

Ist nun die Parallele der beiden inactiven Phenylglycerinsäuren mit den beiden Weinsäuren zutreffend, d. h. entspricht die Phenylglycerinsäure vom Schmp. 121° der Traubensäure und jene vom Schmp. 141° der Mesoweinsäure, woran wir kaum mehr zweifeln dürfen, so muss die gewöhnliche Zimmtsäure maleïnoïde Configuration besitzen. Hiermit steht dann auch die Thatsache im besten Einklang, dass die specifische Drehung der Componenten des Allozimmtsäuredibromids eine viel grössere ist, als die der optisch isomeren Zimmtsäuredibromide, eine Thatsache, welche Liebermann¹⁾ mit Recht nicht erwarten konnte. Vielleicht gelingt es Liebermann auch noch, durch Ueberführung der Allozimmtsäure in Phenylglycerinsäure vom Schmp. 121° nach der Permanganatmethode die Analogie zu vervollständigen.

München, den 26. Juni 1897.

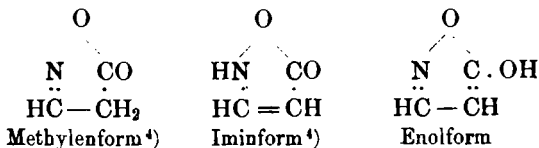
289. Paul Rabe: Beitrag zur Kenntniss der Isoxazolone.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 28. Juni.)

Die Isoxazolone zeigen in ihrer Constitution und in ihrem chemischen Verhalten²⁾ eine grosse Aehnlichkeit mit den Pyrazolonen. Bei dieser Aehnlichkeit ist es nach den Ergebnissen, die Knorr bei seinen Untersuchungen³⁾ über das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon gemacht hat, sehr wahrscheinlich, dass auch die Isoxazolone im Sinne der drei desmotropen Formen



zu reagiren vermögen.

¹⁾ Diese Berichte 27, 2041.

²⁾ Knorr, diese Berichte 22, 162; Claisen und Zedel, diese Berichte 24, 140; Hantzsch, diese Berichte 24, 497; Burns, Journ. f. prakt. Chem. 47, 121; Knorr und Reuter, diese Berichte 27, 1174; Schiff, diese Berichte 28, 2731; Knoevenagel und Renner, diese Berichte 28, 2995; Volhard, Ann. d. Chem. 296, 4; Uhlenhut, ebenda S. 33.

³⁾ Verhandlungen der Gesellsch. deutsch. Naturf. u. Aerzte 1893, 114 und diese Berichte 28, 706.

⁴⁾ Von der Methylenformel des Isoxazolons leiten die oben genannten Chemiker die erhaltenen Derivate ab mit Ausnahme von Uhlenhut, der den Isoxazolonen die Iminformel zuerteilt.

Das Studium der Tautomerieerscheinungen in der Isoxazolreihe habe ich in Angriff genommen. Da neuerdings auch von anderer Seite¹⁾ über die Isoxazolone gearbeitet wird, so erlaube ich mir in dieser vorläufigen Mittheilung über die bei der Benzoylirung des Phenylisoxazolons erhaltenen Resultate zu berichten.

Das Phenylisoxazon vom Schmp. 152¹ reagirt mit Benzoylchlorid und Natronlauge oder in benzolischer Lösung mit Benzoylchlorid und Pyridin²⁾ unter gleichzeitiger Bildung von zwei isomeren Benzoylderivaten, die ich vorläufig mit α und β bezeichne.

α -Benzoylphenylisoxazon (Schmp. 161⁰)

wird am besten gewonnen, wenn man das Phenylisoxazon nach der Methode von Schotten-Baumann benzoylirt. Das Gemenge der beiden entstehenden Isomeren zerlegt man zweckmässig in folgender Weise. Das gut ausgewaschene und getrocknete Reactionsproduct wird in etwas mehr, als der zureichenden Menge kochenden absoluten Alkoholes gelöst. Es krystallisirt meist reines α -Benzoylderivat aus. Durch fractionirtes Ausfällen mit Wasser lassen sich aus der Mutterlauge weitere Mengen von α isoliren. In den letzten Fällungen ist das leichter lösliche β -Benzoylphenylisoxazon enthalten. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol können beide Substanzen analysenrein gewonnen werden.

Die oben erwähnte zweite Methode der Benzoylirung mit Benzoylchlorid und Pyridin in benzolischer Lösung liefert nur sehr wenig α -Derivat. Als Hauptproduct entsteht die β -Verbindung.

Das α -Benzoylphenylisoxazon ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in absolutem Alkohol, löslich in Aether und Benzol. Es krystallisirt aus Alkohol in feinen, weissen Nadeln vom Schmp. 161⁰.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{11}NO_3$.

Procente: C 72.45, H 4.15, N 5.28.

Gef. » » 72.36, » 4.16, » 5.44.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefriermethode ergab $M = 246$ u. 253, ber. 265.

Das α -Benzoylphenylisoxazon löst sich weder in Säuren noch in Alkalien. Durch Kochen mit verdünntem Alkohol wird es langsam, durch Erhitzen mit alkoholischem Kali rasch und glatt verseift. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin in Eisessig auf das α -Benzoylderivat wird die Benzoylgruppe quantitativ abgespalten unter Bildung

¹⁾ Schiff und seine Schüler, diese Berichte 30, 1159 u. 1337; Claisen, Tagesordnung für die Sitzung der deutsch. chem. Ges. am 14. Juni.

²⁾ Vergl. Deninger, diese Berichte 28, 1322 und Claisen, Ann. d. Chem. 291, 107.

von symmetrischem Benzoylphenylhydrazin (Schmp. 168ⁿ) und Phenylisoxazon. Durch Jodmethyl konnte weder bei Zimmertemperatur, noch bei 100° eine Veränderung der α -Verbindung beobachtet werden.

β -Benzoylphenylisoxazon [Schmp. 115°]

wird am bequemsten nach folgender Methode erhalten. Zu einer benzolischen Auflösung von 1 Mol. Phenylisoxazon gibt man je 1 Mol. frisch destillirtes Benzoylchlorid und Pyridin. Als bald beginnt die Ausscheidung von salzsaurem Pyridin. Nach einigen Stunden wird abfiltrirt und das Filtrat vom Benzol befreit. Nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol ist das β -Benzoylphenylisoxazon völlig rein. In der Mutterlauge aber lässt sich durch fractionirtes Ausfällen mit Wasser in den letzten Fractionen leicht das hochschmelzende α -Isomere nachweisen.

Das β -Benzoylphenylisoxazon ist in den oben angeführten Lösungsmitteln erheblich leichter löslich, als das α -Isomere. In Wasser ist die β -Verbindung ebenfalls unlöslich. Aus absolutem Alkohol krystallisirt sie in weissen prismatischen Nadeln vom Schmp. 115°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{11}NO_3$.

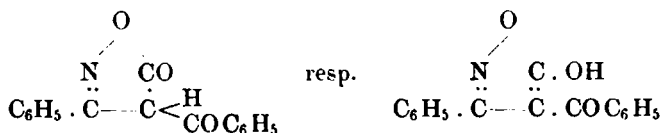
Procente: C 72.45, H 4.15, N 5.28.

Gef. » » 72.19, » 4.16, » 5.36.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefriermethode ergab $M = 242$ und 250 , ber. 265 .

Das β -Benzoylphenylisoxazon gleicht in seinem chemischen Verhalten vollkommen dem α -Isomeren. So erleidet es auch bei der Einwirkung von Jodmethyl weder bei Zimmertemperatur noch bei 100° eine Veränderung.

Was die Constitution der beiden Verbindungen anlangt, so kommt für dieselben wegen ihrer Unlöslichkeit in Alkali die Formel



nicht in Betracht. Es ist daher wohl sehr wahrscheinlich, dass die Isomeren als die Benzoylderivate der Imin- und Enol-Form



anzusprechen sind.

Vermuthlich dürfte das niedriger schmelzende Isomere (β) den Sauerstoffester darstellen. Ob diese Annahme richtig ist, hoffe ich durch weitere Versuche, mit denen ich zur Zeit beschäftigt bin, zu entscheiden.

Das Studium der Tautomerieerscheinungen in der Isoxazonreihe beabsichtige ich fortzusetzen. Besonders soll die Einwirkung von Halogenalkylen, Säurechloriden und -anhydriden, Chlorkohlensäureester und Phenylcyanat auf die Isoxazolone untersucht werden.

290. Hermann Kunz-Krause: Ueber die sogen. Kaffeegerbsäure (Glycosylkaffeensäure) und deren successiven Abbau zu Kaffeensäure, Vinylbrenzcatechin und Brenzcatechin.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Die im Jahre 1867 von Hlasiwetz¹⁾ ausgeführte Spaltung der sogen. Kaffeegerbsäure hatte neben einem unkrystallisirbaren Zucker als zweites Spaltungsproduct die bis dahin noch unbekannte, von Hlasiwetz als Kaffeensäure bezeichnete Dioxyzimmtsäure $C_6H_3(OH)_2 \cdot CH:CH \cdot COOH$ kennen gelehrt. Später wurde dieselbe von A. W. v. Hofmann²⁾ auch aus den Mutterlaugen der Coniindarstellung isolirt. Gelegentlich der vor einigen Jahren ausgeführten vergleichenden Untersuchung der Kaffee- und Maté-Gerbsäure³⁾ war es mir möglich, auch die aus der letzteren nach dem von Hlasiwetz befolgten Verfahren — durch Verseifen mit Kalilauge — gewonnene Spaltsäure mit der Dioxyzimmtsäure zu identificiren und damit auch die Identität der beiden vorerwähnten sogen. Gerbsäuren — für welche ich, wie für alle hierher gehörenden glycosidischen Verbindungen, die Gruppenbezeichnung »Glycotannoïde« in Vorschlag gebracht habe⁴⁾ — nachzuweisen.

Beiläufig sei erwähnt, dass auch aus der Matégerbsäure als zweiter Spaltling ein krystallisationsunfähiger, alkalische Kupferlösung reducirender Zucker erhalten wurde.

Bei dem Versuche, die Identität der beiden gewonnenen Spaltsäuren durch die Vergleichung ihrer Schmelzpunkte zu erhärten, zeigte es sich, dass nicht diese, sondern nur die beim Erhitzen auf-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 142 (1867), 221.

²⁾ Diese Berichte 17 (1884), 1923.

³⁾ Arch. d. Pharm. 231 (1893), 613.

⁴⁾ Bull. Soc. Vaud. des Scienc. nat. III^{ème} sér. 30, 145. Jahresversamml. deutsch. Naturforscher u. Aerzte, Frankfurt a. M. 1896. Apotheker-Zeitg. 1896, No. 78.