

ist. Die Reaktionsmasse wurde 1 Stde. zum Sieden erhitzt, am folgenden Tage die magnesiumorganische Verbindung abgesaugt, mit Äther gewaschen und mit Wasser und Essigsäure zerlegt; hierbei trat starke Erwärmung ein. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und getrocknet. Alkohol entzog 2.4 g eines Stoffes, der nach seinem Schmelzpunkt (165–173°), seiner Löslichkeit in konz. Schwefelsäure und seinen physikalischen Eigenschaften Xanthon war. Der in Alkohol unlösliche Rückstand lieferte, aus kohendem Xylol umkrystallisiert, 1.5 g reinen Bis-di- α -naphtho-fluorenyls, das in einer mit Kohlensäure gefüllten Capillare bei 348–350° schmolz.

Moskau, Oktober 1924.

89. M. Busch und Richard v. Beust: Isomere Glyoxylsäure-hydrazone, II.: Merkwürdig verschiedenes Verhalten der Stereoisomeren.

[Aus d. Institut für Angew. Chemie d. Universität Erlangen.]

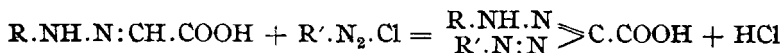
(Eingegangen am 15. Januar 1925.)

Das Studium der isomeren Hydrazone der Glyoxylsäure und deren Ester¹⁾ hat seinerzeit zu dem Ergebnis geführt, daß das gesamte Verhalten der beiden Hydrazonformen nur bei Annahme von Stereoisomerie eine befriedigende Erklärung findet, und zwar wurde in Bezug auf die Konfiguration gefolgert, daß den höher schmelzenden, sogen. α -Hydrazonen die *syn*- (I.), den niedriger schmelzenden β -Verbindungen die *anti*-Form II



zukommen müssen; dieser Schluß hat neuerdings durch die Konfigurationsbestimmung in der Reihe der Phenacyl-hydrazone²⁾ die beste Stütze gefunden.

Wir haben nun Diazoniumsalze auf die isomeren Glyoxylsäure-hydrazone zur Einwirkung gebracht, um zu prüfen, ob hier die nach den bekannten Untersuchungen v. Pechmanns³⁾ und E. Bambergers⁴⁾ zu erwartenden Formazyilverbindungen unter Erhaltung der ursprünglichen Konfiguration des Hydrazons in 2 stereoisomeren Formen auftreten, wie solche allerdings bisher bei Formazylderivaten noch nicht beobachtet worden sind. Der Versuch lehrte, daß bei Glyoxylsäure-hydrazonen beide Isomeren Formazyil-carbonsäuren bzw. unter teilweiser Abspaltung von Kohlensäure die entsprechenden Formazyilwasserstoffe liefern:



Dagegen zeigte sich bei der Kupplung von Diazoniumsalz mit den Hydrazonen der Glyoxylsäureester ein auffallender Unterschied in dem Verhalten der Isomeren. Während die α -Form — wir benutzten für die Versuche die am leichtesten zugänglichen beiden *asymm.* Xylol-hydrazone

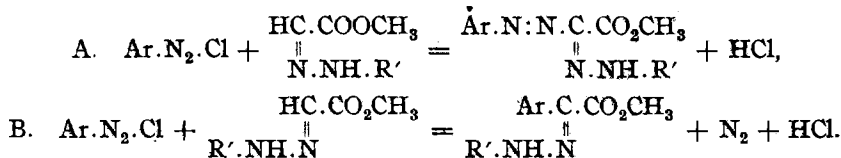
¹⁾ Busch, Achterfeldt und Seufert, J. pr. [2] **93**, 1 [1915].

²⁾ Busch, Friedenberger und Tischbein, B. **57**, 1783 [1924].

³⁾ B. **25**, 3175 [1892].

⁴⁾ B. **25**, 3201 [1892].

des Glyoxylsäure-methylesters — in normaler Weise, d. h. unter Bildung des entsprechenden Formazyl-carbonsäureesters reagiert (A), vollzieht sich der Prozeß bei dem β -Hydrazon unter Stickstoff-Entwicklung, und es entstehen Hydrazone von Aryl-glyoxylsäureestern (B):



Aus diesem Befund ist einerseits zu folgern, daß die räumliche Anordnung in Formazylverbindungen der nach Gleichung A entspricht; warum andererseits bei B weder die Form III, noch durch Umlagerung die begünstigte Formazylform nach A entsteht⁵⁾, sondern unter Stickstoff-Abspaltung der Arylrest direkt an den Kohlenstoff der Carbonylgruppe tritt, vermögen wir einstweilen nicht zu erklären, hoffen aber durch weitere Versuche Einblick in diese merkwürdigen Verhältnisse zu gewinnen.

Beschreibung der Versuche.

Benzoldiazoniumchlorid und α -Glyoxylsäure-phenylhydrazon⁶⁾.

2.25 g Hydrazon wurden in 50 ccm 2-proz. Natronlauge gelöst und unter guter Kühlung die aus 1.4 g Anilin (1 Mol.) bereitete und mit überschüssigem Natriumacetat versetzte Diazoniumlösung hinzugegeben. Es schied sich sofort ein dunkelroter Krystallbrei von Formazylwasserstoff ab, der aus Alkohol in roten, flachen Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 116° anfällt. Ausbeute 0.6 g. Aus dem Filtrat vom Formazylwasserstoff wurde durch verd. Schwefelsäure ein ziegelroter Niederschlag gefällt, der sich bis auf geringe Verunreinigungen in verd. Ammoniak löste; aus dieser Lösung durch Ansäuern wieder gefällt und aus Alkohol umkrystallisiert, ergab die Substanz mennigrote Nadelchen, die sich blutrot in Lauge lösten und identisch sind mit Formazyl-carbonsäure.

Benzoldiazoniumchlorid und α -Phenylhydrazon des Glyoxylsäure-methylesters.

4.5 g Hydrazon⁷⁾ wurden unter Zusatz der äquimolekularen Menge Natriummethylat in Methylalkohol gelöst und bei -5° die methylalkoholische Lösung von Benzoldiazoniumchlorid (1 Mol.) eingetropft; die Flüssigkeit färbt sich dabei intensiv rot. Über Nacht hatte sich aus der Lösung ein Haufwerk verfilzter, roter Nadeln mit stahlblauem Reflex abgeschieden, die nach dem Umkrystallisieren aus Holzgeist den in der Literatur für Formazyl-carbonsäure-methylester angegebenen Schmp. 134—135° aufweisen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett. Eine zur Kontrolle ausgeführte Stickstoff-Bestimmung ergab ebenfalls die erwarteten Zahlen.

0.029 g Sbst.: 16.1 ccm N (17°, 740 mm).

C₁₅H₁₄O₂N₄. Ber. N 19.85. Gef. N 19.86.

⁵⁾ Wie an der roten Färbung der Reaktionsflüssigkeiten zu erkennen, bilden sich geringe Mengen Formazylverbindungen immer; man wird zunächst versuchen müssen, diese bei geeigneten Derivaten in solcher Menge zu erhalten, daß man sie mit jenen aus den α -Hydrazonen vergleichen kann.

⁶⁾ J. pr. [2] 92, 12.

⁷⁾ ebenda, S. 26.

Benzoldiazoniumchlorid und β -*asymm.*-*m*-Xylylhydrazon der Glyoxylsäure.

Die Reaktion nimmt hier den gleichen, wenn auch weniger glatten Verlauf wie bei der α -(*Syn.*)-Form des Phenylhydrazons. 5 g Hydrazon wurden in ca. 100 ccm Alkohol gelöst und bei -4° die aus 2.4 g Anilin bereitete und mit 10 g Natriumacetat versetzte Diazoniumsalz-Lösung hinzugegeben. Nach kurzer Zeit schied sich eine schwarzrote, zähe Masse ab, die von Chloroform leicht aufgenommen wurde; aus dieser Lösung setzte sich nach Zugabe des gleichen Volumens Alkohol beim Verdunsten des Chloroforms ein krystallines Produkt ab, das durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Chloroform-Alkohol in braunroten, flachen Nadeln mit lebhaft grünem Reflex erhalten wurde. Schmp. $162-163^{\circ}$. Die Substanz wird von wässriger Lauge nicht aufgenommen, alkohol. Kali löst mit violetter Farbe, konz. Schwefelsäure blaugrün. Der Stickstoffgehalt entspricht dem Phenyl-xylyl-formazyliwasserstoff $C_8H_9.NH.N:CH.N:N.C_6H_5$.

0.090 g Sbst.: 18.1 ccm N (20° , 722 mm).

$C_{15}H_{16}N_4$. Ber. N 22.22. Gef. N 22.29.

Aus den letzten Anteilen der Reaktionsflüssigkeit wurde beim Ansäuern in minimaler Menge eine gelbe Säure gefällt, die nicht näher untersucht werden konnte.

p-Nitro-benzoldiazoniumchlorid und α -Phenylhydrazon des Glyoxylsäure-methylesters.

2 g Ester wurden in ca. 100 ccm Alkohol gelöst, 4 g Natriumacetat, gelöst in wenig Wasser, und dann unter Kühlung die Diazoniumsalz-Lösung aus 1.5 g *p*-Nitranilin hinzugegeben. Das Kupplungsprodukt kommt bald als dunkelrote Krystallmasse zur Abscheidung, die sich als ein Gemenge von Formazyilverbindung und wenig unverändertem Hydrazonester erwies; letzterer läßt sich leicht entfernen, indem man das Rohprodukt in Alkohol suspendiert und wenig konz. Kalilauge hinzufügt, worauf die Formazyilverbindung mit schön violettblauer Farbe in Lösung geht, während der Ester zurückbleibt. Aus der alkalisch-alkoholischen Lösung durch Verdünnen mit Wasser und Ansäuern gefällt, dann aus Benzol umkrystallisiert, stellt der entstandene Formazyli-carbonsäure-ester, $(O_2N.C_6H_4.N:N).(C_6H_5.NH.N):C.CO_2CH_3$, aus Nadelchen aufgebaute, braunrote, runde Krystalldrusen dar. Schmp. $182-183^{\circ}$. Leicht löslich in Chloroform, löslich in siedendem Benzol, schwer löslich in Alkohol und Äther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett.

0.076 g Sbst.: 14.7 ccm N (22° , 736 mm).

$C_{15}H_{13}O_4N_6$. Ber. N 21.42. Gef. N 21.33.

Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf die isomeren *asymm.*-*m*-Xylylhydrazone des Glyoxylsäure-methylesters.

1. α -Hydrazon: 2 g Hydrazonester werden in soviel Methylalkohol (ca. 120 ccm) gelöst, daß beim Abkühlen keine Ausscheidung mehr erfolgt, die methylalkoholische Lösung von 1 g Ätzkali und darauf bei etwa -5° 1.5 g festes Benzoldiazoniumchlorid zugegeben. Nach einiger Zeit versetzt man die schön dunkelrote Reaktionsflüssigkeit mit Wasser bis zur Trübung, worauf ein dunkelrotes, bald krystallin erstarrendes Öl zur Abscheidung kommt. Rohausbeute ca. 60% des angewendeten Hydrazons. Das Produkt ist leicht löslich in Chloroform, löslich in siedendem Benzol, schwer in Äther

und Alkohol; aus letztgenanntem Lösungsmittel krystallisiert es in bräunlich roten, lebhaft glänzenden Nadelchen vom Schmp. 138°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt das schöne Blau des Methylvioletts. Die Verbindung stellt den Phenyl-xylyl-formazyl-carbonsäureester der Formel $(C_6H_5.N:N)(C_8H_9.NH.N):C.CO_2.CH_3$ dar.

0.1226 g Sbst.: 19.2 ccm N (13°, 740 mm).

$C_{17}H_{18}O_2N_4$. Ber. N 18.06. Gef. N 18.20.

2. β -Hydrazon: Läßt man unter den gleichen Bedingungen Benzoldiazoniumsalz auf das β -Hydrazon einwirken, so beobachtet man trotz guter Kühlung alsbald eine lebhaft Stickstoff-Entwicklung. Sobald beim Durchschütteln die Gasentbindung sich als beendet erweist, wird die rote Lösung mit Wasser bis zur Trübung versetzt; über Nacht hatten sich rote, derbe Krystalle (ca. 50% vom angewandten Hydrazon) abgesetzt, aus denen durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle citronengelbe, flache Nadelchen oder Blättchen vom Schmp. 111–112° gewonnen wurden. Leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, auch in siedendem Alkohol. Die Reaktion hat zum Xylylhydrazon des Phenylglyoxylsäure-methylesters (Benzoyl-ameisensäure-esters), $C_6H_5.NH.N:C(C_6H_5).CO_2CH_3$ geführt.

0.1414 g Sbst.: 12.9 ccm N (18°, 736 mm).

$C_{17}H_{18}O_2N_2$. Ber. N 9.93. Gef. N 10.20.

Der vorliegende Ester läßt sich durch kurzes Erwärmen mit alkohol. Kali verseifen; aus der alkalischen Lösung wird durch verd. Schwefelsäure die entsprechende Carbonsäure als gelber, krystalliner Niederschlag gefällt. Aus Benzol kommt diese Säure in citronengelben, feinen, verfilzten Nadelchen zur Abscheidung, die in reinem Zustand bei 161–162° unter Aufschäumen (CO_2 -Abgabe) schmelzen⁸⁾.

Die Identität dieser Säure mit dem bisher noch nicht bekannten Xylylhydrazon der Phenyl-glyoxylsäure (Benzoyl-ameisensäure) wurde durch die Synthese sichergestellt. Phenyl-glyoxylsäure wurde in wenig Wasser gelöst, die äquivalente Menge salzsaures *asymm. m*-Xylylhydrazin hinzugegeben, worauf das Hydrazon sofort als gelber Niederschlag zur Abscheidung kommt, der die gleichen Eigenschaften wie der oben erhaltene zeigte. Der N-Gehalt entspricht der Formel $C_6H_5.NH.N:C(C_6H_5).COOH$.

0.0779 g Sbst.: 6.9 ccm N (8°, 740 mm).

$C_{16}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 10.44. Gef. N 10.48.

Einwirkung von *p*-Nitro-benzoldiazoniumsalz auf die isomeren Xylylhydrasone des Glyoxylsäure-methylesters.

Die Reaktion verläuft hier schneller und glatter als beim Benzoldiazoniumchlorid.

1. α -Hydrazon: Zur Lösung von 2 g Hydrazonester in 100 ccm Alkohol wurden 4 g Natriumacetat, gelöst in wenig Wasser, gegeben und dann die aus 1.3 g *p*-Nitranilin bereitete Diazoniumsalz-Lösung unter Kühlung in kleinen Portionen eingegossen. Das Kupplungsprodukt kommt bald als dunkelrote Krystallmasse zur Abscheidung. Durch Digerieren mit heißem

⁸⁾ Hierbei entsteht das leicht zersetzliche Benzaldehyd-xylylhydrazon (C. 1910, II 148); die Schmelze ergab beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure deutlich den Geruch nach Benzaldehyd.

Alkohol und nachfolgendes Umkrystallisieren aus Chloroform-Alkohol werden dunkelrote, glänzende, gut ausgebildete Prismen mit stahlblauem Reflex erhalten, die im durchfallenden Licht dunkelblaurot erscheinen. Schmp. 208°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in siedendem Benzol, schwer löslich in Alkohol. Die Lösung in alkohol. Kali erscheint schön blau, die in konz. Schwefelsäure dunkelviolet. Die Analyse ergab die dem Formazyl-carbonsäureester, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}:\text{N})(\text{C}_8\text{H}_9 \cdot \text{NH}:\text{N}):\text{C} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$ entsprechenden Zahlen.

0.0622 g Sbst.: 10.4 ccm N (10°, 736 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_5$. Ber. N 19.71. Gef. N 19.53.

2. Wird das β -Hydrazon in der gleichen Weise mit *p*-Nitrobenzoldiazoniumsalz zusammengebracht, so erhält man eine hellrote Reaktionsflüssigkeit, aus der sich nach einiger Zeit schneller beim Schütteln — unter deutlicher Gasentwicklung rötlich- bis braungelbe Nadeln abscheiden. Rohausbeute 80 % vom angewandten Hydrazon. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol, in dem die Substanz ziemlich schwer löslich, bekommt man bräunlichorangefarbene, aus Ligroin orangegelbe Nadeln, beide vom Schmp. 152°. Aus einer Lösung in Chloroform, die mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt ist, krystallisieren bei langsamem Verdunsten des Chloroforms neben orangefarbenen Nadeln große, rotbraune, gelb durchscheinende Prismen mit violett metallischem Reflex. Diese dunklen Krystalle schmelzen ebenfalls bei 152°, auch der Misch-Schmelzpunkt zeigte keine Depression, es handelt sich also um Dimorphie. Tatsächlich kann man die eine oder andere Form je nach Wahl des Lösungsmittels erhalten, aus Chloroform-Alkohol vorwiegend die dunklen Prismen, aus Alkohol oder Ligroin die gelben Nadeln.

0.142 g Sbst.: 0.323 g CO_2 , 0.0693 g H_2O . — 0.119 g Sbst.: 13.6 ccm N (20°, 733 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. C 62.4, H 5.2, N 12.83. Gef. C 62.04, H 5.46, N 12.84.

Es ist also das Xylylhydrazon des *p*-Nitrophenyl-glyoxylsäureesters, $\text{C}_8\text{H}_9 \cdot \text{NH}:\text{N}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$, entstanden.

Einwirkung von *p*-Brom-benzoldiazoniumchlorid

1. auf das α -Hydrazon: Auch hier wurde bei beiden Isomeren in alkohol. Lösung bei Gegenwart von Acetat gearbeitet. Die α -Verbindung ergab — in übrigens mangelhafter Ausbeute — ein Kupplungsprodukt in roten Nadeln, die nach der Reinigung mit Alkohol bei 177° schmolzen, sich in konz. Schwefelsäure mit tief violetter Farbe lösten und zweifellos den entsprechenden Formazyl-carbonsäureester, $(\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}:\text{N})(\text{C}_8\text{H}_9 \cdot \text{NH}:\text{N}):\text{C} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$, darstellen.

2. Bei der Kupplung mit dem β -Hydrazon machte sich wieder Stickstoff-Entwicklung bemerkbar; wir erhielten ein dunkelrotes Reaktionsprodukt, aus dessen alkohol. Lösung neben feinen, hellroten Nadeln dunkelrote, derbere Krystalle in geringer Menge zur Abscheidung kamen. Die Nadeln färbten konz. Schwefelsäure nur schwach grünlich, während die dunkelroten Krystalle eine violettblaue Lösung (Formazylverbindung) gaben. Beim Umkrystallisieren aus Chloroform-Alkohol bleibt die Formazylverbindung größtenteils in Lösung, und durch Wiederholen der Operation erhält man schließlich das Xylylhydrazon des *p*-Bromphenyl-glyoxylsäuremethylesters, $\text{C}_8\text{H}_9 \cdot \text{NH}:\text{N}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}) \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$, in gelben, flachen Nadeln vom Schmp. 176°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, weniger leicht in Alkohol.

0.1401 g Subst.: 9.5 ccm N (7°, 723 mm).

$C_{17}H_{17}O_2N_2Br$. Ber. N 7.75. Gef. N 7.86.

Der vorstehende Ester ist durch alkohol. Kali leicht verseifbar; die entstehende Carbonsäure fällt aus Alkohol in sehr feinen, gelben, verfilzten Nadelchen an, die über 170° zu sintern beginnen und, bei 177° unter Aufschäumen (Abspaltung von CO₂) schmelzen. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, auch leicht in siedendem Alkohol.

0.0998 g Subst.: 7 ccm N (11°, 744 mm).

$C_{16}H_{16}O_2N_2Br$. Ber. N 8.06. Gef. N 8.25.

90. Walter Hückel und Erich Goth: Über die Umlagerung stereoisomerer Säuren und ihrer Ester.

[Aus d. Allgem. chem. Univ.-Laborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 16. Januar 1925.)

Die bisher übliche Methode, die instabile Form hydroaromatischer Säuren, die meistens der *cis*-Konfiguration entspricht, in die stabile Form — in den meisten Fällen die *trans*-Form — oder bis zu einem Gleichgewicht umzulagern, besteht in der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf erstere, und zwar erhitzt man gewöhnlich nach dem Vorgange Baeyers¹⁾ die betreffende Säure mit konz. Salzsäure im Bombenrohr mehrere Stunden auf 180–210°; in besonderen Fällen tritt aber die Umlagerung auch unter milderer Bedingungen ein. Aschan²⁾ hat vermutet, und Mohr³⁾ hat sich dieser Auffassung angeschlossen, daß die Umlagerung über die Enolform der Säuren erfolgt. Danach sind nur solche Säuren zur Umlagerung befähigt, die mindestens ein Carboxyl an einem sekundären Ring-Kohlenstoffatom enthalten. Aschan selbst hat bei seinen Untersuchungen diese Folgerung überall bestätigt gefunden, und auch alle in neuerer Zeit angestellten Versuche⁴⁾ haben keinen Widerspruch gegen diese Regel ergeben. Der Beweis dafür, daß die Umlagerung über die Enolform geht, ist jedoch bisher noch nicht erbracht worden.

Wir haben nun gefunden, daß nicht nur die Säuren selbst, die die Aschan-Mohrsche Bedingung erfüllen, sondern auch ihre Ester eine Umlagerung erleiden können, die unter auffallend milden Bedingungen vor sich gehen kann und sicher über die Enolformen der Ester mit semicyclischer Doppelbindung erfolgt. Wenige Versuche am *cis*-Hexahydro-phthalsäureester legten die Verhältnisse klar. Das Kaliumsalz dieses Esters, nach Scheibler⁵⁾ in absolut-ätherischer Lösung mit Kaliumstaub bereitet, gibt bei der Zerlegung mit Säuren den Ester der *trans*-Säure. *cis*-Ester, mit überschüssigem Natriumäthylat verseift, gibt reine *trans*-Säure. *cis*-Ester, mit sehr wenig Natriumäthylat kurze Zeit erwärmt, lagert sich quantitativ in den *trans*-Ester um. Der letzte Vorgang wird nach der von Nef⁶⁾ angenommenen Formulierung für die Reaktion zwischen Estern mit Carbäthoxyl am sekundären Kohlenstoff und Natriumäthylat zu deuten sein, wonach sich

¹⁾ A. 245, 173 [1888]. ²⁾ A. 387, 16 [1912]. ³⁾ J. pr. [2] 85, 334 [1912].

⁴⁾ z. B.: B. 56, 93, 95 [1923]; A. 441, 14, 39 [1925].

⁵⁾ Scheibler und Voß, B. 53, 389 [1920]. ⁶⁾ Nef, A. 298, 318 [1897].