

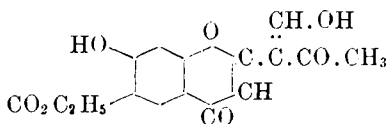
213. C. Liebermann und S. Lindenbaum:
Versuche zur Synthese der Xanthophansäure. Über die
3-Oxychromon-2-carbonsäure.

[5. Abhandlung.]

(Eingegangen am 2. April 1909.)

Nachdem der eine von uns mittels Abbaus nachgewiesen hatte¹⁾, daß die Xanthophansäuren sich von einer Resacetophenoncarbonsäure ableiten, haben wir gezeigt²⁾, daß die Derivate der Xanthophansäuren und ihrer »Umwandlungsprodukte« vielfach nichts anderes als die entsprechenden Derivate der Resacetophenoncarbonsäure sind. Dieselbe, bis dahin nur von der Xanthophansäure aus darstellbare 1.2.4.5-Resacetophenoncarbonsäure haben wir dann³⁾ synthetisch dargestellt. In diesen Arbeiten haben wir auch angedeutet, wie man sich etwa die Konstitution der Xanthophansäuren, nämlich als Chromonderivate, denken könnte. In dieser Richtung haben wir jetzt einen Schritt vorwärts getan, indem wir, vielfach unter Benutzung der wertvollen Methoden von St. v. Kostanecki⁴⁾ und seiner Schüler, zur Synthese eines einschlägigen Chromonderivats vorgedrungen sind, von dem aus man vielleicht zu einer Synthese der Xanthophansäuren zu gelangen hoffen darf.

Anfangs suchten wir vom Resacetophenoncarbonsäureester zu einer derartigen Verbindung direkt zu gelangen, indem wir den schon in diesen Berichten **41**, 1611 [1908] von uns angedeuteten Versuch der Einwirkung von Äthoxymethylenacetessigester auf Resacetophenoncarbonsäureester eingehender verfolgten. Wir erhielten jetzt dabei einen gut charakterisierten Säureester der Formel $C_{16}H_{14}O_7$, welcher möglicherweise schon die Konstitution eines Chromonderivats besitzt,



und der bei der Verseifung zu einer Säure führt, für welche es den Analysen nach vorläufig noch zweifelhaft bleiben muß, ob ihr die Formel $C_{14}H_{10}O_7$ oder $C_{13}H_{12}O_6$ zugeschrieben werden muß. Da aber beide Verbindungen zur Xanthophansäure in nicht besonders naher Beziehung zu stehen scheinen, haben wir ihre Konstitution nicht erst

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

²⁾ C. Liebermann und S. Lindenbaum, diese Berichte **40**, 3570 [1907].

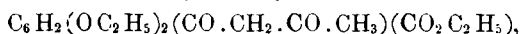
³⁾ C. Liebermann und S. Lindenbaum, diese Berichte **41**, 1607 [1908].

⁴⁾ Diese Berichte **33**, 471 [1900]; **34**, 2475 [1901] u. a.

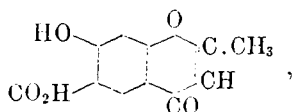
genauer zu ermitteln versucht. Wir sind vielmehr dazu übergegangen, erst den gewünschten Chromonring mit Sicherheit aufzubauen.

Für die dabei zu verwendende 1.2.4.5-Resacetophenoncarbonsäure bzw. deren Triätherester haben wir übrigens jetzt einen gegen früher etwas abgeänderten Weg der Synthese eingeschlagen, welcher sich von dem nicht gerade besonders angenehmen der Einwirkung wasserfreier Blausäure auf Resorcindialkyläther¹⁾ auch durch geringere Umständlichkeit unterscheidet und bei noch etwas besseren Ausbeuten rasch zum Ziele führt.

Dabei bildet die β -Resorcylsäure den Ausgangspunkt, die leicht und billig darstellbar und auch genügend rein im Handel ist. Man führt dieselbe zunächst mittels Silberoxyd und Jodäthyl in ihren Triäthylätherester über. Versuche, den letzteren mit Acetylchlorid vermittlels Aluminiumchlorids zu kondensieren, verliefen auffallenderweise resultatlos, während doch gerade die vollständig veresterte Verbindung sich für diese Acetylierung besser als früher die freie Säure eignen sollte. Offenbar muß der freien Carboxylgruppe eine Art begünstigenden bzw. vermittelnden Einflusses für den Eintritt der Acetylgruppe in den Kern zugeschrieben werden. In dem β -Resorcylsäuretriäthyläther wird daher zunächst die Carboxyäthylgruppe wieder verseift und in die so entstandene β -Diäthylresorcylsäure der Acetylrest in der früher angegebenen Weise in den Kern eingeführt. Durch Verestern mit Silberoxyd und Jodäthyl gelangt man nun leicht zum 1.2.4.5-Resacetophenoncarbonsäure-triäthylätherester, $C_6H_2(OC_2H_5)_2 \cdot (CO \cdot CH_3)(CO_2 C_2H_5)$, unserem Ausgangspunkt für die Darstellung von Chromonverbindungen. Von diesem führte die Einwirkung von Essigester und Natrium zunächst zu einem Zwischenprodukt, dem 2.4-Diäthoxybenzoylacetone-5-carbonsäureester,



von welchem man durch Behandlung mit rauchender Jodwasserstoffsäure zur 3-Oxy- β -methyl-chromon-2-carbonsäure,

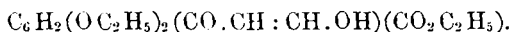


gelangt, deren nicht carboxyliertes Analogon bereits von v. Kostanecki und Bloch²⁾ dargestellt worden ist. Während Orthoameisensäureester, den wir zunächst an Stelle von Essigester zu benutzen ver-

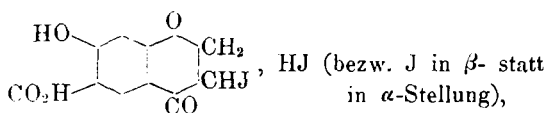
¹⁾ Diese Berichte **41**, 1612 [1908].

²⁾ Diese Berichte **33**, 471 [1900].

suchten, zu keinem Resultat führte, war dies für Ameisensäure-ester und Natrium der Fall. Man erhält so als Zwischenprodukt den 2.4-Diäthoxy-formylacetophenon-5-carbonsäureester,



Die weitere Kondensation wurde hier mit einer Lösung von Jodwasserstoffgas in Eisessig vorgenommen und nahm einen etwas unerwarteten Verlauf. Es bildet sich zunächst eine sehr schwer lösliche und dadurch leicht isolierbare Verbindung, welche 2 Mol. Jodwasserstoff mehr als das gesuchte Chromon enthält, und wohl als das jodwasserstoffsäure Salz der 3-Oxy-jod-chromanon-2-carbonsäure,



zu betrachten ist. Aus dieser läßt sich das eine Molekül Jodwasserstoff durch Silbernitrat oder durch kalte, konzentrierte Schwefelsäure leicht abspalten; beim Umkrystallisieren aus Eisessig geht aber wieder 1 Mol. Eisessig in die Verbindung ein, welche der schweren Abspaltbarkeit ihrer Essigsäure wegen wohl kaum als Krystallessigverbindung gedeutet werden kann. Beide Moleküle Jodwasserstoff ließen sich endlich durch 2-prozentiges Alkali in der Kälte abspalten, wobei man zur 3-Oxy-chromanon-2-carbonsäure gelangt. Die vier letzteren Verbindungen sollen zu weiteren synthetischen Versuchen zur Gewinnung der Xanthophansäure Verwendung finden.

Als ein günstiges Zeichen für diese Möglichkeit lassen sich einige von uns beobachtete Farbenreaktionen bereits anführen. Erhitzt man den Diäthoxyformylacetophenoncarbonsäureester mit Eisessig, welcher 20% seines Gewichts an Jodwasserstoffgas gelöst enthält, längere Zeit auf 120°, so erhält man einen jodfreien, orangen Farbstoff, welcher zwar durchaus keine Xanthophansäure ist, aber ihr doch schon insofern ähnelt, als er sich mit schön roter Farbe in Alkali löst, gegen das er wie die Xanthophansäure recht empfindlich ist. Ferner gibt eine Mischung des Diäthoxyformylacetophenoncarbonesters mit Acetessigester beim Einleiten einiger Blasen Salzsäuregas eine prachtvolle Rotfärbung unter Bildung eines unschwer faßbaren Kondensationsprodukts, das demnächst weiter untersucht werden soll.

Im folgenden experimentellen Teil sind die Angaben etwas ausführlicher als gewöhnlich gemacht, da sie vielfach genau eingehalten werden müssen, wenn man zu den angegebenen Resultaten gelangen will.

Experimentelles.

Kondensation von 1.2.4.5-Resacetophenon-carbonsäure-äthylester mit Äthoxymethylen-acetessigester.

5 g ersteren Esters (1 Mol.) und 5 g Äthoxymethylenacetessigester (1 Mol.) werden in einer Lösung von 0.55 g Natrium (1 Atom) in 100 ccm absolutem Alkohol unter Rückfluß gekocht. Die Lösung färbt sich gleich orangerot und scheidet bald ein rotes Natriumsalz aus. Nach ca. 20 Minuten saugt man dasselbe nach dem Abkühlen ab, wäscht es mit Alkohol und löst es noch feucht in ca. 500 ccm Wasser. Auf vorsichtigen Zusatz von stark verdünnter Salzsäure fällt erst eine Milch aus, die bald in einen gelblichen, voluminösen, krystallinischen Körper übergeht. Letzterer, dessen Menge nach dem Auswaschen und Trocknen ca. 4.5 g beträgt, schmilzt zwischen 115° und 145°. Es liegt ein Gemisch mehrerer Produkte vor, von denen sich das eine, etwa die Hälfte des Ganzen, leicht isolieren läßt. Man löst die ganze Menge in 150 ccm heißem absolutem Alkohol und läßt langsam erkalten, wobei sich hübsche, gelbliche Nadeln ausscheiden. Wenn diese erste Krystallisation in der Hauptsache beendet ist, wobei die Lösung noch schwach warm bleibt, werden die Nadeln schnell abgesaugt, gewaschen und getrocknet.

Zur Analyse löst man sie in sehr wenig Benzol, filtriert und fällt mit Ligroin. So werden seidenglänzende, fast farblose Nadeln erhalten, welche mit Ligroin gewaschen und bei 90° getrocknet werden.

0.1672 g Sbst.: 0.3684 g CO₂, 0.0684 g H₂O. — 0.1682 g Sbst.: 0.3718 g CO₂, 0.0689 g H₂O. — 0.2014 g Sbst.: 0.1511 g AgJ (Zeiselsche Bestimmung).

C₁₆H₁₄O₇. Ber. C 60.36, H 4.44, 1C₂H₅ 9.1.

Gef. » 60.10, 60.30, » 4.58, 4.58, » 9.3.

0.6400 g Sbst.: 19.89 g Chloroform, 0.375° Sdp.-Erhöhung.

C₁₆H₁₄O₇. Ber. Mol.-Gew. 318. Gef. Mol.-Gew. 314.

Schmp. 163—165°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisesig usw., schwer in Ligroin. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt die Substanz mit hellgelber Farbe auf; Alkalien, auch Soda und Bicarbonat, lösen sie mit intensiv gelber Färbung.

Die übrigen Produkte der Reaktion wurden nicht untersucht.

Behufs Verseifung wurde 1 g der Verbindung C₁₆H₁₄O₇ in 100 ccm ganz verdünnter Kalilauge (0.4-prozentig) gelöst und 1 1/2 Stdn. gekocht, wobei die Farbe der Lösung von Orange gelb in Hellgelb übergeht. Man kocht dann mit Blutkohle auf und fällt die filtrierte heiße Lösung mit Salzsäure. Die fast weiße, krystallinische Säure wird nach dem Auswaschen und Trocknen aus sehr wenig Eisesig umkrystallisiert, wobei sie in glänzenden, fast farblosen Nadeln erhalten wird, die zur Analyse bei 105° getrocknet werden. Es ist nicht not-

wendig, zur Darstellung dieser Säure absolut reine, d. h. aus Alkohol fraktioniert krystallisierte (s. oben) Substanz anzuwenden, sondern man kann die ganze Menge des Kondensationsproduktes aus Resaceto-phenoncarbonsäureester und Äthoxymethylenacetessigester nehmen, nachdem es aus Alkohol, ohne zu fraktionieren, umkrystallisiert ist, und erhält dabei eine weit bessere Ausbeute. Es geht hieraus hervor, daß die bei obiger Reinigung in der Mutterlauge beseitigten Produkte noch ziemlich viel der Verbindung $C_{16}H_{14}O_7$ enthalten.

0.1737 g Sbst.: 0.3737 g CO_2 , 0.0751 g H_2O (aus reinem $C_{16}H_{14}O_7$). — 0.1659 g Sbst. (aus weniger gereinigtem $C_{16}H_{14}O_7$): 0.3529 g CO_2 , 0.0673 g H_2O .

$C_{16}H_{14}O_7$. Ber. C 57.92, H 3.48.

Gef. » 58.69, 58.02, » 4.84, 4.54.

Schmp. 201—203° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, Benzol, Chloroform, Ligroin, Äther, leicht in Alkohol, Aceton, Eisessig. Löst sich leicht in Alkali, auch Bicarbonat, mit gelblicher Farbe. Bildet verschiedene charakteristische Salze, welche durch Versetzen der Lösung des Ammoniumsalzes mit Metallsalzlösungen erhalten werden. So scheidet sich das Kupfersalz auch aus sehr verdünnten Lösungen als grünlich krystallinischer Niederschlag aus, Calcium-, Barium- und Cadmiumsalze bilden schwach gelbe Nadelchen, Bleisalz gelb krystallinisch, Silbersalz schwach gelblich.

Bariumsalz. 1 g der Säure wird in das Ammoniumsalz übergeführt und die auf ca. 300 cem verdünnte Lösung mit einer Lösung von 1.5 g Chlorbarium heiß versetzt. Nachdem man zweckmäßig eine Spur schon vorhandenen Salzes eingimpft hat, krystallisiert das Salz in einigen Stunden vollständig aus. Hellgelbe spießförmige Nadeln.

0.1578 g Sbst.: 0.0526 g $BaSO_4$.

$(C_{14}H_9O_7)_2Ba$. Ber. Ba 19.16. Gef. Ba 19.60.

Kupfersalz. Man fällt die stark verdünnte (1 g Säure zu 1000 cem) siedende Lösung des Ammoniumsalzes mit einer siedenden Lösung von Kupfervitriol (5 g auf 1 g Säure). Ein Teil des Kupfersalzes scheidet sich gleich als unschöner, schmutzig grüngelber Niederschlag aus, den man schnell abfiltriert. Nun nimmt man von dem heißen Filtrat einige Kubikzentimeter ab, bringt durch Abkühlen das darin enthaltene Kupfersalz zur Ausscheidung und impft damit die Hauptlösung, aus der sich nun das Salz allmählich als schön grüner, feinkrystallinischer Niederschlag ausscheidet.

0.1300 g Sbst.: 0.0162 g Cu.

$(C_{14}H_9O_7)_2Cu$. Ber. Cu 9.89. Gef. Cu 9.95.

Das Kupfersalz eignet sich gut zur Reinigung der Säure, zu welchem Zweck man das noch feuchte Salz durch Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure zersetzt. Die Säure bildet einen rein weißen, krystallinischen Niederschlag, den man gut auswäscht und trocknet. Schmp. wie früher 201° unter Zersetzung.

0.1643 g Sbst.: 0.3491 g CO₂, 0.0688 g H₂O.

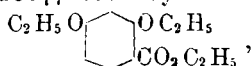
C₁₄H₁₀O₇. Ber. C 57.92, H 3.48.

Gef. » 57.96. » 4.69.

Die früher zu hoch gefundene Kohlenstoffzahl stimmt jetzt befriedigend zur oben aufgestellten Formel C₁₄H₁₀O₇. Nicht so die Zahl für den Wasserstoff, welche noch beträchtlich zu hoch ist. Deshalb kann, wie auch in der Einleitung schon hervorgehoben ist, die Formel C₁₄H₁₀O₇ noch nicht als endgültig festgestellt gelten¹⁾.

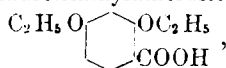
Neue Synthese des 1.2.4.5-Resacetophenon-carbonsäure-triäthylätheresters.

Zur Darstellung des β -Resorcylsäure-triäthylätheresters,



wird ein inniges Gemisch von 20 g scharf getrockneter β -Resorcylsäure und 100 g Silberoxyd mit 100 ccm absolutem Äther zu einem Brei angerührt und mit 100 ccm Jodäthyl versetzt. Der Brei befindet sich in einem geräumigen Kolben mit gut wirkendem Kühler; das Jodäthyl wird durch den Kühler eingegossen. Es tritt bald eine heftige Reaktion ein, so daß man zweckmäßig Kühlwasser bereit hält. Ohne Anwesenheit von Äther würde die Einwirkung zu heftig sein. Zur Vervollständigung der Reaktion kocht man noch ca. 1/2 Stunde auf dem Wasserbad, verdünnt noch mit etwas Äther, saugt dann die Lösung von dem aus Jodsilber und überschüssigem Silberoxyd bestehenden Brei ab und wäscht gründlich mit Äther nach. Die ätherische Lösung wird nun einige Male mit 3-prozentiger Natronlauge geschüttelt, welche übrigens nur Spuren aufnimmt, dann über entwässertem Natriumsulfat getrocknet, und der Äther mit dem nicht verbrauchten Jodäthyl vollständig abdestilliert. Der zurückbleibende Resorcylsäuretriäthylätherester stellt ein schwach bräunliches Öl dar. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Um den β -Resorcylsäuretriäthylätherester zum Diäthyläther,

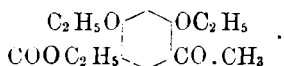


zu verseifen, löst man das aus 20 g Resorcylsäure erhaltene Öl in 140 ccm Alkohol, fügt 60 ccm 50-prozentige Kalilauge hinzu und kocht 1/2 Stunde unter Rückfluß. Die braune Lösung wird in 80 ccm

¹⁾ Für die Analysen der Verbindung C₁₄H₁₀O₇ war ein neuerdings im Handel befindliches rötliches Kupferoxyd benutzt worden, von dem sich nachträglich herausgestellt hat, daß es auffallend hygroskopisch ist. Hierauf sind wohl die zu hohen Wasserstoffzahlen zurückzuführen. Selbstverständlich soll die Analyse baldmöglichst wiederholt werden.

Wasser gegossen, wobei nur eine ganz geringe Trübung entsteht, die man durch Ausäthern beseitigt. Den gelösten Äther vertreibt man durch Erwärmen auf dem Wasserbad und fällt dann die abgekühlte Lösung mit Salzsäure, filtriert die ausgeschiedene Substanz ab, wäscht und trocknet. Es werden ca. 25 g β -Resorcylsäurediäthyläther erhalten, der etwas gelblich gefärbt ist und bei 80–90° statt bei 99° schmilzt, aber zur weiteren Verarbeitung direkt verwendet werden kann.

1.2.4.5-Resacetophenoncarbonsäure-triäthylätherester,



Als Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser Verbindung dient das Gemenge von Resacetophenoncarbonsäuremono- und -diäthyläther, welches man, wie früher¹⁾ beschrieben, bei der Behandlung des β -Resorcylsäurediäthyläthers mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid erhält.

Auf ein in einem Kolben mit gut wirkendem Rückflußkühler befindliches inniges Gemisch von 20 g obigen Äthergemenges mit 45 g Silberoxyd gießt man (durch den Kühler) 55 ccm Jodäthyl. Die Reaktion tritt sehr schnell ein; man kühlt, wenn nötig, etwas mit Wasser. Zur Vervollständigung kocht man noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad, verdünnt dann mit etwas Äther, saugt ab und wäscht den Jodsilber-Silberoxyd-Brei gründlich mit Äther aus. Die Lösung wird mit 30-prozentiger Natronlauge einige Male ausgeschüttelt und über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Dann werden Äther und Jodäthyl vollständig abdestilliert. Der erst flüssige Rückstand erstarrt schnell zu einem harten, fast farblosen Krystallkuchen, den man zur weiteren Reinigung aus wenig (ca. 100–120 ccm) hochsiedendem Ligroin umkrystallisiert, schließlich mit niedrigsiedendem Ligroin auswäscht und bei 60° trocknet. So werden ca. 22 g feiner weißer Nadelchen vom Schmp. 95–97° erhalten; die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht, in Ligroin etwas schwerer und in Wasser nicht löslich sind.

0.1713 g Sbst.: 0.4017 g CO₂, 0.1123 g H₂O.

C₁₅H₂₀O₅. Ber. C 64.25, H 7.20.

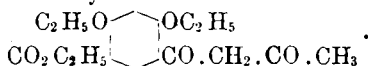
Gef. » 63.97, » 7.34.

In verdünntem Alkali ist die Verbindung ganz unlöslich, wird auch beim Kochen damit nur sehr langsam verseift. Beim Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure gibt sie unter Abspaltung sämtlicher Äthylgruppen Resacetophenoncarbonsäure.

¹⁾ Diese Berichte **41**, 1613 [1908].

Kondensation von 1.2.4.5-Resacetophenon-carbonsäure triäthylätherester mit Essigsäureäthylester.

2.4-Diäthoxy-benzoylacetone-5-carbonsäureäthylester,



Der zu dieser Reaktion nötige Essigester wird gereinigt, indem man ihn einige Male mit Sodalösung, darauf mit Chlorcalciumlösung (1:1) schüttelt, dann über Chlorcalcium destilliert und schließlich noch 24 Stunden über reichlichem Chlorcalcium stehen läßt.

Zu einer Lösung von 3 g (1 Mol.) Resacetophenoncarbonsäuretriäthylätherester in ca. 10 ccm (Überschuß) Essigäther fügt man 0.9 g (4 Atome) Natrium. Letzteres wendet man entweder in Drahtform an oder schneidet es unter Ligroin in möglichst feine Stückchen. In der Kälte findet fast keine Einwirkung statt, beim Erwärmen im Wasserbad auf 60—70° beginnt die Reaktion schnell und wird bald sehr heftig. Nach 2—2½ Stunden ist alles Natrium verbraucht, und man gießt das rotbraune, gelatinöse Natriumsalz in verdünnte Essigsäure (10 ccm 50-prozentige Essigsäure und 150 ccm Wasser). Der ausgeschiedene gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Porzellan abgepreßt. Er ist, offenbar von anhaftendem Acetessigester, etwas klebrig und wird gereinigt, indem man ihn aus ca. 15 ccm Alkohol umkrystallisiert. So erhält man ca. 2 g feine grüngelbe Blättchen vom Schmp. 138—140°, die man zur Analyse nochmals aus Alkohol oder hochsiedendem Ligroin umlösen kann. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, etwas schwerer in Äther und Ligroin. Als β -Diketon ist sie in Alkali, auch Soda, leicht löslich, verändert sich aber schnell hierbei und läßt sich nicht unzersetzt wiedergewinnen.

0.1767 g Sbst.: 0.4063 g CO₂, 0.1051 g H₂O. — 0.1779 g Sbst.: 0.4186 g CO₂, 0.1166 g H₂O. — 0.1770 g Sbst.: 0.4188 g CO₂, 0.1203 g H₂O.

C₁₇H₂₂O₆. Ber. C 63.32,

H 6.88.

Gef. » 62.72, 64.18, 64.54, » 6.66, 7.34, 7.61.

Obwohl die Analysenzahlen, wohl infolge einer schwer zu beseitigenden Verunreinigung, nicht ganz scharf sind, kann an der Konstitution der Verbindung nicht gezweifelt werden. Daß übrigens die für gewöhnlich gelbe Farbe der Verbindung nicht eigentümlich ist, zeigt folgender Versuch: Die Substanz wird von kalter konzentrierter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe und hübscher grüner Fluoreszenz aufgenommen. Wenn man die Lösung nach 24 Stunden in Eiswasser gießt und den Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert, so erhält man jetzt farblose Blättchen. Im übrigen ist die Substanz

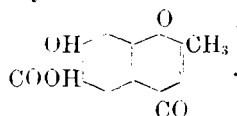
unverändert, zeigt noch den Schmp. 138—140°, dieselbe Zusammensetzung und die gleichen Eigenschaften.

0.1789 g Subst.: 0.4194 g CO₂, 0.1273 g H₂O. — 0.1573 g Subst.: 0.3272 g AgJ.

C₁₇H₂₂O₆. Ber. C 63.32, H 6.88, 3 C₂H₅ 27.0.

Gef. » 63.95, » 7.96, » 25.7.

β-Oxy-β-methyl-chromon-2-carbonsäure,



1 g Diäthoxybenzoylacetonecarbonsäureester wird mit 30 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.96) ca. ¼ Stunde unter Rückfluß gekocht. Darauf wird die Lösung in 150 ccm Wasser, dem man etwas wäßrige schweflige Säure zur Beseitigung von Jod zugefügt hat, eingegossen. Der gelbrote Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen und noch naß mit 2 g Natriumbicarbonat in etwa 150 ccm Wasser gelöst. Die infolge einer kleinen Menge gleichzeitig gebildeten Farbstoffs intensiv rote Lösung wird durch Kochen mit Blutkohle entfärbt, filtriert und heiß mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Dadurch scheiden sich lange, farblose, seidenglänzende Nadeln aus, welche abfiltriert, gewaschen und getrocknet werden. Ausbeute 0.3—0.4 g.

0.1614 g Subst.: 0.3566 g CO₂, 0.0641 g H₂O.

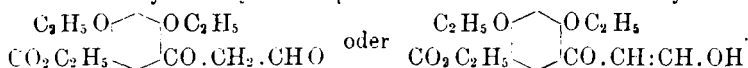
C₁₁H₈O₅. Ber. C 59.99, H 3.67.

Gef. » 60.27, » 4.45.

Die Säure schmilzt bei 301° unter Zersetzung. Sie ist sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Eisessig. Ihre Lösungen in Alkali oder Soda fluorescieren schön blaugrün, die in Bicarbonat fast gar nicht; die Fluoreszenz ist also vorzugsweise dem basischen Salz eigen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure fluoresciert hellgrün. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rotbraun gefärbt (Salicylsäure-Reaktion).

Kondensation von 1.2.4.5-Resacetophenon-carbonsäure-triäthylätherester mit Ameisensäureäthylester.

2.4-Diäthoxy-formylacetophenon-5-carbonsäureäthylester,



Zu einer Lösung von 5 g (1 Mol.) Resacetophenoncarbonsäure-triäthylätherester in 15 ccm Ameisensäureäthylester¹⁾ setzt man unter Kühlung mit Wasser 1.2 g (3 Atome) fein granuliertes oder draht-

¹⁾ Ebenso gereinigt wie oben beim Essigäther beschrieben.

förmiges Natrium. Nachdem man das Kühlwasser entfernt und einen Rückflußkühler aufgesetzt hat, tritt nach 1—2 Minuten die Reaktion unter heftiger Wasserstoffentwicklung und Erwärmen von selbst ein. Zur Beendigung der Einwirkung erwärmt man schwach und fügt zum Schluß noch wenig Ameisensäureester zu, bis alles Natrium verbraucht ist, was nach ca. 1 Stunde der Fall zu sein pflegt. Darauf gießt man die braune, gelatinöse Masse in verdünnte Essigsäure (20 ccm 50-prozentige Essigsäure und 250 ccm Wasser), saugt den gelben, krystallinischen Niederschlag ab und trägt ihn nach dem Auswaschen in verdünnte Sodalösung ein (25 ccm kalt gesättigte Sodalösung und 200 ccm Wasser). Das Kondensationsprodukt geht, da es ein β -Diketon ist, in Lösung, während etwa unverändertes Ausgangsmaterial, sowie sodaunlösliche Verunreinigungen zurückbleiben und abfiltriert werden. Das Filtrat wird am besten in verdünnte Essigsäure eingegossen, wobei sich das Kondensationsprodukt als schwach gelbliche, krystallinische Substanz ausscheidet. Diese wird abgesaugt, ausgewaschen, erst auf Porzellan, dann bei 70—80° getrocknet und ist für alle weiteren Zwecke genügend rein. Zur Analyse wurde eine Probe aus sehr viel niedrig siedendem Ligroin unter Zusatz von Blutkohle umkrystallisiert. Die stark eingeeengte Lösung scheidet die Verbindung in farblosen, glänzenden Nadeln aus.

0.1626 g Subst.: 0.3716 g CO₂, 0.0973 g H₂O.

C₁₆H₂₀O₆. Ber. C 62.31, H 6.54.

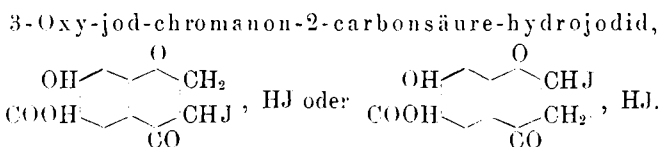
Geft. » 62.34, » 6.70.

Die Verbindung schmilzt bei 116—117°. Sie ist unlöslich in Wasser, spielend löslich in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin. Leicht löslich in Soda und Alkali; während sie aber aus Soda auch nach tagelangem Stehen durch Säure unverändert fällbar ist, zeigt die aus der kalten, ätzalkalischen Lösung nach einiger Zeit wieder ausgeschiedene Substanz andere Eigenschaften. Die Verbindung wird also durch Alkali entweder verseift oder als β -Diketon gespalten. Von konzentrierter Schwefelsäure wird die Verbindung mit orangegelber Farbe aufgenommen. Schmilzt man Diäthoxyformylacetophenoncarbonsäureester mit seinem halben Gewicht Acetessigester im Wasserbade zusammen und leitet in den abgekühlten Brei einige Blasen Salzsäuregas, so entsteht eine prachtvolle, rote Färbung, die leicht in braun übergeht, aber zu einer krystallisierten Verbindung führt. Letztere soll demnächst weiter untersucht werden.

Einwirkung von Jodwasserstoff auf 2,4-Diäthoxyformylacetophenon-5-carbonsäureäthylester.

Wenn man Diäthoxyformylacetophenoncarbonsäureester mit starker Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.7 oder 1.96) behandelt, so tritt offen-

bar weitgehende Zersetzung ein, und es läßt sich kein brauchbares Produkt fassen. Daher wurde eine Lösung von Jodwasserstoffgas in Eisessig benutzt. Zur Bereitung derselben läßt man eine Lösung von 2 Teilen Jod in 1 Teil Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.7) auf roten Phosphor tropfen und leitet das Gas, nachdem es eine Röhre mit Phosphorpentoxyd passiert hat, in eine gewogene Menge Eisessig. Die Gewichtszunahme ergibt unmittelbar die Konzentration, welche bei annähernder Sättigung ca. 50% beträgt. Durch Verdünnen mit Eisessig läßt sich jede Konzentration herstellen.



2 g Diäthoxyformylacetophenoncarbonsäureester werden mit 30 ccm Eisessig-Jodwasserstoff von 45—50% Jodwasserstoffgehalt im zugeschmolzenen Rohr ungefähr 1 Stunde auf 70—75° in einem Wasserbad erhitzt. Zunächst entsteht eine dunkelrote Lösung, welche aber bald derbe, glänzende Nadeln ausscheidet, die sich schnell vermehren. Nach dem Erkalten saugt man dieselben ab, wäscht sie erst mit Eisessig, dann mit 50-prozentiger Essigsäure und schließlich mit Wasser. Sie werden zur Analyse erst im Vakuum, später bei 80—90° getrocknet. Da die Verbindung sich nicht umkrystallisieren läßt, so geht man zur Analyse von reinen Ausgangsmaterialien aus.

0.1710 g Sbst.: 0.1661 g CO₂, 0.0362 g H₂O. — 0.1698 g Sbst.: 0.1720 g AgJ.

C₁₀H₆O₃J₂. Ber. C 25.99, H 1.75, J 54.94.

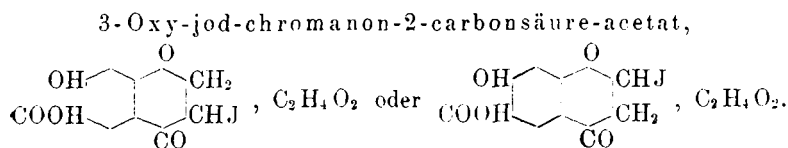
Gef. » 26.50, » 2.37, » 54.73.

Die Verbindung bildet schwach gelbliche, glänzende Nadeln, welche bei 217° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in organischen Lösungsmitteln, etwas leichter in Äther. In Alkali löst sie sich mit intensiv orangegelber Farbe, etwas weniger intensiv in Soda. nur schwach gelblich in Bicarbonat. Sie ist aber nicht unzersetzt aus den alkalischen Lösungen fällbar, sondern spaltet dabei, wie weiter unten gezeigt wird, das gesamte Jod als Jodwasserstoff ab.

Daß das eine Molekül Jodwasserstoff — vielleicht befindet es sich am Pyronsauerstoff — lockerer gebunden ist, läßt sich durch folgenden Versuch beweisen: Wenn man die alkoholische Lösung der Verbindung mit alkoholischer Silbernitratlösung behandelt, so scheidet sich, langsam in der Kälte, schnell beim Kochen, die bekannte Doppelver-

bindung $\text{AgJ} \cdot \text{AgNO}_3$ aus, und zwar entspricht die entstehende Menge derselben gerade der Abspaltung von 1 Mol. Jodwasserstoff. Die aus dem alkoholischen Filtrat durch Wasser ausgefällte Substanz ist auch noch stark jodhaltig.

Am leichtesten gelingt die Abspaltung des einen Mol. Jodwasserstoff mit konzentrierter Schwefelsäure.



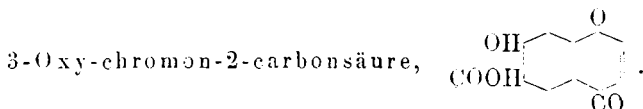
1 g Oxyjodechromanoncarbonsäurehydrojodid wird mit ca. 12 ccm konzentrierter Schwefelsäure ungefähr 6 Minuten im Wasserbade auf $70-75^\circ$ erhitzt. Der abgespaltene Jodwasserstoff wird durch die Schwefelsäure natürlich zersetzt, was an der reichlichen Jodausscheidung erkennbar ist. Man gießt auf ca. 100 g Eis und fügt etwas wäßrige, schweflige Säure zu, um das Jod zu reduzieren. Der fast farblose Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen, auf Ton abgesaugt und aus 6—7 ccm Eisessig umkrystallisiert. So resultieren hübsche, derbe, gelbliche Nadelchen, die man mit Ligroin wäscht und im Vakuum über Kali trocknet.

0.1707 g Stbst.: 0.2291 g CO_2 , 0.0451 g H_2O . — 0.1509 g Stbst.: 0.0909 g AgJ.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_5\text{J} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Ber. C 36.56, H 2.82, J 32.20.
Gef. » 36.61, » 2.96, » 32.55.

Die Verbindung färbt sich von 200° ab dunkel und zersetzt sich bei $270-280^\circ$ völlig. Das Verhalten gegen Alkalien ist ebenso wie das der vorigen Verbindung. Die Essigsäure dürfte, ebenso wie bei der vorigen Verbindung der Jodwasserstoff, zur Konstitution gehören, da sie durch Erhitzen der Substanz nicht einfach auszutreiben ist, wie es bei Krystall-Essigsäure der Fall sein müßte. Bei $120-130^\circ$ verliert die Substanz ziemlich schnell ca. 10%, um dann nur äußerst langsam weiter abzunehmen; steigert man die Temperatur bis 145° , so findet zwar weitere Abnahme statt, aber die Substanz zeigt ziemlich starke Zersetzung. Schließlich ergab eine Jodbestimmung, welche nach Abnahme von 15—16% — 15.2% würde 1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ entsprechen — ausgeführt wurde, nur einen Jodgehalt von 34.9%, während sich für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_5\text{J}$ 37.97% Jod berechnen.

Vielleicht würde sich bei Wahl eines anderen Lösungsmittels für Eisessig die Oxyjodechromanoncarbonsäure selbst isolieren lassen. Die Versuche werden nach dieser Richtung fortgesetzt.



1 g Oxyjodchromanoncarbonsäurehydrojodid wird in 25 ccm 2-prozentiger Kalilauge gelöst und die Lösung ca. 24 Stunden sich selbst überlassen. Die erst orangegelbe Farbe der Lösung geht schnell in Hellgelb über. Man setzt reichlich Essigsäure zu, wodurch zunächst etwas amorphe Verunreinigung ausfällt, welche abfiltriert wird. Die Oxychromoncarbonsäure scheidet sich, obwohl sie sehr schwer in Wasser löslich ist, nicht gleich aus, sondern beginnt erst nach mehreren Stunden allmählich als fast weißes, krystallinisches Pulver auszufallen. Dasselbe wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

Zur Analyse wird es, da es sich schwierig direkt umkrystallisieren läßt, über das Kaliumsalz gereinigt. Die heiße Lösung von 0.5 g in 30 ccm absolutem Alkohol wird mit einer Lösung von 0.1 g Kalium in 10 ccm absolutem Alkohol versetzt, wodurch das in Alkohol schwer lösliche Kaliumsalz in winzigen gelben Kryställchen ausfällt. Diese saugt man ab, wäscht sie mit Alkohol, löst sie noch feucht in wenig heißem Wasser und füllt die heiße Lösung mit etwas verdünnter Salzsäure. Die als rein weiße, krystallinische Substanz ausfallende Säure wird abfiltriert, gut gewaschen und getrocknet.

0.1597 g Subst.: 0.3404 g CO₂, 0.0482 g H₂O.

C₁₀H₆O₅. Ber. C 58.24. H 2.94.

Gef. » 58.14. » 3.38.

Die Säure schmilzt bei 297° unter Zersetzung. Sie ist in Alkohol und Eisessig ziemlich leicht, in Wasser, Benzol, Ligroin schwer löslich. In Alkali und Soda löst sie sich mit gelber Farbe und schwacher, grünlicher Fluoresceuz, in Bicarbonat farblos ohne Fluoresceuz. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie mit gelber Farbe ohne merkliche Fluoresceuz aufgenommen. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid rot gefärbt (Salicylsäure-Reaktion).

Farbstoff aus 2,4-Diäthoxy-formylacetophenon-5-carbonsäureäthylester.

1 g Diäthoxyformylacetophenoncarbonsäureester wird mit 10 ccm Eisessig-Jodwasserstoff von 20% Jodwasserstoffgehalt im zugeschmolzenen Rohr 5 Stunden im Glycerinbad auf 120–125° erhitzt. Dabei findet keine Ausscheidung statt. Die erkaltete, tief dunkle Lösung wird filtriert und in ca. 150 ccm Wasser, dem etwas schweflige Säure zugesetzt ist, eingegossen. Der Farbstoff scheidet sich in schönen, orangeroten, krystallinischen Flocken ab, welche man abfiltriert und mit warmem Wasser vollständig auswäscht. Die Substanz wird im

Vakuum, dann bei 80—90° getrocknet und ist ohne weiteres analysenrein. Man kann sie auch aus verdünnter Essigsäure durch Verdunsten über Natronkalk umkrystallisieren, erzielt dadurch aber keine größere Reinheit.

0.1571 g Sbst.: 0.3599 g CO₂, 0.0667 g H₂O. — 0.2138 g Sbst.: 0.4925 g CO₂, 0.0843 g H₂O.

Gef. C 62.44, 62.82, H 4.74, 4.46.

Der Farbstoff ist jodfrei; Alkoxygruppen enthält er nicht mehr, wie der negative Verlauf der Zeiselschen Bestimmung zeigte. Seine Säurenatur kommt durch seine Löslichkeit in verdünnten wäßrigen Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak zum Ausdruck. Die alkalische Lösungsfarbe ist schön kirschrot, geht aber bald in blutrot und braunorange über; die letztere Färbung bleibt dann selbst gegen kochendes Alkali beständig. Der ursprüngliche, wie der durch Alkali umgewandelte Farbstoff färben die gewöhnlichen Beizen an, die Tonerdebeize, allerdings nicht besonders tief, orange. Hieraus muß man folgern, daß der Salicylsäurerest in dem Farbstoff noch vorhanden ist. Die Fluoreszenz des Farbstoffs in konzentrierter Schwefelsäure deutet darauf hin, daß auch die Chromongruppe erhalten ist. Die Analysen stimmen auf eine hier sehr wohl mögliche Formel C₂₀H₁₄O₈. Doch empfiehlt es sich, die Aufstellung einer definitiven Formel der weiteren Untersuchung vorzubehalten.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

214. C. Liebermann und H. Truchsäss: Notizen zur Glauko- und Xanthophansäure.

[6. Abhandlung.]

(Eingegangen am 2. April 1909.)

1. Die Salze der Äthylglaukophansäure¹⁾.

Aus den zu hohen Ausbeuten an »Umwandlungsprodukt«, welche uns die Glaukophansäuren geliefert hatten, hatten wir bereits früher²⁾ gefolgert, daß die der Äthylglaukophansäure von Claisen³⁾ zuerteilte Formel C₂₇H₂₆O₁₂ nicht ganz richtig sein dürfte. In Ermangelung anderer Wege hofften wir diese Frage analytisch entscheiden zu können, zumal nachdem nähere Nachforschungen ergeben hatten, daß

¹⁾ Im Folgenden ist, wo nichts anderes bemerkt, unter Glaukophansäure immer Äthylglaukophansäure zu verstehen.

²⁾ Diese Berichte **40**, 3585 [1907]. ³⁾ Ann. d. Chem. **297**, 45 [1897].