

übersandt hatte. Auch ein Gemisch beider Produkte schmolz bei 186—187°.

Fisetin (IV).

Zur Gewinnung des Fisetins kochte man das Acetat des Trimethyläthers 4 Stunden mit starker Jodwasserstoffsäure und schied dann den Farbstoff durch Eingießen der Flüssigkeit in eine Lösung von Natriumbisulfid ab. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol, wobei die sich zuerst abscheidenden dunkleren Flocken vorweg abfiltriert wurden, war die Substanz rein.

Auch in diesem Falle standen uns durch Hrn. Tambors dankenswerte Vermittelung zum Vergleich einige Milligramme eines Kostaueckischen Originalpräparats zur Verfügung, das in allen Stücken mit unserer Substanz übereinstimmte. Beide Proben bestanden aus licht gelblich-bräunlichen Nadelchen, schmolzen für sich und gemischt bei 330°, nahmen beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure dieselbe Orangefärbung an und lösten sich in der Säure mit dem gleichen gelben Farbton und schwach grüner Fluorescenz.

Marburg, Chemisches Institut.

13. K. v. Auwers: Über Acetoderivate des *symm.-m*-Xylenols.

[Vorläufige Mitteilung.]

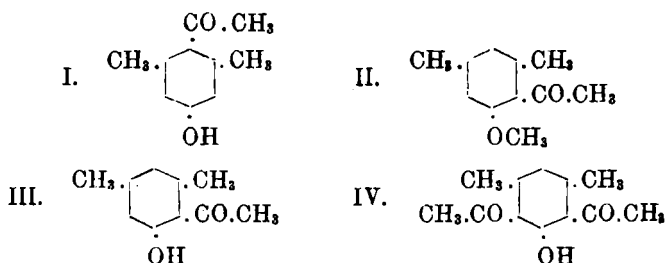
(Eingegangen am 9. Januar 1915.)

Die soeben erschienene Arbeit von Witt und Braun¹⁾: »Über Umlagerungen in der Gruppe der Aceto-naphthole« veranlaßt mich schon jetzt kurz mitzuteilen, daß auch bei der Bildung von Acetoderivaten des *symm.-m*-Xylenols Beobachtungen, die von den üblichen abweichen, gemacht worden sind.

Bei einer Untersuchung, die Hr. stud. A. Steinich seinerzeit im Greifswalder chemischen Institut auf meine Veranlassung ausführte, stellte er u. a. aus dem Methyläther des genannten Phenols und Acetylchlorid nach der Friedel-Craftsschen Methode ein Keton dar, das zunächst als ein *para*-Derivat angesehen wurde, weil nach Gattermann, dessen Beobachtungen seitdem immer von neuem bestätigt wurden, der Säurerest bei dieser Reaktion wenn möglich die *para*-Stellung zum Methoxyl aufsucht. Entsprechend wurde dem durch

¹⁾ B. 47, 3216 [1914].

Verseifung des Äthers gewonnenen freien Oxyketon die Formel I erteilt.



Als jedoch später diese Substanzen und ihre Umwandlungsprodukte im hiesigen Institut von Hrn. stud. E. Borsche näher untersucht wurden, stellte sich bald heraus, daß in ihnen die isomeren *ortho*-Derivate II und III vorliegen. Die *para*-Verbindungen scheinen nicht einmal als Nebenprodukte, oder höchstens in sehr geringer Menge zu entstehen, denn bisher konnte ihre Bildung nicht festgestellt werden.

Auch wenn man das Xylenol zunächst in seinen Acetylestern verwandelt und diesen dann mit Aluminiumchlorid umlagert, erhält man nicht, wie in anderen Fällen, ein Gemisch von *ortho*- und *para*-Derivat, sondern wiederum nur das *o*-Acetoxylenol.

Endlich wurde noch versucht, das *para*-Derivat aus dem Acetylestern durch Behandlung mit Chlorzink zu gewinnen, da Eykman¹⁾ gefunden hat, daß das *m*-Kresylacetat durch Chlorzink bei gewöhnlicher Temperatur in das *p*-Aceto-*m*-kresol verwandelt wird, während in der Hitze die *ortho*-Verbindung entsteht. Bei diesem Versuch wurde jedoch das angewandte Xylenol zum allergrößten Teil zurückgewonnen; die geringe Menge Keton, die entstanden war, erwies sich wieder als das *ortho*-Derivat.

Neben dem Mono-acetoxylenol bildet sich in der Regel, je nach den Versuchsbedingungen in größerer oder geringerer Menge, eine Diaceto-Verbindung, in der sich beide Acetylgruppen in *ortho*-Stellung zum Hydroxyl befinden (IV). Diese Tatsache beweist noch deutlicher die auffallende Sonderstellung, die das *symm.-m*-Xylenol bei der Bildung von Ketonen einnimmt.

Erwähnt sei noch, daß das *o*-Acetoxylenol nicht etwa erst bei der Verseifung einer zunächst gebildeten *para*-Verbindung durch Wanderung eines Essigsäurerestes entsteht, denn bei der Methylierung dieses Oxyketons erhält man den ursprünglichen Methyläther zurück.

¹⁾ Chem. Weekbl. 1, 453 [1904].

Die Konstitution der einzelnen Verbindungen ist durch verschiedene Versuchsreihen sicher festgestellt worden, doch soll darüber, ebenso wie über eine Reihe von Umwandlungsprodukten jener Ketone und andere Derivate des *symm.-m*-Xylenols, erst später berichtet werden, sobald einige Versuche, mit denen Hr. E. Borsche noch beschäftigt ist, zum Abschluß gebracht sind. Ich beschränke mich daher vorläufig auf die folgenden kurzen Angaben über die erwähnten Ketone.

Methyläther des *o*-Aceto-*symm.-m*-xylenols. Entsteht als Hauptprodukt, wenn ein äquimolekulares Gemisch von Xylenol-methyläther und Acetylchlorid, das mit Schwefelkohlenstoff verdünnt ist, in gelinder Wärme mit Aluminiumchlorid behandelt wird. Man arbeitet das Reaktionsprodukt in der üblichen Weise auf, entfernt durch Schütteln mit Natronlauge freies Oxyketon und rektifiziert schließlich den Äther im Vakuum.

Der Körper siedet unter 14 mm Druck bei 135°. Das Destillat, ein farbloses oder schwach gelbliches, mitunter etwas grünlich schimmerndes Öl erstarrt beim Abkühlen oder Impfen zu einer Krystallmasse, die nach dem Abpressen auf Ton bei 48—49° schmilzt. Aus niedrigsiedendem Petroläther krystallisiert die Verbindung in glänzenden, farblosen Nadeln, die den gleichen Schmelzpunkt besitzen.

0.2388 g Subst.: 0.6480 g CO₂, 0.1686 g H₂O.

C₁₁H₁₄O₂. Ber. C 74.1, H 7.9.

Gef. » 74.0, » 7.9.

o-Aceto-*symm.-m*-xylenol. Man kann die Substanz auf dem gleichen Wege gewinnen wie ihren Methyläther, nur muß man in diesem Falle eine größere Menge von Aluminiumchlorid anwenden und das Reaktionsgemisch einige Stunden auf dem Wasserbade kochen. Zur Reinigung treibt man das Keton mit Wasserdampf über und krystallisiert es dann einmal aus niedrig siedendem Petroläther um. Die Ausbeute betrug bei den bisherigen Versuchen etwa 60 % der Theorie.

Für die Darstellung größerer Mengen ist es vielleicht vorteilhafter, vom Essigsäureester des *symm.-m*-Xylenols auszugehen. Man fügt zu dem Öl allmählich unter Eiskühlung die doppelt-molekulare Menge fein gepulvertes Aluminiumchlorid und erhitzt zum Schluß das Gemisch 2 Stunden auf dem Wasserbade. Bei der dann folgenden Destillation mit Wasserdampf geht am Anfang etwas zurückgebildetes Xylenol und zum Schluß ein wenig Diaceto-xylenol mit über. Man unterwirft daher zweckmäßig das gesammelte und getrocknete Destillat zunächst einer Rektifikation im Vakuum und krystallisiert erst dann die Hauptfraktion nach dem Erstarren aus Petroläther um. Über die Ausbeuten, die sich bei dieser Arbeitsweise erzielen lassen, kann noch nichts Bestimmtes gesagt werden.

Der Körper bildet lange, weiße, glasglänzende Nadeln vom Schmp. 57—58° und siedet unter 18 mm Druck bei 140—141°. In den meisten organischen Mitteln ist er leicht löslich. Von verdünnten Laugen wird die Substanz leicht mit gelber Farbe aufgenommen; ihre wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

0.1920 g Sbst.: 0.5138 g CO₂, 0.1280 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₂. Ber. C 73.1, H 7.4.

Gef. » 73.0, » 7.5.

o,o-Diaceto-symm.-*m*-xylenol. Zur Gewinnung dieses Nebenproduktes behandelt man das auf dem einen oder anderen Wege gewonnene Reaktionsgemisch, sobald die Hauptmenge des Mono-acetoderivates übergetrieben ist, mit gespanntem Wasserdampf. Der Körper geht in weißen Nadeln über, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzin rein sind.

Derbe, flache, glasglänzende Nadeln, die in größeren Mengen meist licht bräunlich aussehen. Schmp. 109—110°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Benzin, sehr schwer in Petroläther. Löst sich gleichfalls mit gelber Farbe in Alkalien und gibt mit Eisenchlorid ebenfalls eine violette Färbung.

0.1956 g Sbst.: 0.5019 g CO₂, 0.1312 g H₂O. — 0.1672 g Sbst.: 0.4314 g CO₂, 0.1058 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₃. Ber. C 69.9, H 6.8.

Gef. » 70.0, 70.4, » 7.5, 7.1.

Marburg, Chemisches Institut.

14. Emil Fischer: Reduktion der Aryl-sulfamide durch Jodwasserstoff.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. Januar 1915.)

Die Arylsulfoverbindungen von organischen Basen, Aminosäuren usw. sind meist in Wasser schwer löslich und werden deshalb öfters für die Erkennung und Isolierung jener Stoffe benutzt¹⁾. Leider ist die nachträgliche Abspaltung der Arylsulfogruppe ziemlich schwierig, denn sie erfordert vielstündiges Erhitzen mit starker Salzsäure auf 100°, und in einzelnen Fällen muß man die Temperatur noch mehr steigern. Dabei wächst die Gefahr, daß empfindliche Basen und Aminosäuren verändert werden und als besonders lästig habe ich die

¹⁾ E. Fischer und P. Bergell, B. 35, 3779 [1902].