aus Eisessig, in welchem er in der Kälte schwer löslich ist, umkristallisiert. Man erhält die Verbindung in schönen, musivgoldähnlichen Plättchen. 5 g Xanthophansäure gaben 4 g Rohproduct und 2.5 g umkristallisierte Substanz. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 185°. In Wasser unlöslich, löst sich die Substanz in kaltem, verdünntem Alkali mit dunkelgelbrother Farbe ohne Fluorescenz auf. Kochen mit Alkali verändert sie. Sie enthält keine abspaltbaren Alkyle mehr, wie mittels der Zeisel'schen Reaction nachgewiesen wurde.

0.1786 g Sbst.: 0.3754 g CO<sub>2</sub>, 0.0669 g H<sub>2</sub>O. — 0.2055 g Sbst.: 0.4345 g CO<sub>2</sub>, 0.0740 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 57.98, H 3.45;

Gef. » 57.38, 57.66, 57.42, » 4.16, 4.02, 3.88.

Die Zusammensetzung würde zu der Formel C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> stimmen, welche sich aus der Formel C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> der Aethylxanthophansäure durch Abspaltung der Aethyle und eines Moleküls Wasser nach der Gleichung:



ergeben würde. Ich möchte aber auch diese Formel, obgleich sie mir recht wahrscheinlich ist, noch nicht als definitiv angesehen wissen.

Methylxanthophansäure giebt übrigens bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure dieselbe Verbindung.

Diese Verbindung giebt auch schöne Bromsubstitutionsproducte. Um das Endproduct zu erhalten, welches sich durch seine schön citronengelbe Farbe und Schwerlöslichkeit auszeichnet, muss die Verbindung, in Eisessig gelöst, 1—2 Stunden lang mit öfters erneuerten grossen Mengen Broms im offenen Kölbchen auf dem Sandbade bis nahe zum Sieden erhitzt werden. Nach dem Umkristallisiren aus sehr viel Eisessig schmilzt die Verbindung unter Zersetzung bei 270—275°. Ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure fluorescirt prächtig gelb, die Eisessiglösung ebenfalls, aber wesentlich schwächer. Bei der Analyse einer für besonders rein gehaltenen Substanz wurden erhalten:

0.1704 g Sbst.: 0.1474 g AgBr. — 0.1564 g Sbst.: 0.1374 g AgBr. — 0.1902 g Sbst.: 0.2765 g CO<sub>2</sub>, 0.0326 g H<sub>2</sub>O.

Gef. Br 36.81, 37.39, C 39.65, H 1.92.

Auch von der Glaukophansäure konnte ein wohlcharakterisiertes Zersetzungsp product, und zwar mittels Salpetersäure, in folgender Weise erhalten werden:

Aethylglaukophansaures Natrium wird in möglichst wenig 60° warmen Wassers gelöst und noch warm allmählich mit einer Salpetersäure versetzt, welche durch Verdünnung der Säure vom spec. Gewicht 1.48 mit ihrem dreifachen Volum Wasser erhalten war. Zuerst fällt fein vertheilte Glaukophansäure in dunklen Flocken aus. Man fährt so lange mit dem Zusatz der Salpetersäure fort, bis der immer mehr aufhellende Niederschlag rein orange geworden ist. Auf 1 g des Natriumsalzes wurden hierbei 40 ccm der obigen verdünnten Säure verbraucht. Der abfiltrirte Niederschlag wird zuerst mit Alkohol ausgekocht, der eine beträchtliche Menge einer röthlichen, harzigen Verunreinigung auszieht. Zum Umkrystallisiren der nunmehr hellgelblichen Substanz benutzt man am besten Chloroform, in welchem die Substanz leicht löslich ist, oder dessen Mischung mit Benzol, in der sie sich schwerer löst. Umkrystallisiren aus Eisessig ist unzweckmässig, da derselbe die Substanz bei läugerem Kochen angreift.

Die Verbindung krystallisiert in hellgelblichen Nadelchen, die sich bei 170° bräunen und bei 194° schmelzen. Sie ist stickstofffrei und enthält noch Aethoxyl. Die Rohausbeute ist gut, vermindert sich aber beim ersten Umkrystallisiren beträchtlich.

0.1590 g Sbst.: 0.3652 g CO<sub>2</sub>, 0.0715 g H<sub>2</sub>O. — 0.1875 g Sbst.: 0.4250 g CO<sub>2</sub>, 0.0814 g H<sub>2</sub>O. — 0.1696 g Sbst.: 0.3850 g CO<sub>2</sub>, 0.0738 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 62.64, 61.88, 61.91.

» H 4.99, 4.82, 4.86.

Methylglaukophansaures Natrium gibt ein ganz ähnliches Product.

Die mit Salpetersäure erhaltene Substanz scheint der Glaukophansäure noch nahe zu stehen, denn sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure noch wie diese mit tiefblauer Farbe, und gibt ferner beim Kochen mit Eisessig und essigsaurem Natrium eine blaue Lösung, welche der des glaukophansauren Natriums ähnlich sieht. Diese Reactionen röhren nicht etwa von im Präparat noch rückständiger Glaukophansäure her, denn erstens ist dasselbe rein hellgelb, und zweitens gibt es auch durch Kochen mit wässriger Natriumacetatlösung keine blaue Lösung, wie dies die Glaukophansäure thut. Andere Säuren geben dies Spaltproduct der Glaukophansäure nicht.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.