

Der nicht-saure Teil wurde aus Pyridin-Äther umkrystallisiert und bei Zimmer-Temperatur im Hochvakuum getrocknet.

4.167 mg SbSt.: 10.061 mg CO<sub>2</sub>, 2.474 mg H<sub>2</sub>O, C 65.85, H 6.64. — 3.532 mg SbSt.: 8.515 mg CO<sub>2</sub>, 2.084 mg H<sub>2</sub>O, C 65.75, H 6.60. — 3.445 mg SbSt.: 0.496 ccm N (21.2°, 768 mm), N 16.88. — 3.728 mg SbSt.: 0.548 ccm N (23°, 769 mm), N 17.15.

Ber. für C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>: C 66.3, H 6.75, N 17.18. Gef. (im Mittel): C 65.80, H 6.62, N 17.02.

Die Substanz schmilzt bei 163° (unkorr.). Das Hydrazon des Milchsäurealdehyds schmilzt bei 93°<sup>5)</sup>, das Hydrazon des Acetols bei 98°<sup>5)</sup>. Eine Molekulargewichts-Bestimmung (Siedepunkts-Erhöhung von Aceton) ergab 392, während für C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> M = 326 berechnet ist.

Es sind also die Endprodukte der Reaktion Brenztraubensäure und ein Kondensationsprodukt, das keine Säure ist. Die Reaktion ist nahezu vollständig. Aus 1 g Methyl-glyoxal erhielt ich 0.9 g Phenylsazon des nicht-sauren Teils und 0.7 g Phenyl-hydrazon der Brenztraubensäure. Die Brenztraubensäure wurde auch quantitativ mit Hilfe der Neubergschen Carboxylase bestimmt, wobei sich zeigte, daß etwa 1/2 Mol. Brenztraubensäure pro Mol. Methyl-glyoxal entsteht.

Die Beobachtungen zeigen, daß die Primärreaktion eine Cannizzaro-Reaktion ist, und daß dieser eine Benzoin-Kondensation oder Polymerisation des reduzierten Produktes folgt.

Hrn. Prof. Lautenschläger von der I.-G. Farbenindustrie, Höchst, möchte ich auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung einer größeren Menge von Dioxy-aceton meinen besten Dank aussprechen.

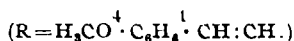
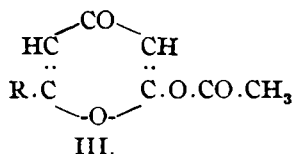
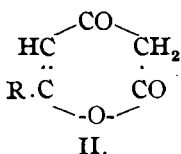
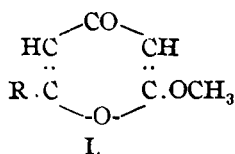
### 161. W. Borsche und B. K. Blount:

#### Untersuchungen über die Bestandteile der Kawawurzel, XII. Mitteil.: Über Yangonalacton und Triacetsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 2. April 1932.)

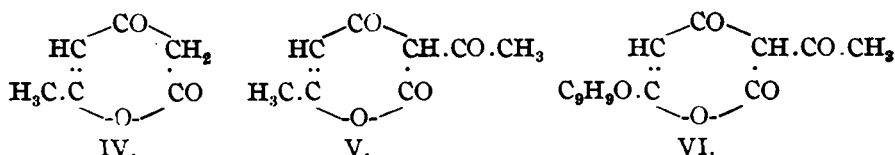
Die Synthese des Yangonins, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (I), über die Borsche und Bodenstern in der IX. Mitteilung<sup>1)</sup> dieser Reihe berichtet haben, führt über das Yangonalacton, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (II), das präparativ am bequemsten aus Yangonin bzw. aus Yangonasäure, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, durch Kochen mit Acetanhydrid und Entacetylieren des so erhaltenen *O*-Acetyl-yangonalactons, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> (III), gewonnen wird.



<sup>5)</sup> A. Wohl, B. 41, 3599 [1908].

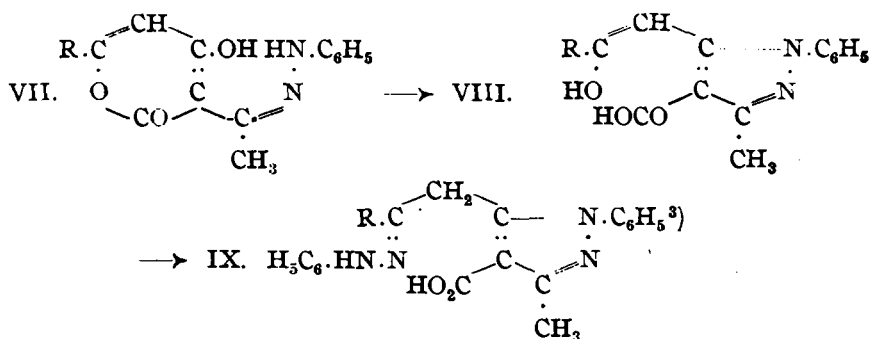
<sup>1)</sup> B. 62, 2515 [1929].

O-Acetyl-yangonalacton schmilzt bei  $133^{\circ}$ . Statt seiner haben Borsche und Bodenstein bei einem zunächst nicht reproduzierbaren Versuch ein Isomeres („Acetyl-isoyangonalacton“) bekommen, das sich von dem normalen Produkt, außer durch seinen Schmp. ( $185-186^{\circ}$ ), auch durch seine größere Beständigkeit gegen Alkali unterschied. Es ist uns gelungen, die bisher noch zweifelhafte Konstitution dieses Stoffes aufzuklären. Wir haben ihn nämlich aus O-Acetyl-yangonalacton oder auch unmittelbar aus Yangonalacton durch Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin erhalten, also auf demselben Wege, auf dem man von der Triacetsäure,  $C_6H_5O_3$  (IV), dem Urbild des Yangonalactons, zur Dehydracetsäure,  $C_8H_8O_4$  (V), gelangt:



Demnach ist Acetyl-isoyangonalacton das der Dehydracetsäureentsprechende C-Acetylderivat des Yangonalactons (*p*-Methoxystryryl-6-acetyl-3-pyrone-2.4, VI).

Das Gleiche folgt aus dem Verlauf der Umsetzung zwischen Acetyl-isoyangonalacton und Phenyl-hydrazin. Dabei wird nämlich das Acetyl nicht abgespalten. Vielmehr bildet sich nach der Gleichung:  $C_{18}H_{14}O_5 + 2C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 = C_{28}H_{26}O_3N_4 + 2H_2O$  ein Stoff, der noch alle C-Atome des Ausgangsmaterials enthält. Man kann ihn aus Acetyl-isoyangonalacton und Phenyl-hydrazin auch über zwei Zwischenstufen hinweg aufbauen, die beide die gleiche Zusammensetzung  $C_{22}H_{20}O_4N_2$  haben, aber sich schon durch ihre Färbung unterscheiden. Die erste ist rot und entsteht bei kurzem Kochen von äquimolekularen Mengen der Komponenten in Alkohol. Durch siedenden Eisessig wird sie in ein orangefarbenes Isomeres umgelagert, das sich schließlich mit einem weiteren Molekül Phenyl-hydrazin zu  $C_{28}H_{26}O_3N_4$  verbindet. Da bekannt ist, daß in V vor allem das  $>CO$  des Acetyls mit Phenyl-hydrazin reagiert<sup>2)</sup>, sind diese Reaktionen wohl folgendermaßen zu formulieren:

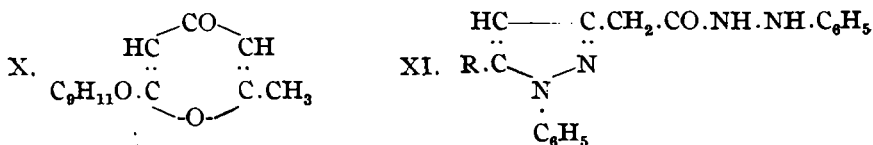


<sup>2)</sup> Bülow, B. 41, 4161 [1908]; Benary, B. 48, 1070 [1910].

<sup>3)</sup> Bei  $R = H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH$  kann sich das Phenyl-hydrazon IX unter den Bedingungen des Versuches noch in das isomere Pyrazolin umlagern; s. v. Auwers u. K. Müller, B. 41, 4230 [1908].

Übereinstimmend damit lösen sich alle drei Stoffe in verd. Alkalilauge, das orangegelbe  $C_{22}H_{20}O_4N_2$  und  $C_{28}H_{26}O_3N_4$  auch in Alkalicarbonat-Lauge.

O-Acetyl-yangonalacton wird bei der katalytischen Hydrierung entacetyliert, auch wenn man sie in 90-proz. Essigsäure vornimmt, Acetyl-isoyangonalacton dagegen nicht. Es liefert ein Dihydroderivat,  $C_{18}H_{16}O_5$  (VI,  $R = C_6H_{11}O$ )<sup>4)</sup>, das wir jetzt auch aus Dihydro-yangonalacton durch Acetylieren mit pyridin-haltigem Acetanhydrid dargestellt haben. In seinem Verhalten gegen Phenyl-hydrazin schließt es sich vollkommen dem nicht hydrierten Stoff an. Dazu ist es uns gelungen, es durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure in Methyl-2-[ $\beta$ -*p*-methoxyphenyl-äthyl]-6-pyron-4,  $C_{16}H_{16}O_3$  (X), umzuwandeln:

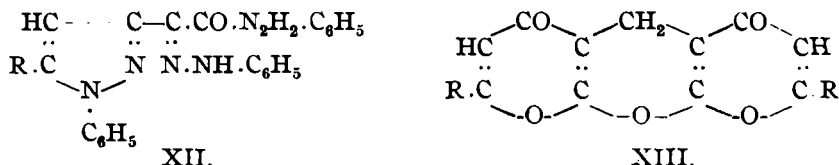


Die Reaktion entspricht dem Übergang von Dehydracetsäure in Dimethyl-2.6-pyron-4 und bildet einen dritten Beweis für die Konstitution VI des Acetyl-isoyangonalactons. Mit letzterem selbst läßt sie sich nicht durchführen. Es verharzt dabei vollkommen.

Von weiteren Versuchen, die in diesem Zusammenhang interessieren, erwähnen wir zunächst die Acylierung des Yangonalactons in Pyridin mit Benzoylchlorid und Cinnamoylchlorid. Wir hatten mit der Möglichkeit gerechnet, daß sich dabei ebenfalls *C*-Acylderivate bilden würden. Das geschieht aber nicht. Die Produkte der Reaktion werden bereits bei Zimmer-Temperatur durch methanolische Kalilauge wieder gespalten.

Mit Phenyl-hydrazin in Eisessig setzt sich Yangonalacton nach derselben Gleichung um wie *C*-Acetyl-yangonalacton:  $C_{14}H_{12}O_4 + 2 C_6H_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 = C_{26}H_{24}O_2N_4 + 2 H_2O$ , aber unter Bildung eines alkali-unlöslichen Stoffes, den wir nicht eingehender untersucht haben. Wahrscheinlich ist er das Phenyl-hydrazid der Phenyl-1-[methoxy-4-styryl]-5-pyrazolyl-essigsäure-3 (XI,  $R = C_6H_5O$ ).

Als cyclische  $\beta$ -Ketonsäure-ester mit reaktionsfähigem  $>CH_2$  kuppeln Yangonalacton und Dihydro-yangonalacton in soda-alkalischer Lösung mit Diazobenzol zu lebhaft gefärbten, soda-unlöslichen Azoverbindungen, die mit Phenyl-hydrazin zu den farblosen Phenyl-hydrazonen von 1.5-disubstituierten Pyrazolyl-3-glyoxylsäure-phenylhydraziden (XII) zusammentreten. Auch lassen sich beide Lactone in Eisessig



<sup>4)</sup> Borsche u. Bodenstein, a. a. O.

mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden zu Kondensationsprodukten vereinigen, von denen die vom Formaldehyd abstammenden besonders leicht zugänglich und besonders charakteristisch sind. Sie enthalten auf 1 Mol. Aldehyd 2 Mole der anderen Komponente, wie die Methylen-bis-hydroresorcine von Vorländer und Kalkow<sup>5)</sup>. Wir haben sie aber bisher nicht zu den, den Vorländerschen Oktohydro-xanthendionen entsprechenden Stoffen mit drei kondensierten Pyron- bzw. Pyranringen (XIII) anhydrieren können. Auch bei der Methylen-bis-triacetsäure von Dieckmann und Breest<sup>6)</sup>, die Hr. Dr. Hans Weber auf Veranlassung des einen von uns erneut untersucht hat, ist uns dieser Ringschluß nicht gelungen.

Hr. Dr. Weber hat ferner Triacetsäure mit Benzaldehyd zu Benzal-bis-triacetsäure,  $C_6H_5 \cdot CH(C_6H_5O_3)_2$ , kondensiert. Er hat sie mit Diazobenzol gekuppelt, das Kuppelungsprodukt  $C_{12}H_{10}O_3N_2$  mit 2 Mol. Phenyl-hydrazin zu einem Stoff  $C_{24}H_{22}ON_6$  (XII,  $R = CH_3$ ) vereinigt und schließlich auch aus Triacetsäure selbst mit Phenyl-hydrazin ein krystallisiertes Derivat gewonnen, das vielleicht schon Collie in unreiner Form unter den Händen gehabt hat<sup>7)</sup>. Der Stoff hat die Formel  $C_{18}H_{18}ON_4$  ( $= CH_3 \cdot C_{17}H_{15}ON_4$ ). Er gehört also demselben Typus an wie das Kondensationsprodukt  $C_{26}H_{24}O_2N_4$  ( $= C_9H_9O \cdot C_{17}H_{15}ON_4$ ) aus Yangonalacton und Phenyl-hydrazin (XI) und ist vermutlich das Phenyl-hydrazid der Methyl-5-phenyl-1-pyrazolyl-essigsäure-3.

### Beschreibung der Versuche.

#### I. Versuche mit Yangonalacton.

C-Acetyl-yangonalacton („Acetyl-isoyangonalacton“): 1 g O-Acetyl-yangonalacton (oder Yangonalacton oder Yangonasäure) wird  $\frac{1}{2}$  Tag mit 5 ccm Acetanhydrid + 0.5 ccm Pyridin gekocht, danach in Wasser eingerührt. Das Rohprodukt wird nach dem Erstarren durch Digestion mit kaltem Alkohol von etwas rotem Harz befreit und aus Essigester bis zum bleibenden Schmp. 185–186° umkrystallisiert; Misch-Schmp. mit dem Acetyl-isoyangonalacton von Borsche und Bodenstein unverändert. — Wasser-freies Natriumacetat wirkt ähnlich wie Pyridin, aber langsamer und unter stärkerer Harzbildung.

O-Benzoyl-yangonalacton: 2.44 g Yangonalacton in 12 ccm Pyridin werden unter Kühlung mit 1.4 g Benzoylchlorid umgesetzt und wie üblich weiterbehandelt. Das Benzoat krystallisiert aus Alkohol in gelben Blättchen von rechteckigem Umriß; Schmp. 147°.

2.390 mg Subst.: 6.375 mg  $CO_2$ , 1.035 mg  $H_2O$ .

$C_{21}H_{16}O_6$ . Ber. C 72.41, H 4.60. Gef. C 72.75, H 4.85.

0.1 g davon wurde mit methanol. Kalilauge bei Raum-Temperatur unter gelegentlichem Umschütteln sich selbst überlassen. Dabei löste es sich völlig. Aus der Lösung fällte verd. Schwefelsäure ein gelbes Pulver, das sich nach dem Ausziehen mit heißem Wasser durch seinen Schmp. 238° und sonstige Eigenschaften als Yangonalacton erwies.

<sup>5)</sup> A. 300, 348 [1899].

<sup>6)</sup> B. 37, 3387 [1904].

<sup>7)</sup> Journ. chem. Soc. London 59, 607 [1891].

O-Cinnamoyl-yangonalacton: Darstellung wie vorher mit 1.66 g Cinnamoylchlorid. Lange, gelbe Nadeln (aus Eisessig), die bei 157° schmelzen und mit methanol. Kalilauge ebenso leicht wie die Benzoylverbindung Yangonallacton zurückliefern.

2.690 mg Sbst.: 7.260 mg CO<sub>2</sub>, 1.265 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 73.65, H 4.81. Gef. C 73.61, H 5.25.

C-Acetyl-yangonalacton und Phenyl-hydrazin: a) 0.8 g des Lactons werden mit 1.6 g Phenyl-hydrazin in 70 ccm Alkohol gekocht, bis sie sich (nach 8–10 Min.) vollkommen gelöst haben. Aus der Lösung scheiden sich beim Abkühlen lange, rote Nadeln aus, die nach dem Umlösen aus Essigester bei 185–186° schmelzen.

87.5 mg Sbst.: 224.4 mg CO<sub>2</sub>, 44.2 mg H<sub>2</sub>O. — 90.0 mg Sbst.: 5.65 ccm N (12°, 742 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 70.21, H 5.32, N 7.45. Gef. C 69.94, H 5.61, N 7.23.

b) Kocht man obiges Phenyl-hydrazon  $\frac{1}{2}$  Stde. mit Eisessig (auf die nach a) erhaltene Menge 35 ccm), so wird es zu einem Isomeren umgelagert, das zwar den gleichen Schmp. 185° besitzt, aber alkalicarbonatlöslich geworden ist. Dazu krystallisiert es in stark glänzenden, orangefarbenen Nadeln.

111.0 mg Sbst.: 286.5 mg CO<sub>2</sub>, 55.4 mg H<sub>2</sub>O. — 85.8 mg Sbst.: 5.4 ccm N (10°, 742 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 70.21, H 5.32, N 7.45. Gef. C 70.39, H 5.58, N 7.32.

c) 0.25 g des orangegelben Stoffes C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> werden  $\frac{1}{2}$  Stde. mit 10 ccm Eisessig + 0.5 g Phenyl-hydrazin gekocht. Beim Erkalten krystallisieren weiße Prismen eines Stoffes C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (IX) aus, der unter den gleichen Bedingungen auch unmittelbar aus Yangonalacton erhalten werden kann (Darstellungs-Verfahren). Er schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 265–266°.

81.2, 2.245 mg Sbst.: 213.7, 5.890 mg CO<sub>2</sub>, 37.6, 1.050 mg H<sub>2</sub>O. — 8.130 mg Sbst.: 0.849 ccm N (28°, 765 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 72.07, H 5.62, N 12.02.

Gef. „ 71.77, 71.55, „ 5.14, 5.23, „ 11.98.

Yangonalacton und Phenyl-hydrazin: Wir kochten 0.5 g des Lactons in 7 ccm Eisessig 1 Stde. mit 1 g Phenyl-hydrazin und spritzten dann mit Wasser aus. Beim Abkühlen fielen gelbliche Nadeln vom Schmp. 166–168° aus, die sich bei 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol in weiße, bei 174° schmelzende Blättchen verwandelten.

2.815 mg Sbst.: 7.605 mg CO<sub>2</sub>, 1.510 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 73.59, H 5.66. Gef. C 73.68, H 6.00.

Yangonalacton und Diazobenzol: 2.44 g Lacton werden in 150 ccm Wasser + 2.12 g Natriumcarbonat gelöst und bei 0° mit der Diazolösung aus 0.93 g Anilin (20 ccm) versetzt. Dabei fallen rote Flocken aus. Wenn ihre Menge nicht mehr zunimmt, werden sie abgesaugt und aus etwa 90-proz. Essigsäure umkrystallisiert; man erhält so kleine, rote Prismen vom Schmp. 233–234°.

2.325 mg Sbst.: 5.840 mg CO<sub>2</sub>, 0.940 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 68.96, H 4.60. Gef. C 68.51, H 4.52.

Bei einem Versuch, sie in Aceton mit Diazo-methan zu Benzolazonygonin zu methylieren, lösten sie sich innerhalb 24 Stdn. vollkommen. Die Lösung hinterließ beim Eindampfen ein dunkelrotes, nicht zur Krystallisation zu bringendes Harz. Dagegen lieferten sie mit Phenyl-hydrazin einen krystallisierten Stoff  $C_{32}H_{28}O_2N_6$ : 0.35 g wurden in 15 ccm Eisessig  $\frac{1}{2}$  Stde. mit 0.5 g Phenyl-hydrazin gekocht. Aus der Lösung fällte Wasser ein rotes, amorphes Produkt. Es wurde mit Benzol aufgenommen, bis zu beginnender Trübung mit Ligroin (Sdp. 80—120°) versetzt und im offenen Gefäß freiwilliger Verdunstung überlassen. Zuerst schied sich ein dunkelrotes Harz ab. Aus der davon abgegossenen Flüssigkeit kamen allmählich gelbe Krystalle heraus, die durch vielfaches Umkrystallisieren aus Benzol in weiße, seidenglänzende Nadeln übergingen. Sie schmolzen von 100° ab zu einem zähen Harz zusammen.

2.415 mg Sbst.: 6.430 mg  $CO_2$ , 1.155 mg  $H_2O$ . — 6.470 mg Sbst.: 0.897 ccm N (17°, 748 mm).

$C_{32}H_{28}O_2N_6$ . Ber. C 72.72, H 5.30, N 15.91. Gef. C 72.61, H 5.35, N 16.06.

Methylen-bis-yangonalacton: Wir lösten 1 g Lacton in 60 ccm kochenden Eisessigs, fügten 0.5 ccm 40-proz. Formaldehyd-Lösung hinzu und erhitzten auf dem Wasserbade, bis (nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stde.) die Abscheidung des Kondensationsproduktes beendet war. Nach dem Umkrystallisieren aus Xylol bildete es gelbe Nadelchen vom Schmp. 269° (unt. Zers.).

2.355 mg Sbst.: 5.970 mg  $CO_2$ , 1.060 mg  $H_2O$ .

$C_{20}H_{24}O_8$ . Ber. C 69.60, H 4.80. Gef. C 69.73, H 5.08.

Als wir 0.5 g des Stoffes mit 5 ccm Acetanhydrid kochten, löste er sich langsam, aber vollständig. Dann schieden sich feine Nadeln einer Mono-acetylverbindung aus. Sie wurden abgesaugt, mit Methanol gewaschen und aus Xylol umkrystallisiert, aus dem sie sich in langen, gelben, zu Rosetten gruppierten Nadeln absetzten; Schmp. 252°.

2.105, 1.740 mg Sbst.: 5.310, 4.380 mg  $CO_2$ , 0.925, 0.795 mg  $H_2O$ .

$C_{25}H_{22}O_8 (CO.CH_3)_2$ . Ber. C 67.78, H 4.83.

$C_{20}H_{24}O_8 (CO.CH_3)$ . „ „ 68.63, „ 4.80.

Gef. „ 68.80, 68.63, „ 4.92, 5.11.

Methylen-bis-yangonin: Eine Lösung von 1 g Yangonin in 15 ccm Eisessig wurde mit 1 ccm Formaldehyd-Lösung versetzt, 1 Stde. auf 100° erwärmt und mit Wasser bis zu bleibender Trübung verdünnt. Darauf krystallisierte das Kondensationsprodukt in gelben Nadeln aus. Sie schmolzen nach 1-maligem Umkrystallisieren bei 253—254°.

2.625 mg Sbst.: 6.760 mg  $CO_2$ , 1.260 mg  $H_2O$ .

$C_{31}H_{28}O_8$ . Ber. C 70.72, H 5.30. Gef. C 70.23, H 5.37.

## II. Versuche mit Dihydro-yangonalacton.

O-Acetyl-dihydroyangonalacton: Entsteht bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von Dihydro-yangonalacton mit der 10-fachen Menge Acetanhydrid und bleibt in gelblichen Öltropfen zurück, wenn man das Reaktionsgemisch in Wasser einträgt. Aus seiner Lösung in trockenem Äther krystallisiert es bei langsamem Eindunsten in dicken Prismen, die bei 64° schmelzen.

2.850 mg Sbst.: 6.995 mg  $CO_2$ , 1.485 mg  $H_2O$ .

$C_{16}H_{16}O_5$ . Ber. C 66.64, H 5.59. Gef. C 66.94, H 5.83.

*C*-Acetyl-dihydro-yangonalacton: Aus dem *O*-Isomeren oder unmittelbar aus Dihydro-yangonalacton bei  $\frac{1}{2}$ -tägigem Kochen mit der 5-fachen Menge pyridin-haltigen Acetanhydrids. Das Acetanhydrid wird durch Wasser entfernt, der ungelöste Rest, ein dunkelgefärbtes Harz, durch Verreiben mit wenig Äther zur Krystallisation gebracht und danach einigemal aus Chloroform umgelöst. Er liefert so gelbliche Prismen vom Schmp.  $107-108^{\circ}$ , Misch-Schmp. mit dem „Dihydro-acetyl-isoyangonalacton“ von Borsche und Bodenstein unverändert.

*C*-Acetyl-dihydro-yangonalacton und Phenyl-hydrazin: Die Versuche wurden unter den in Abschnitt I angegebenen Bedingungen durchgeführt. Sie lieferten a) das normale Phenyl-hydrazon  $C_{22}H_{22}O_4N_2$  (VII,  $R = CH_3O.C_6H_4.CH_2.CH_2$ ); gelbe Prismen (aus Alkohol), Schmp.  $161^{\circ}$ .

2.835 mg Sbst.: 7.270 mg  $CO_2$ , 1.610 mg  $H_2O$ . — 4.950 mg Sbst.: 0.343 ccm N ( $21^{\circ}$ , 747 mm).

$C_{22}H_{22}O_4N_2$ . Ber. C 69.84, H 5.87, N 7.44. Gef. C 69.94, H 6.36, N 7.90.

b) die isomere Pyrazol-carbonsäure  $C_{22}H_{22}O_4N_2$  (VIII,  $R = C_9H_{11}O$ ) schwach gelbe Prismen (aus Methanol), Schmp.  $88^{\circ}$ .

2.905 mg Sbst.: 7.445 mg  $CO_2$ , 1.595 mg  $H_2O$ . — 5.660 mg Sbst.: 0.387 ccm N ( $22^{\circ}$ , 730 mm).

$C_{22}H_{22}O_4N_2$ . Ber. C 69.84, H 5.87, N 7.44. Gef. C 69.90, H 6.14, N 7.81.

c) das Phenyl-hydrazon der Pyrazol-carbonsäure,  $C_{28}H_{28}O_3N_4$  (IX,  $R = C_9H_{11}O$ ); weiße Prismen (aus Eisessig), Schmp.  $222^{\circ}$ .

2.730 mg Sbst.: 7.240 mg  $CO_2$ , 1.490 mg  $H_2O$ . — 5.955 mg Sbst.: 0.593 ccm N ( $21^{\circ}$ , 767 mm).

$C_{28}H_{28}O_3N_4$ . Ber. C 71.79, H 5.98, N 11.97. Gef. C 72.33, H 6.11, N 11.67.

Benzolazo-dihydro-yangonalacton: Krystallisiert aus Alkohol in orangefarbenen Prismen und schmilzt bei  $154^{\circ}$ .

7.190 mg Sbst.: 0.520 ccm N ( $23^{\circ}$ , 756 mm).

$C_{20}H_{18}O_4N_2$ . Ber. N 8.05. Gef. N 8.30.

Methylen-bis-dihydro-yangonalacton: Wir haben den Stoff bisher nur als farbloses Harz erhalten. Nachdem wir dieses  $\frac{1}{2}$  Stde. mit der 10-fachen Menge Acetanhydrid gekocht hatten, krystallisierten aus der erkalteten Flüssigkeit auf mechanischen Anreiz lange, gelbliche Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Xylol bei  $162^{\circ}$  schmolzen und sich bei der Analyse als Monoacetat des Methylen-bis-dihydro-yangonalactons erwiesen.

2.735 mg Sbst.: 6.890 mg  $CO_2$ , 1.325 mg  $H_2O$ .

$C_{31}H_{30}O_6$ . Ber. C 68.41, H 5.50. Gef. C 68.69, H 5.42.

Methyl-2-[ $\beta$ -*p*-methoxyphenyl-äthyl]-6-pyron-4 (X): 1 g *C*-Acetyl-dihydro-yangonalacton wurde mit 5 ccm rauchender Salzsäure  $3\frac{1}{2}$  Stdn. auf  $120^{\circ}$  erhitzt. Auch nach dem Erkalten herrschte noch starker Druck im Rohr. Sein Inhalt bestand aus einer braunen Flüssigkeit, die von dem unangegriffenen Rest des Ausgangsmaterials (etwa 0.3 g) abfiltriert und im Exsiccator stark eingengt wurde. Das dabei auskrystallisierende Pyron-Hydrochlorid lösten wir in 200 ccm warmen Wassers, fügten Kaliumacetat-Lösung hinzu, filtrierten und ließen erkalten. Nach einiger Zeit schied sich das Pyron in flachen, farblosen Nadeln ab, die nach nochmaligem Um-lösen bei  $93^{\circ}$  schmolzen. Im evakuierten Exsiccator zerfielen sie (wohl unter

Abgabe von Krystallwasser) zu einem weißen Pulver, dessen Schmp. bei 122° lag. Letzteres wurde analysiert.

2.760 mg Sbst.: 7.390 mg CO<sub>2</sub>, 1.665 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 73.77, H 6.56. Gef. C 73.02, H 6.75.

### III. Versuche mit Triacetsäure.

Triacetsäure<sup>8)</sup>: Je 10 g Dehydracetsäure werden in 30 g 90-proz. Schwefelsäure gelöst. Das Kölbchen wird in ein auf 70° angeheiztes Ölbad eingesenkt, langsam weiter erwärmt, bis die Temperatur der Lösung auf 130° gestiegen ist, und dabei belassen, bis ein Tropfen beim Vermischen mit Wasser keine Krystalle mehr abscheidet (ca. 2 Min.). Jetzt kühlt man möglichst schnell auf 0° ab und rührt danach in 40 ccm Eiswasser ein. Nach einigen Minuten krystallisiert Triacetsäure in farblosen Nadeln aus, die scharf abgesaugt und mit etwas Eiswasser nachgewaschen werden. Ausbeute nach dem Trocknen auf Ton 4–5 g; Schmp. 185°. Sie gab in Äther mit Diazo-methan glatt das bereits auf anderem Wege erhaltene Methyl-2-methoxy-6-pyron-4 (aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 81°) und wurde ohne weitere Reinigung zu den folgenden Versuchen verwandt.

Triacetsäure und Phenyl-hydrazin: C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>4</sub> (XI, R = CH<sub>3</sub>). Wenn man 1 g Triacetsäure in 6 ccm Eisessig mit 2 g Phenyl-hydrazin 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, fällt ein Öl aus, das im Laufe eines Tages erstarrt. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bildet es weiße Krystalle vom Schmp. 153–155°.

24.85 mg Sbst.: 64.44 mg CO<sub>2</sub>, 12.53 mg H<sub>2</sub>O. — 139.2 mg Sbst.: 22.0 ccm N (22°, 753 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. C 70.59, H 5.88, N 18.30. Gef. C 70.72, H 5.64, N 18.12.

Triacetsäure und Diazobenzol: 1.26 g Triacetsäure (0.01 Mol.) in 21 ccm 10-proz. Natriumcarbonat-Lösung werden bei 0° mit der Diazolösung aus 0.93 g Anilin verrührt. Dabei scheidet sich Benzolazo-triacetsäure in gelben, krystallinen Flocken ab. Aus Methanol krystallisiert sie in prächtigen, gelbroten Prismen, die sich bei 188–189° verflüssigen.

25.23 mg Sbst.: 58.23 mg CO<sub>2</sub>, 9.47 mg H<sub>2</sub>O. — 152.6 mg Sbst.: 16.6 ccm N (23°, 752 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 62.61, H 4.35, N 12.19. Gef. C 62.90, H 4.20, N 12.41.

1 g davon wurde ebenso wie Triacetsäure mit Phenyl-hydrazin umgesetzt und weiterverarbeitet. Dabei entstand ein Stoff C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>6</sub>, der aus Methanol in gelben, bei 183–184° schmelzenden Blättchen herauskam.

119.6 mg Sbst.: 21.4 ccm N (21°, 755 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>6</sub>. Ber. N 20.49. Gef. N 20.63.

Methylen-bis-triacetsäure, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>: Besser als nach den Angaben von Dieckmann und Breest (a. a. O.) erhielten wir Methylen-bis-triacetsäure durch 1-stdg. Erwärmen von 5 g Triacetsäure in 10 ccm Eisessig mit 5 ccm Formalin. Beim Erkalten krystallisierte sie in farblosen Nadeln vom Schmp. 251° aus; Ausbeute etwa 4.8 g. Durch 1/2-stdg. Kochen mit der 10-fachen Menge Acetanhydrid wird sie in eine Diacetylverbindung verwandelt, die sich beim Erkalten der Lösung ausscheidet und nach dem

<sup>8)</sup> siehe auch Collie, Journ. chem. Soc. London 59, 609 [1891].



Umkristallisieren aus Methanol weiße, verfilzte Nadeln vom Schmp. 192° bildet.

24.27 mg Subst.: 52.30 mg CO<sub>2</sub>, 9.47 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>(O.CO.CH<sub>3</sub>). Ber. C 58.82, H 4.57.

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>(O.CO.CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ber. C 58.62, H 4.59. Gef. C 58.77, H 4.36.

Mol.-Gew.: 17.1 mg Subst. in 104.0 mg Campher: Δ = 18° (2×).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>. Ber. Mol.-Gew. 306. C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>. Ber. Mol.-Gew. 348. Gef. Mol.-Gew. 365.

Bei der Kuppelung mit 2 Mol. Diazobenzol in soda-alkalischer Lösung wird Methylen-bis-triacetsäure gespalten. Es entsteht ausschließlich Benzol-azo-triacetsäure vom Schmp. 188–189°. Misch-Schmp. mit einem Vergleichs-Präparat unverändert.

Benzal-bis-triacetsäure: 1 g Triacetsäure in 3 ccm Eisessig wird 15 Min. mit 1 g Benzaldehyd gekocht. Nach dem Erkalten versetzt man mit einigen Tropfen Wasser. Dadurch wird ein farbloses Öl gefällt, das bald erstarrt und aus Methanol in dicken Platten vom Schmp. 215° herauskommt.

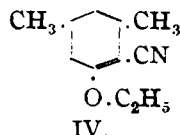
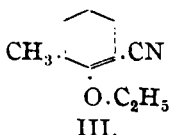
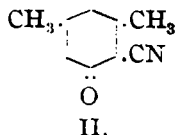
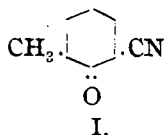
20.90 mg Subst.: 51.43 mg CO<sub>2</sub>, 8.08 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 67.06, H 4.74, Gef. C 67.12, H 4.32.

## 162. K. v. Auwers und F. Enbergs: Über Alkylierung hydroaromatischer Cyan-ketone.

(Eingegangen am 4. April 1932.)

Es ist seinerzeit<sup>1)</sup> mitgeteilt worden, daß bei der Einwirkung von Methyl-, Allyl- und Benzylbromid auf das Natriumsalz des 1.2-Cyan-cyclohexanons ganz überwiegend *C*-Derivate entstehen, während Äthyl- und Propylbromid vorzugsweise *O*-Äther liefern. Um zu prüfen, ob etwa der Verlauf der Umsetzung von Substituenten im Ring beeinflußt werden kann, haben wir ein paar entsprechende Versuche mit dem 1-Methyl-3-cyan-cyclohexanon-(2) (I) und dem 1.3-Dimethyl-4-cyan-cyclohexanon-(5) (II) angestellt. Es war denkbar, daß bei der ersten Verbindung die Bildung von *O*-Äthern, bei der zweiten die Entstehung von *C*-Derivaten erschwert und dadurch das Mengenverhältnis der beiden Arten von Umsetzungsprodukten verschoben werden würde.



Die Versuche haben das Gegenteil erwiesen, denn Äthylbromid verwandelte beide Ketone in *O*-Äther, während Benzylbromid das Keton I und Allylbromid das Keton II in die entsprechenden *C*-Derivate überführte. Von einem Einfluß der Substituenten war nichts zu spüren; im Gegenteil schienen hier die Umsetzungen einseitiger zu verlaufen als in den früher untersuchten Fällen, denn es konnte jeweils nur eins der beiden zu erwartenden

<sup>1)</sup> B. 61, 410 [1928].