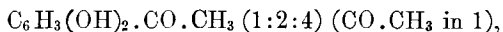


507. C. Liebermann und S. Lindenbaum: Über Xanthophansäure. (II. Abhandlung ¹⁾.)

(Eingegangen am 7. August 1907.)

Die Aufklärung der Xantho- und Glaukophansäure, welche der eine von uns in der I. Abhandlung begonnen hat, schreitet nur langsam voran. Wir sind jetzt hauptsächlich bestrebt gewesen, aus dem Vorhandenen weitere Schlüsse zu ziehen und dann namentlich die Formeln der schönen Verbindungen genauer festzulegen, welche aus der Einwirkung des Magnesiummethylats $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ auf die Xanthophansäuren (und auf die Glaukophansäuren, hierüber siehe die folgende Abhandlung) hervorgehen. Diese letzteren Verbindungen, welche wir auch noch fernerhin als die Magnesiummethylat-Umwandlungsprodukte (kurz »Umwandlungsprodukt«) der betreffenden Säure bezeichnen wollen, sind in der ersten Abhandlung zwar schon analytisch festgestellt worden; eine definitive Formel für sie ist aber wohlweislich nicht aufgestellt worden, obwohl die Versuchung dazu nahe lag, namentlich wegen des in der ersten Abhandlung auch beschriebenen, aus dem Magnesiummethylat-Umwandlungsprodukt der Xanthophansäure erhaltenen Bromphenylhydrazons, für welches die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{O}_4$ analytisch ermittelt worden war. Es zeigt sich jetzt, daß diese Zurückhaltung völlig berechtigt war, denn dieses Hydrazon gehört, wie wir jetzt zeigen können, selbst wenn es nicht wie früher in der Wärme, sondern, wie wir es jetzt gelernt haben, ganz in der Kälte aus dem Magnesiummethylat-Umwandlungsprodukt (der Xanthophansäure) dargestellt ist, nicht mehr diesem, sondern einem weiteren Spaltungsprodukt desselben an. Diese komplizierten Verbindungen, wie Xanthophansäure, Glaukophansäure und »Umwandlungsprodukte« werden also durch Bromphenylhydrazin — und ebenso durch andere Hydrazine — weiter gespalten.

Nachdem in der ersten Abhandlung das Resacetophenon,



als die entferntere Grundlage der Xantho- und Glaukophansäuren erkannt war, ergibt sich für die dort beschriebene »Endsäure« $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5$, welche beim Erhitzen das Resacetophenon liefert, die Konstitution als Resacetophenoncarbonsäure, welche höchstwahrscheinlich die nähere Konstitution $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ (1:2:4:5) (CO_2H in 1) besitzen dürfte. Die dem obigen Bromphenylhydrazon zugrunde liegende Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$ konnte demnach möglicherweise ein Methylester

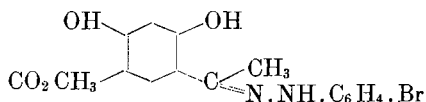
¹⁾ Erste Abhandlung: C. Liebermann, diese Berichte **39**, 2071 [1906].

der Endsäure und dieser auch vielleicht gleichzeitig unser »Mg(O CH₃)₂-Umwandlungsprodukt« der Xanthophansäure sein. Wir stellten daher zunächst den Methylester der Endsäure, und zwar, da die Säure sich nicht direkt verestern läßt, über deren Silbersalz dar. Der (Endsäure)-Resacetophenoncarbonsäure-methylester ist eine bei 124° schmelzende Verbindung. Auf keinen Fall ist sie daher unser Magnesium-methylat-Umwandlungsprodukt, welches ja bei 162° (s. experimenteller Teil) schmilzt und sehr schwer löslich ist und gänzlich andere Eigenschaften besitzt. Dieser Ester gibt ebenfalls Hydrazone und auch ein Bromphenylhydrazon, welches dem obigen Bromphenylhydrazon sehr ähnlich ist. Zu einer Vollanalyse und einer sicheren Identifizierung des letzteren reichte aber unser Material nicht aus, und da der experimentelle Weg bis zu diesem Derivat sehr lang und unausgiebig ist, so versuchten wir auf dem umgekehrten Wege zur Erkenntnis der Konstitution des obigen Bromphenylhydrazons C₁₆H₁₅BrN₂O₄ zu gelangen, nämlich durch Spaltung des letzteren.

Um das »Umwandlungsprodukt« der Xanthophansäuren möglichst nicht zu verändern, nahmen wir die Behandlung mit Bromphenylhydrazin diesmal bei gewöhnlicher Temperatur vor. Man erreicht die Hydrazonierung durch ca. 20-stündiges Schütteln des »Umwandlungsproduktes« mit Bromphenylhydrazin und Methylalkohol im verschlossenen Gefäß. Es entstand hierbei das gleiche Hydrazon wie früher, wie die Eigenschaften und Analysen des gebildeten Bromphenylhydrazons ergaben und zwar dasselbe von dem Umwandlungsprodukt jeder der Xanthophansäuren aus. Auch so ist die Ausbeute an dem Hydrazon nicht besser, als wie dies früher schon auffällig bemerkt worden war; sie beträgt nie mehr als etwa dem halben Gewicht des angewandten »Umwandlungsproduktes« entspricht, auch wenn man das Bromphenylhydrazin in großem Überschuß anwendet.

Die Spaltung des Bromphenylhydrazons C₁₆H₁₅O₄N₂Br erreichten wir, indem wir es in zugeschmolzenen Röhren mit salzsäuregesättigtem Eisessig im Glycerinbad auf 125—130° erhitzen, bis alles in Lösung gegangen war, welch letztere allerdings, offenbar von Zersetzungsprodukten des Bromphenylhydrazins, dunkelbraun erschien. Sie ließ sich aber doch leicht aufarbeiten; dabei wurden zwei stickstoff- und bromfreie Spaltungsprodukte erhalten, welche mit einander in nahem Zusammenhang stehen. Das eine schmilzt bei 121—123° und ist zwar in Alkali, nicht aber in Bicarbonat löslich, das andere schmilzt bei 256° und löst sich in Bicarbonat. Die leichter lösliche Verbindung hat die geforderte Zusammensetzung C₁₀H₁₀O₃ und ist das dem Bromphenylhydrazon zugrunde liegende Keton; das zweite hat die Zusammensetzung C₉H₈O₅ und ist mit der »Endsäure« iden-

tisch, wie u. a. auch durch ihre Spaltung in Resacetophenon und Kohlensäure nachgewiesen wurde. Daß die erstere tatsächlich nichts weiter als Resacetophenoncarbonsäuremethylester ist, geht zum Teil schon aus der Analyse und dem Schmelzpunkt hervor. Direkt bewiesen wurde es durch Verseifen der Substanz mit 10-proz. Natronlauge, wobei Resacetophenoncarbonsäure, identisch mit dem zweiten Spaltungsprodukt, erhalten wurde. Aus dieser leichten Verseifung läßt sich weiter folgern, daß die erstere Verbindung der Carbonsäuremethylester ist, und daß es sich nicht um einen Phenoläther handelt. Hierdurch ist für das Bromphenylhydrazon, abgesehen von der Stellung der Carboxylgruppe, die Formel



aufs bestimmteste nachgewiesen, und daß es nicht dem »Umwandlungsprodukt«, sondern einem Spaltstück desselben angehört. Ferner ist hierdurch noch ein etwas größeres Spaltungsstück des »Umwandlungsprodukts« als bisher seiner Konstitution nach erkannt.

Ähnliche Neuspaltungen treten auch auf, wenn man das »Umwandlungsprodukt« der Xanthophansäure der Einwirkung von Hydrazin unterwirft. Man erhält dabei eine schöne, weiße Verbindung, welche die Eigentümlichkeit besitzt, bei 137° zu schmelzen, um gleich darauf wieder zu erstarren und sich dann erst wieder bei ca. 200° zu verflüssigen. Hierbei findet wohl ein neuer Ringschluß statt, der in ähnlichem Sinne freiwillig zu verlaufen scheint, indem die weiße Verbindung beim Aufbewahren allmählich gelb wird. Bemerkenswerterweise sind auch hier die Hydrazine aus den »Umwandlungsprodukten« beider Xanthophansäuren durchaus identisch. Da diese Verbindung sich aber durch Kochen mit rauchender Salzsäure nicht aufspalten läßt, so besitzt sie im Augenblick ein geringeres Interesse und soll ausführlicher erst nach noch gründlicherer Untersuchung abgehandelt werden.

Durch die neue und sichergestellte Erkenntnis, daß das dem Bromphenylhydrazon zugrunde liegende Stück $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$ nicht das »Umwandlungsprodukt« der Xanthophansäure ist, ist die Formel für letzteres neu zu suchen. Mit Analysen ist hier wenig zu erreichen, weil die Formeln sehr hohe Multipla von nahezu $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ sind, bei denen dann auch Varianten um einzelne Kohlen-, Wasser- oder Sauerstoffatome nicht mehr viel ausmachen; die Molekulargewichtsbestimmungen sind hier aber, wegen der Schwerlöslichkeit, zu ungenau und zu schwankend, um zur Ableitung der Molekularformel zu dienen,

für die sie höchstens zur Bestätigung herangezogen werden können. Aber noch von einer anderen Seite war es uns inzwischen klar geworden, daß, falls für die Äthyl- und Methylxanthophansäure die angenommenen Formeln $C_{18}H_{20}O_8$ und $C_{16}H_{16}O_8$ gültig bleiben, das »Umwandlungsprodukt« keineswegs $C_{10}H_{10}O_5$ sein kann, sondern eine beträchtlich höhere Formel haben muß. Dies folgt nämlich aus der Ausbeute von 80—85 %, in der man das »Umwandlungsprodukt« aus den Xanthophansäuren völlig rein und umkrystallisiert erhält. In einem in Hinblick hierauf genau durchgeführten Versuche ergaben 2 g Methylxanthophansäure sogar 1.73 g = 86.5 % »Umwandlungsprodukt«, während $C_{16}H_{16}O_8$ nur 63 % eines Spaltstücks $C_{10}H_{10}O_5$ liefern könnte. Eine höhere Formel des »Umwandlungsprodukts« würde auch die mangelhafte Ausbeute an Bromphenylhydrazon erklären, auf die schon weiter oben hingewiesen ist.

Mit der Erkenntnis, daß das aus beiden »Umwandlungsprodukten« entstehende Bromphenylhydrazon nicht dem »Umwandlungsprodukt«, sondern einem Spaltstück desselben angehört, entfällt nun auch eine der Stützen für die frühere Annahme der »kaum mehr zweifelhaften« (loc. cit., S. 2080) Identität der »Umwandlungsprodukte« der Äthyl- und Methylxanthophansäure. Auch bei unserer weiteren dauernden Beschäftigung mit diesen beiden sehr schön krystallisierten Substanzen konnten wir keinen Unterschied zwischen denselben wahrnehmen als etwa eine etwas leichtere Löslichkeit des »Umwandlungsprodukts« der Äthylxanthophansäure in heißem Benzol. Dagegen gelang es uns jetzt, von den beiden »Umwandlungsprodukten« je eine Verbindung mittels Bromwasserstoff zu erzielen, die trotz gleichfalls höchst ähnlicher Eigenschaften einen Unterschied im Schmelzpunkt und in der Zusammensetzung zeigten. Diese Verbindungen erhält man durch Einleiten von trockenem Bromwasserstoff in eine Lösung des betreffenden »Umwandlungsprodukts« in heißem Benzol in citronengelben Nadelchen, welche für das »Umwandlungsprodukt« der Äthylxanthophansäure bei 208° (unter Zersetzung) schmelzen und die Zusammensetzung $C_{17}H_{17}BrO_7$ besitzen, für das »Umwandlungsprodukt« der Methylxanthophansäure bei 188° schmelzen und $C_{16}H_{15}BrO_7$ zusammengesetzt sind. Beide Verbindungen spalten beim Schütteln mit Methylalkohol oder Aceton ihr gesamtes Brom ab und liefern quantitativ die betreffende Ausgangssubstanz zurück, für welche jetzt die Zahlen resp. $C_{17}H_{18}O_8$ und $C_{16}H_{16}O_8$ gefunden wurden. Bromwasserstoff wirkt also auf die »Umwandlungsprodukte« so, daß sie ein Hydroxyl durch Brom austauschen, welches letztere sehr leicht beweglich ist, und, durch Hydroxyl zurückersetzt, wieder zum Ausgangsprodukt führt. Man könnte auch annehmen, daß die Bromwasserstoff-

säure den »Umwandlungsprodukten« ein Mol. Wasser entzieht und ein Mol. Bromwasserstoff salzartig anlagert.

Durch die Analyse dieser Bromide kommt jetzt nicht allein die Verschiedenheit der »Umwandlungsprodukte«, sondern auch ihre wahre Formel zutage und zwar in recht überraschender Weise. Denn das »Umwandlungsprodukt« der Methylxanthophansäure erhält jetzt dieselbe Zusammensetzung wie diese selbst; das »Umwandlungsprodukt« der Äthylxanthophansäure die lediglich um ein CH_2 verminderte Formel der Äthylxanthophenonsäure. Diese CH_2 -Differenz rührt daher, daß das eine der beiden Äthyle der Äthylxanthophansäure in irgend einer Form ausgetreten und aus dem Magnesiummethylat ein Methyl in die Verbindung eingetreten ist.

Ganz ähnliche Verbindungen erhält man beim Einleiten von Chlor- oder Jodwasserstoffgas in die Benzollösungen der »Umwandlungsprodukte«.

Die »Umwandlungsprodukte« wären also, abgesehen von dem einen Äthyltausch im Fall der Äthylxanthophansäure, reine Umlagerungsprodukte der Xanthophansäuren. Als möglich ist dieser interessante Befund übrigens bereits in der 1. Abhandlung (loc. cit., S. 2080) vorgesehen, mit den Worten: »Bemerkenswert ist die fast gleiche prozentische Zusammensetzung und der gleiche Methylgehalt (des »Umwandlungsprodukts«) mit Methylxanthophansäure, welche fast den Eindruck einer Isomerie oder einer Spaltung in gleiche Hälften erweckt.« Auch die im allgemeinen recht ähnlich ermittelten Molekulargewichtszahlen wären hier hervorzuheben.

Das Vorstehende zeigt, wie kritisch man die scheinbar direkten Abkömmlinge der Xanthophansäuren betrachten muß. Dies ist auch schon gelegentlich eines Semicarbazids in der ersten Abhandlung (loc. cit., S. 2086) gezeigt worden. Wir haben dies auch wieder gelegentlich der Einwirkung des Hydrazins auf Äthylxanthophansäure zu beobachten Gelegenheit gehabt, welche wir als Gegenversuche zu der gleichen Einwirkung auf das »Umwandlungsprodukt« (s. o.) vornahmen. Obwohl wir jetzt zur Vermeidung der Alkalinität nicht freies Hydrazin, sondern dessen Sulfat in Verbindung mit Natriumacetat anwandten, erhielten wir auch hier nicht mehr ein direktes Xanthophansäurederivat, sondern eine bei 193° schmelzende Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$, welche ein Äthylester ist, der sich durch Kochen mit Jodwasserstoff, Erhitzen mit rauchender Salzsäure oder Kochen mit 10-proz. Natronlauge in eine Carbonsäure $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$ verwandelt, deren Äthylester die Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ ist. Es handelt sich also auch hier wieder um Verbindungen, die Spaltungsprodukte darstellen, welche mit dem Resacetophenoncarbonsäureester eng zusammen-

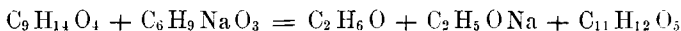
hängen. Sie sind nicht wie das Bromphenylhydrazon einfache Hydrazone, sondern enthalten den Stickstoff im geschlossenen Ring, wie daraus hervorgeht, daß selbst durch salzsäuregesättigten Eisessig bei 130° das Hydrazin sich nicht abspalten läßt.

Die sehr ähnlichen Eigenschaften unserer Verbindung mit dem in der ersten Abhandlung (l. c., S. 2086) beschriebenen Semicarbazon aus Xanthophansäure veranlaßten uns, den dort angegebenen Versuch der Einwirkung von Semicarbazidchlorhydrat und essigsauerm Natrium auf Xanthophansäure zu wiederholen. Wir haben dabei gefunden, daß bei diesem Versuch lediglich unser Hydrazon $C_{12}H_{12}O_4N_2$ entsteht, und daß daher in der ersten Abhandlung an dieser Stelle ein Analysenfehler untergelaufen sein muß. Verständlich wird diese sonderbare Eigenschaft des Semicarbazids, in diesem Falle lediglich als Hydrazin zu wirken, vielleicht durch unsere Beobachtung, daß sich mit dem Hydrazon gleichzeitig stets die äquivalente Menge Hydrazodicarbonamid bildet. Diese Wirkung des Semicarbazids auf Xanthophansäure hängt vielleicht mit dem eigentümlichen Prozeß zusammen, mit dem sich hier — s. den theoretischen Teil — das Hydrazon $C_{12}H_{12}O_4N_2$ aus der Xanthophansäure bildet.

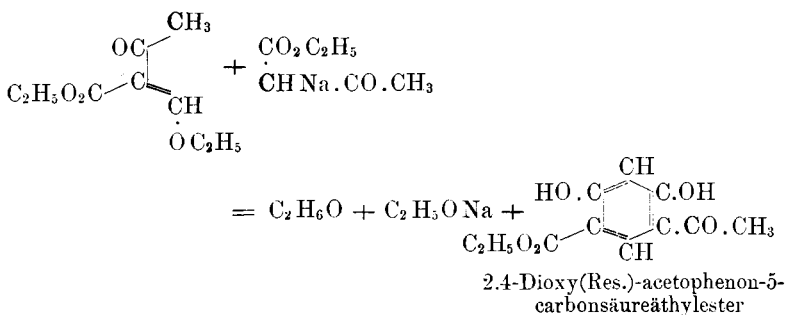
Bei der Einwirkung des Hydrazins auf Xanthophansäure haben wir noch gefunden, daß im ersten Stadium der Reaktion ein Produkt entsteht, welches noch Xanthophansäure selbst enthält. Leichter als vom Hydrazin erhält man ein solches von dem weniger basischen Bromphenylhydrazin.

Letztere, eine hübsche ziegelrote Verbindung, gibt mit concentrirter Schwefelsäure noch die Xanthophansäurereaktion. Da wir sie eben erst aufgefunden haben, können wir noch nicht sagen, ob sie ein Hydrazon oder ein Salz ist. Sie scheint uns aber für die Weiteruntersuchung deshalb besonders wichtig, weil sie entscheidende Zahlen für die Formeln der Xanthophansäuren liefern dürfte.

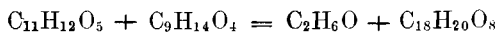
Vielleicht ist es an dieser Stelle angezeigt, wenn auch mit allem Vorbehalt, einige Vermutungen bezüglich der möglichen Bildung und Konstitution der Xanthophansäure und ihres Umwandlungsproduktes zu äußern. In einer ersten Phase der Reaktion zwischen gleichen Molekülen Äthoxymethylenacetessigester und Natriumacetessigester könnte sich der als Grundlage der ganzen Xantho- und Glaukophangruppe nachgewiesene Resacetophenoncarbonsäureester nach folgender Gleichung:



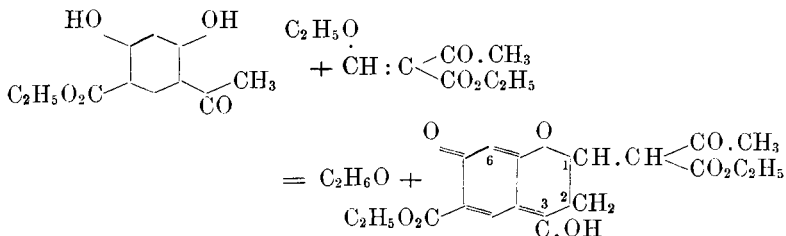
und folgendem Reaktionsschema:



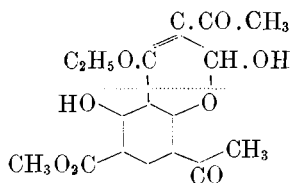
bilden. Auf dieses erste Produkt würde dann das zweite Mol. Äthoxymethylenacetessigester einwirken und nach der Gleichung:



etwa nach dem Schema:



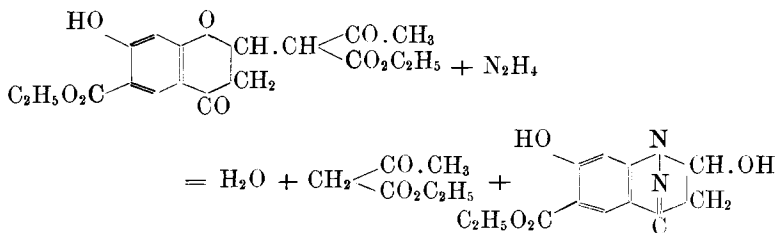
Xanthophansäure liefern, deren Farbigkeit sich wohl durch die chinoide Formel, und deren Salzbildung sich aus dem vorhandenen Hydroxyl oder aus dem Acetessigesterrest ableiten ließe. Die tautomere Formel würde ein mehrfach substituiertes Hydrochromon darstellen. Das »Mg(OCH₃)₂-Umwandlungsprodukt« könnte zustande kommen durch Lösung der Bindung zwischen C1 und C2 mittels Wasserzutritts und Umbiegen der längeren Kette, so daß ihr Endglied CO₂C₂H₅ an C6 angriffe; bei gleichzeitigem Ersatz eines Äthyls durch Methyl ergäbe dies:



Hier könnte das im heterocyclischen Kern befindliche Hydroxyl das bei der Bromwasserstoffreaktion durch Brom austauschbare sein. Die Spaltung zu Resacetophenoncarbonsäure würde durch Abspaltung

von Oxymethylenacetessigester längs des punktierten Striches erfolgen können; die Schwierigkeit der Abspaltung erst bei hoher Temperatur und nur durch stark konzentriertes Kali, das stetige Auftreten kleiner Mengen jodoformbildender Substanzen (l. c., S. 2084) dabei würden sich gut erklären. In ähnlicher Weise würden auch die Aufspaltungen durch Bromphenylhydrazin verständlich werden.

Eine recht gute Aufklärung erfährt auch das Hydrazone $C_{12}H_{12}N_2O_4$ aus Äthylxanthophansäure. Hier könnte nach dem Schema:



das an die Ketogruppe tretende Hydrazin nach Art der Einwirkung des Ammoniaks auf die γ -Pyrone wirken, wobei bekanntlich unter Ersatz des Brückensauerstoffs durch Imid Pyridinabkömmlinge entstehen. So würde hier der Brückensauerstoff des Chromons durch das zweite Stickstoffatom des mit der Carbonylgruppe in Reaktion getretenen Hydrazins verdrängt werden, wodurch ein neuer Ring entstünde. Dieser würde auch die große Beständigkeit unserer Verbindung erklären.

Die vorstehenden Formulierungen befriedigen zwar im einzelnen noch nicht ganz; sie sollen aber auch durchaus nichts Definitives vorstellen, sondern nur im allgemeinen zeigen, wie die beobachteten Vorgänge wohl deutbar sind. Ähnlich lassen sich auch für die »Nebenprodukte« (l. c., S. 2073, 2074 u. 2077) Formeln vermuten; sie sollen aber erst bei späterer Gelegenheit zur Sprache kommen.

Experimentelles.

(Endsäure) Resacetophenon-carbonsäure,
 $C_6H_2(OH)_2(CO \cdot CH_3)(CO_2H)$.

Nach den Mitteilungen in der ersten Abhandlung schien es zwar wahrscheinlich, daß die Endsäure die Carbonsäure des Resacetophenons sei, aber weder stimmten die Analysen der Säure besonders gut auf ihre Formel:

$C_9H_8O_5$. Ber. C 55.10, H 4.08.
 im Durchschnitt gef. » 56.21, » 4.78.

noch ging die Sublimation zu Resacetophenon glatt und ohne starke Verkohlung vor sich. Es zeigte sich nun, daß diese Schwierigkeiten durch eine weitergehende Reinigung der Endsäure beseitigt werden konnten, die über das wasserlösliche Calciumsalz derselben führt. Kocht man die Endsäure mit Wasser und Marmorpulver, so geht die Hauptmenge leicht in Lösung; der kleine Teil verunreinigender Substanz bleibt als unlösliches Salz beim Marmor zurück und zeigt sich bei dessen Zersetzung in Gestalt einer schleimigen Säure. Aus dem in Wasser löslichen Calciumsalz wird durch Salzsäure die Endsäure als kreibiges Pulver gefällt, das man aus wenig Aceton, in dem es jetzt äußerst löslich ist, umkrystallisiert. Sie bildet farblose, bei 256° schmelzende Nadelchen.

$C_9H_8O_5$. Ber. C 55.10, H 4.08. Mol.-Gew. 196.
Gef. » 55.91, 55.32, » 4.54, 4.44. » 182, 186.

Zu dieser Formel stimmen die früher bereits mitgeteilten Molekulargewichtsbestimmungen leidlich.

0.2 g, im Porzellantiegel auf dem Sandbade sublimiert, gaben ohne Verkohlung glatt Resacetophenon, dessen Analyse ergab:

$C_8H_8O_3$. Ber. C 63.16, H 5.26.
Gef. » 63.04, » 5.95.

Erhitzt man sehr vorsichtig, so sublimiert auch ein Teil Säure unzersetzt und setzt sich als weißes Krystallmehl am unteren Teil des Tiegels an, während das Resacetophenon in länglichen Blättchen an den Tiegeldeckel sublimiert.

Das Bromphenylhydrazon der Resacetophenon-carbonsäure, $(OH)_2C_6H_2 \begin{smallmatrix} \text{CO}_2H \\ \text{C}(\text{CH}_3):N.NH.C_6H_4Br \end{smallmatrix}$, krystallisiert aus Methylalkohol in fast weißen Nadelchen vom Schmp. 243°.

$C_{15}H_{13}O_4N_2Br$. Ber. C 48.77, H 3.29, N 7.67, Br 21.92.
Gef. » 49.09, » 4.12, » 7.37, » 21.21.

Über die Stellung der Carboxylgruppe der Resacetophenoncarbonsäure läßt sich aus ihrer roten Eisenreaktion nichts schließen, da auch schon Resacetophenon diese Reaktion zeigt. Die leichte Kohlendioxydabspaltung läßt aber wohl schließen, daß sie im Benzolkern und in einer *o*-Stellung zum Hydroxyl steht. Danach bleiben noch 2 Formeln $C_6H_2(OH)_2(CO.CH_3).CO_2H$, nämlich 2.4.5 oder 2.6.3 (Carboxyl in 1 gedacht), von denen wir der ersteren den Vorzug geben.

Unsere Bemühungen, die Carboxylgruppe in das Resacetophenon einzuführen, waren auf den üblichen Wegen bisher vergeblich. Vielleicht liegt das an sterischer Behinderung.

Wahrscheinlich aus letzterem Grunde ließ sich die Säure mit Alkohol und Salzsäure auch nicht verestern.

Resacetophenon-carbonsäure-methylester wurde aber durch 5—6-stündiges Kochen des scharfgetrockneten Silbersalzes der Säure mit Jodmethyl am aufsteigenden Kühler erhalten. Das Rohprodukt wurde aus Benzol, in dem es in der Kälte leicht löslich ist, durch Ligroin fraktioniert gefällt und die Mittelfraktion aus Benzol oder aus Methylalkohol umkrystallisiert. Hübsche, durchsichtige, farblose Nadeln. Schmp. 124—125°.

$C_{10}H_{10}O_5$. Ber. C 57.15, H 4.76.

Gef. » 57.58, » 5.12.

Kochendes Alkali verseift den Ester zur Säure zurück, er ist also der wahre Carbonsäureester und enthält die Methylgruppe nicht etwa an einem der Resorcinydroxyle. In Methylalkohol suspendiert, geht er auf Zusatz einiger Tropfen Hydrazinhydrat in Lösung, um sich nach wenigen Minuten als ein weißes Hydrazon auszuscheiden, das bei 174° schmilzt und dann sofort wieder zu einer gelben Substanz erstarrt, die erst über 300° schmilzt.

Bromphenylhydrazon, $C_{16}H_{15}O_4N_2Br$, aus den »Umwandlungsprodukten«. Diese Verbindung, welche schon in der 1. Abhandlung ausführlich beschrieben ist, haben wir damals beim Kochen, jetzt bei gewöhnlicher Temperatur, dargestellt. 7 g sehr feingeriebenes »Umwandlungsprodukt« werden mit 11.2 g (3 Mol.) *p*-Bromphenylhydrazin in 280 ccm reinen, acetonfreien Methylalkohols in verschlossener Flasche etwa 24 Stunden geschüttelt. Das schwere Pulver ist hiernach in ein voluminöses citronengelbes Produkt umgewandelt, welches, abfiltriert, mit Methylalkohol gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert, in glänzenden gelben Nadeln vom Schmp. 224° gewonnen wird. Erhalten etwa 7 g rohes, 5 g reines Produkt.

$C_{16}H_{15}O_4N_2Br$. Ber. C 50.64, H 3.99, N 7.41, Br 21.09, CH_3 3.96.

Gef. » 50.32, » 4.44, » 7.76, » 21.25, » 3.75.

Die Verbindung entsteht in gleicher Weise aus dem »Umwandlungsprodukt« der Äthyl- wie der Methylxanthophansäure. Von Alkylen kann sie demnach nur Methyl enthalten. Die Bestimmung ergibt nur 1 Methyl. Ein Alkyl des »Umwandlungsprodukts« ist also bei der Spaltung mit ausgetreten.

Die Aufspaltung des Bromphenylhydrazons zu einer hydrazinfreien Ketongrundlage haben wir in folgender Weise bewerkstelligt:

2.5 g reines Bromphenylhydrazon werden mit 60 ccm salzsäuregesättigtem Eisessig in einem ca. 4 cm weiten und 40 cm langen Rohr im Glycerinbade auf 125—130° erhitzt, bis alles in Lösung gegangen ist, was, ohne Schüttelapparat, ca. 10 Stunden dauert. Die braune Lösung wird filtriert und zur Reinigung mit dem gleichen bis doppelten Volumen niedrigsiedenden Ligroins versetzt, wodurch sich gleichzeitig mit dem wenigen Wasser fast alle Verunreinigungen als braune, wäßrige Schicht zu Boden setzen. Aus der über-

stehenden, schwach rötlichen Lösung werden das Ligroin und der größte Teil des Eisessigs bis auf 10—15 ccm abdestilliert. Bei längerem Stehen scheidet sich eine geringe Menge eines feinkristallinischen Körpers aus, der abfiltriert (Filtrat s. weiter unten) und mit Eisessig, Essigsäure (50-proz.) und Wasser gewaschen wird. Zur Reinigung wird die Substanz, in welcher die Resacetophenoncarbonsäure vorliegt, in Natriumbicarbonatlösung gelöst und von ungelöster Verunreinigung filtriert. Die Lösung wird durch Kochen mit Blutkohle entfärbt, dann mit Salzsäure angesäuert. Die Resacetophenoncarbonsäure fällt nun rein weiß aus; Schmp. 256° (unter Zersetzung); leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Eisessig und in Benzol löslich.

$C_9H_8O_5$. Ber. C 55.09, H 4.11.

Gef. » 55.09, » 4.49.

Die Eisessigmutterlauge von der Resacetophenoncarbonsäure enthält das Hauptprodukt der Spaltung. Man fällt es mit Wasser aus, löst die Substanz in viel Methylalkohol und kocht längere Zeit mit Blutkohle. Dann destilliert man den Alkohol bis auf wenige Kubikzentimeter ab, filtriert die Kohle ab, setzt viel heißes Wasser zum Filtrat und verjagt aus diesem den gesamten Alkohol. Man erhält die Substanz, welche der Methylester der Resacetophenoncarbonsäure ist, in farblosen Nadeln vom Schmp. 123°.

$C_{10}H_{10}O_5$. Ber. C 57.13, H 4.80.

Gef. » 57.20, » 4.98.

Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. Leicht löslich in kaltem Alkali und in Soda, unlöslich in Bicarbonat.

5 g Hydrazon gaben 0.4 g der Säure und 1.3 g des Methylesters. Bei weniger Substanz und demgemäß kürzerem Schütteln wird nur der Ester erhalten.

Zum Beweise, daß vorstehende Substanz der Ester der Resacetophenoncarbonsäure ist, wurde sie durch $\frac{1}{2}$ -ständiges Kochen mit 10-prozentiger Natronlauge gespalten. Die hierauf ausgefällte Säure zeigte die erwarteten Eigenschaften und ergab:

$C_9H_8O_5$. Ber. C 55.09, H 4.11.

Gef. » 55.32, » 4.34.

Aus dieser Säure wurde, um sicher zu gehen, auch noch durch Sublimation Resacetophenon dargestellt, und letzteres an seinem Schmp. 140—142°, seiner Sublimationsart, der Eisenchlorid- und Resaceteinreaktion bestätigt.

Umwandlungsprodukte¹⁾ der Methyl- und Äthylxanthophansäure gegen Bromwasserstoff. Die Umwandlungsprodukte

¹⁾ Der Schmelzpunkt der »Umwandlungsprodukte« der Äthyl- und Methylxanthophansäure ist in der ersten Abhandlung zu 162° angegeben worden. Derselbe ist auch richtig. Da er aber dem Zersetzungspunkt sehr nahe liegt, erhält man ihn bisweilen etwas höher, bis 173°, wenn man die Badtemperatur schon anfangs hoch nimmt und ganz schnell steigen läßt.

bilden hierbei bromhaltige Verbindungen, die leicht rein zu erhalten sind und in denen sie noch soweit intakt sind, daß sie durch wasserhaltige Lösungsmittel unter Abspaltung des gesamten Bromwasserstoffs sofort wieder regeneriert werden. Diese Verbindungen waren also sehr geeignet, um aus der Zusammensetzung die Molekulargröße und eventuell eine Verschiedenheit in der Formel der beiden »Umwandlungsprodukte« festzustellen.

Zu ihrer Darstellung löst man die Umwandlungsprodukte in heißem Benzol, wobei man für das der Äthylxanthophansäure das 50-fache, für das der Methylxanthophansäure das 120-fache Gewicht Benzol anwendet, filtriert, wenn nötig, und leitet in die vor der Luftfeuchtigkeit geschützte Lösung einen kräftigen Strom reinen, trocknen Bromwasserstoffs ein. Die Lösung wird rot und scheidet bald haarfeine, gelbe Nadeln breiartig aus. Nach 10 Minuten läßt man erkalten, saugt ab, wäscht mit viel Benzol und trocknet erst im Vakuum über Paraffin und Natronkalk, dann bei 60°. Die Ausbeute ist gut.

Das »Umwandlungsprodukt« der Äthylxanthophansäure liefert hierbei die Verbindung $C_{17}H_{17}BrO_7$.

$C_{17}H_{17}O_7Br$. Ber. C 49.38, H 4.15, Br 19.36.
Gef. » 49.43, 49.14, » 4.28, 4.15, » 19.75, 19.30.

Citronengelbe Nadeln. Schmp. 208° unter Zersetzung. Unlöslich und beständig in Benzol, Chloroform, Ligroin; dagegen momentan zersetzt von Alkohol, Methylalkohol, Aceton, etwas langsamer von Wasser, da sie davon schwer benetzt werden. Dabei erhält man in allen Fällen das »Umwandlungsprodukt« zurück, für dessen Gewinnung man am besten Methylalkohol benutzt.

Man schüttelt am besten im verschlossenen Gefäß einige Zeit, dann wird das Zersetzungsprodukt abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Man erhält das »Umwandlungsprodukt« so als graues, krystallinisches Pulver, welches durch Umkrystallisieren aus Benzol wieder in die langen, gelben Nadeln übergeht und in allen Eigenschaften mit dem Ausgangsmaterial identisch ist.

$C_{17}H_{18}O_8$. Ber. C 58.26, H 5.18, $CH_3 + C_2H_5$ 12.58.
Gef. » 58.47, » 5.31, » 12.25.

Die Bromverbindung aus dem »Umwandlungsprodukt« der Methylxanthophansäure hat bei sonst gleichem Verhalten und Aussehen einen etwas anderen Schmp. 188° (unter Zersetzung) und eine abweichende Zusammensetzung, welche zu der Formel $C_{16}H_{15}O_7Br$ führt.

$C_{16}H_{15}O_7Br$. Ber. C 48.11, H 3.79, Br 20.04.
Gef. » 47.68, » 3.95, » 20.42.

Ihr Spaltprodukt, das wieder mit dem Ausgangsprodukt identisch war, ergab:

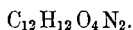
$C_{16}H_{16}O_8$. Ber. C 57.12, H 4.80.
Gef. » 56.79, » 4.89.

Die beiden »Umwandlungsprodukte« sind also verschieden und unter sich homolog; das aus der Methylxanthophansäure ist die Dimethyl-, das aus der Äthylxanthophansäure die entsprechende Methyläthylverbindung. Die Prozentzahlen für das Produkt aus Methylxanthophansäure stimmten ganz mit den Zahlen der ersten Abhandlung¹⁾; für das aus Äthylxanthophansäure war aber dort etwas weniger Kohlenstoff, nämlich 56.98 % (statt jetzt 58.26) gefunden worden. In der Zwischenzeit ausgeführte erneute Analysen hatten uns aber auch hier schon die richtigen Zahlen (58.04 und 58.29 % C und 5.48 und 5.34 % H) ergeben.

Die Reaktion mit Bromwasserstoff verläuft so, daß ein Hydroxyl des »Umwandlungsprodukts« unter Wasserabspaltung durch Brom ersetzt wird; die Spaltung vollzieht sich im umgekehrten Sinne.

In der ganzen Xanthophan- und Glaukophansäuregruppe gibt das Hydrazin besonders schöne Verbindungen. Hier soll vorderhand nur über dasjenige berichtet werden, welches man von der Äthylxanthophansäure aus erhält.

Hydrazon, $C_{12}H_{12}O_4N_2$. Zur heißen Lösung von 1 Tl. Äthylxanthophansäure und 3 Tl. krystallisiertem Natriumacetat in 40 Tl. Alkohol gibt man 1.25 Tl. feingepulvertes Hydrazinsulfat, und kocht, etwa $\frac{1}{4}$ auf freier Flamme, bis die Lösung nur noch schwach rötlich erscheint, wobei das Volum der Flüssigkeit sich auf etwa $\frac{1}{3}$ vermindert hat. Man versetzt nun mit viel heißem Wasser, wobei die Substanz noch als Natriumsalz in Lösung bleibt, kühlt ab und fällt mit Salzsäure. Die milchige Fällung verwandelt sich bald in hübsche, weiße Nadelchen, die aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert werden. Ausbeute ca. 45 % der angewendeten Xanthophansäure. Mit Hydrazinhydrat erhält man dieselbe Verbindung. Schmp. 193—195°. Leicht in Alkohol, schwer in Benzol löslich. Die Lösungen fluorescieren schwach bläulich. Löslich in Soda, fast nicht in Bicarbonat; in verdünnten Säuren nur beim Erwärmen löslich. Reduziert Fehlingsche Lösung nicht.



Ber. C 58.03, H 4.87, N 11.31, Mol.-Gew. 248.

Gef. » 57.89, » 5.45, » 11.64, 11.26, 11.49, » 237 (in Aceton).

Methylxanthophansäure gab mit Hydrazinhydrat eine analoge Verbindung. Der in Methylalkohol suspendierte Farbstoff (1 g) löst sich bei Zusatz von Hydrazin (15 Tropfen 50-prozentiger Lösung) mit roter Farbe zum Salz. Beim Kochen verschwindet diese schon nach wenigen Minuten. Nach einigem Kochen versetzt man mit Wasser, fällt dann mit Säure und krystallisiert aus Methylalkohol. Schmp. der Nadelchen bei 220°.

¹⁾ Für das »Umwandlungsprodukt« der Methylxanthophansäure ergab sich neuerdings das Mol.-Gew. in Phenol nach Eykman 318; in Chloroform nach Landsberger 328.

$C_{16}H_{16}O_8$. Ber. Mol.-Gew. 336.

$C_{11}H_{10}O_4N_2$. Ber. C 56.42, H 4.28, N 11.96.

Gef. » 57.08, » 4.87, » 12.65.

Kochende, rauchende Salzsäure (bei 110° im Rohr) spaltet aus diesen Verbindungen den Stickstoff nicht ab, wohl aber eine Alkylgruppe. Ebenso wirkt Jodwasserstoff unter Zusatz von Essigsäureanhydrid (Zeiselsche Methoxylbestimmung). Der Vorgang wurde an der Verbindung aus Äthylxanthophansäure näher verfolgt.

Dieses Spaltungsprodukt, aus Alkohol krystallisiert, bildet gelbgrüne Nadelchen vom Schmp. 331—333° (u. Z.), welche sich in Alkalien und auch in Bicarbonat lösen. In verdünnten Säuren sind sie warm löslich. Die alkalische und die alkoholische Lösung fluorescieren schwach bläulich.

$C_{10}H_8O_4N_2$. Ber. C 54.51, H 3.66, N 12.75.

Gef. » 54.42, » 4.44, » 12.37.

Es ist also eine Äthylgruppe abgespalten worden. Die Verbindung $C_{10}H_8O_4N_2$ hat den Charakter einer ziemlich starken Carbonsäure, der der Verbindung $C_{12}H_{12}O_4N_2$ fehlt. Diese ist also der zugehörige Äthylester. Nach dieser Erkenntnis fanden wir auch, daß sich die Verbindung $C_{12}H_{12}O_4N_2$ schon durch 10-prozentiges Alkali zur Säure $C_{10}H_8O_4N_2$ verseifen läßt.

Daß wir dieselbe Verbindung $C_{12}H_{12}O_4N_2$ auch aus Xanthophansäure und Semicarbazid erhalten haben, ist schon im allgemeinen Teil angedeutet worden.

Zweckmäßig wird im letzteren Falle so verfahren, daß 2 Tle. Äthylxanthophansäure und 2.4 Tle. krystallisiertes Natriumacetat in 40 Tln. Alkohol gelöst, und 2 Tle. Semicarbazidchlorhydrat, gelöst in 40 Tln. Alkohol und 3—4 Tln. Wasser, zugefügt werden. Man kocht den größten Teil des Alkohols schnell fort, kühlt ab und filtriert das Hydrazodicarbonamid ab. Das schwach rötliche Filtrat wird mit viel heißem Wasser versetzt und erkalten gelassen. Die in weißen Nadeln abgeschiedene Substanz wird wie die Hydrazinverbindung aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und in langen, feinen Nadeln vom Schmp. 194—195° erhalten.

$C_{12}H_{12}O_4N_2$. Ber. C 58.03, H 4.87, N 11.31, C_2H_5 11.70.

Gef. » 57.81, 57.91, » 5.55, 5.42, » 11.22, 11.38, » 11.04.

Zum weiteren Identitätsnachweis stellten wir aus dieser Verbindung noch das Spaltprodukt mit rauchender Salzsäure dar, welches wie gefordert bei 331° schmolz.

$C_{10}H_8O_4N_2$. Ber. C 54.51, H 3.66.

Gef. » 54.72, » 4.42.

Bei einem Teil dieser Arbeit sind wir von Hrn. Dr. O. Dietsche in dankenswerter Weise unterstützt worden.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.