

gegeben, erhalten und zeigt auch dieselben Eigenschaften wie dieser. Er liefert bei der Oxydation auch nur Monochinon.

18.41 mg Sbst.: 63.91 mg CO₂, 8.57 mg H₂O.

C₂₂H₁₄ (278.11). Ber. C 94.93, H 5.07. Gef. C 94.68, H 5.21.

25.23 mg Sbst. in 15 g Anthracen: Δ = 0.066, entspr. Mol.-Gew. 297. — 25.97 mg Sbst. in 15 g Anthracen: Δ = 0.073, entspr. Mol.-Gew. 276.

Gef. Mol.-Gew. im Mittel = 286, ber. für C₂₂H₁₄ 278.

Der rote Kohlenwasserstoff von linearem Bau

ist stets Begleiter des rohen Gemisches von *lin.*-Naphtho-anthracen und seiner Dihydroverbindung. Bei der Reinigung dieser durch Krystallisation aus Xylol zersetzt er sich. Er wird am besten in der Weise gewonnenen, daß man das Rohprodukt der fraktionierten Sublimation im CO₂-Strom unterwirft. Er ist schwerer flüchtig als die nicht gefärbten Kohlenwasserstoffe und kann durch wiederholte Sublimation ganz rein erhalten werden. Er bildet schöne, rote Nadeln, die bei 270° schmelzen. Sie fluorescieren im Lichte der Analysen-Quarzlampe rot, die benzolische und die Eisessig-Lösung blau. Beim Versuch, ihn aus Xylol zu krystallisieren, verwandelt er sich in *lin.*-Dihydro-naphtho-anthracen. Schmp. 270°.

22.28 mg Sbst.: 76.96 mg CO₂, 11.39 mg H₂O.

C₂₂H₁₆ (280.13). Ber. C 94.24, H 5.76. Gef. C 94.21, H 5.72.

478. J. van Alphen: Über Anisil-ketazin (Bemerkungen zu Neach Schapiro: Einwirkung von Hydrazin-Hydrochlorid auf aromatische Ketone¹).

[Aus d. Organ. Laborat. d. Reichs-Universität zu Leiden.]

(Eingegangen am 31. Oktober 1929.)

Die in der Überschrift genannte Arbeit von Hrn. Schapiro nötigt mich zu einigen Bemerkungen. In seiner Arbeit beschreibt der Verfasser²) die Einwirkung von Hydrazin-Hydrochlorid auf einige Ketone und Diketone, bei welcher Ketazine entstehen; so liefert z. B. Benzil das Benzil-ketazin. Aus Anisil entstand ein kanariengelbes Pulver, das aus Aceton in schönen hellgelben Nadeln vom Schmp. 163—164° krystallisierte und nach einer doppelten C-, H- und N-Bestimmung nicht Anisil-ketazin, sondern Anisil-hydrazon war.

Einige Tage bevor das diesbezügliche Heft der „Berichte“ in Holland eintraf, hatte ich eine Arbeit: Anisil (II.) an das Recueil geschickt³). In dieser beschreibe ich u. a. die Reaktion zwischen Anisil und Hydrazin-Sulfat, bei welcher ein hellgelber Körper vom Schmp. 165° entstand, der nach der Analyse Anisil-ketazin war.

Um diese Unstimmigkeit zu beheben, habe ich die Versuche Schapiros genau wiederholt. Nur wurde der Niederschlag, der bei 1-stdg. Kochen von 2.5 g Anisil, gelöst in 30 ccm Alkohol, mit 0.6 g Hydrazin-Hydrochlorid entstand, mit Wasser behandelt, um mitausgefallenes Hydrazin-Hydrochlorid zu entfernen. Auch erschien mir das Umkrystallisieren eines

¹) B. 62, 2133 [1928].

²) In Gemeinschaft mit cand. chem. Brachmann.

³) Diese Arbeit ist inzwischen erschienen: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48, 1199 [1929].

Hydrazons aus Aceton nicht ratsam. Aus Alkohol erhielt ich ein hellgelbes Krystallpulver vom Schmp. 164°.

0.1744 g Sbst.: 8.1 ccm N (14.5°, 758 mm).

$C_{32}H_{28}O_6N_2$. Ber. N 5.23. Gef. N 5.34.

Der Misch-Schmp. mit Anisil-ketazin (aus Anisil und Hydrazin-Sulfat) war ebenfalls 164°.

Das vermeintliche Anisil-hydrazon von Schapiro ist also Anisil-ketazin. Dies war auch schon aus der Farbe zu ersehen; denn Hydrazone, wie Benzal-hydrazon⁴⁾, sind weiß, Ketazine, wie Benzil-ketazin, Benzalazin, Anisilazin, sind gelb.

Weiter sagt Schapiro, daß Anisil und Hydrazin-Hydrat in Alkohol sich nicht kondensieren, und verweist dabei auf seine Inaug.-Dissertat., Berlin 1924, die aber hier in Leiden nicht aufzutreiben war. Auch dies ist nicht richtig, denn hierbei entsteht Anilisil-hydrazon, ein weißer Körper vom Schmp. 143° unt. Zers. (Beschreibung folgt im Recueil).

Schließlich möchte ich noch darauf verweisen, daß schon im Jahre 1922 W. J. Bruining⁵⁾ im hiesigen Institut den großen Einfluß der H-Ionen auf die Ketazin-, Phenyl-hydrazon- und Semicarbazone-Bildung nachgewiesen hat.

479. Sankichi Takei und Matao Koide: Über Rotenon, den wirksamen Bestandteil der Derriswurzel, III.: Über die Tubasäure.

[Aus d. Agrikulturchem. Institut d. Universität Kyoto.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1929.)

Aus Rotenon entsteht nach früheren Beobachtungen von Takei¹⁾ durch Verseifen mit alkohol. Kali eine Oxy-carbonsäure, die eine Doppelbindung in der Seitenkette besitzt. Die Säure nannten Kariyone, Kimura und Kondo²⁾ Tubasäure und gaben ihr die Formel $C_{12}H_{12}O_4$. Neuerdings haben Kariyone, Kondo und Makabe³⁾ auf Grund ihrer Untersuchungen die Tubasäure schematisch in nachstehender Weise ausgedrückt: $C_9H_7(CH_2)(COOH)(OH).O-$.

Wir haben das Thalliumsalz und den Methylester der Säure dargestellt und konnten hierdurch die Formel $C_{12}H_{12}O_4$ bestätigen. Die Tubasäure liefert bei der Hydrierung die Hydro-tubasäure, $C_{12}H_{14}O_4$, und wandelt sich bei der Kalischmelze in die isomere Rotensäure um. Die Hydro-tubasäure zeigt in der Kalischmelze keine entsprechende Veränderung. Die Tubasäure, sowie die Hydro-tubasäure, drehen das polarisierte Licht, und zwar ist $[\alpha]_D^{18} = -76.0^\circ$ bzw. $[\alpha]_D^{20} = -82.2^\circ$ in Chloroform; die Rotensäure ist inaktiv.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht aus Tubasäure Essigsäure, aus Hydro-tubasäure aber, wie aus Rotensäure, die Iso-buttersäure; die beiden Säuren liefern beim Erhitzen durch Decarboxy-

¹⁾ Auch Anisil-hydrazon, s. w.

²⁾ Dissertat., Leiden 1922. Recueil Trav. chim. Pays-Bas **41**, 685 [1922].

¹⁾ Journ. Chem. Soc. Japan **44**, 841 [1923]; Biochem. Ztschr. **157**, 1 [1925].

²⁾ Journ. Pharmac. Soc. Japan **514**, 1094 [1924], **518**, 377 [1925].

³⁾ Journ. Pharmac. Soc. Japan **557**, 674 [1928].