

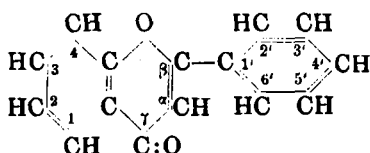
188. Carl Bülow und Hermann Wagner: Ueber Derivate des [1.4-Benzopyranols], der Muttersubstanz einer neuen Klasse von Farbstoffen.

[Mittheilung aus dem Laboratorium des chemischen Instituts der Universität Tübingen.]

(Eingeg. am 15. April 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Einleitung.

Als Grundkörper einer Reihe von gelben, dem Pflanzenreiche entstammenden Farbstoffen, wie Apigenin, Chrysin und Luteolin, ist das Flavon¹⁾ — » β -phenylsubstituirtes Benzo- γ -pyron« — erkannt worden. Seine Constitutionsformel



wurde von v. Kostanecki²⁾ zunächst rein hypothetisch construiert, späterhin indessen von ihm durch synthetischen Aufbau aus seinem 2'-Oxybenzalacetophenon: $\text{HO} \cdot (1) \text{C}_6\text{H}_4(2) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ vollständig bewiesen³⁾, indem er diesen Körper in Acetoxy-benzalacetophenondibromid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, überführte und aus ihm durch Abspaltung von zwei Molekeln Bromwasserstoffsäure mittels Alkali das Flavon gewann.

Ist in Letzterem das α -Wasserstoffatom des γ -Pyroneinges durch Hydroxyl ersetzt, so bezeichnet v. Kostanecki dieses spezielle Oxyflavon, das β -Phenyl- α -oxybenzo- γ -pyron, von dem sich die Pflanzenarben Fisetin, Kämpferid, Quercetin, Rhamnetin, Isorhamnetin, Rhamnazin, Morin und Myricetin ableiten, als Flavonol. Des weiteren schlägt er neuerdings⁴⁾ vor, das Benzo- γ -pyron oder [1.4-Benzopyron]⁵⁾ mit dem Trivialnamen »Chromon« zu benennen.

Reductionsproducte von Derivaten dieser Verbindung, in denen das Ketosauerstoffatom durch $:(\text{H} \cdot \text{OH})$ oder $:(\text{H}_2)$ ersetzt worden ist,

¹⁾ Hans Rupe, die Chemie der natürlichen Farbstoffe. Braunschweig 1900. S. 18 ff.

²⁾ v. Kostanecki, diese Berichte 26, 2901 [1893]; v. Kostanecki und Tambor, diese Berichte 28, 2302 [1895].

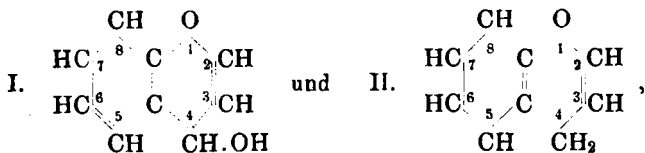
³⁾ Feuerstein und v. Kostanecki, diese Berichte 31, 710 und 1757 [1898].

⁴⁾ M. Block und St. v. Kostanecki, diese Berichte 33, 471 [1900].

⁵⁾ M. M. Richter, Lexikon der Kohlenstoffverbindungen, S. 21 No. 168.

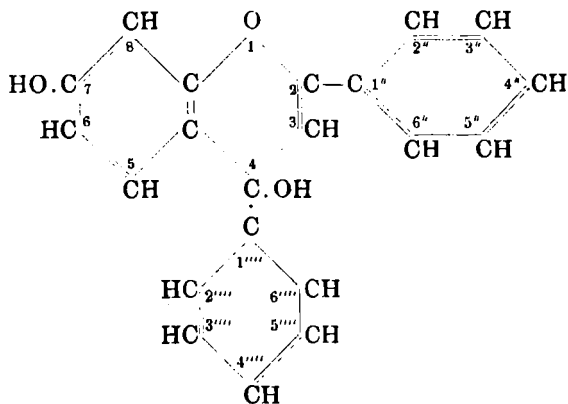
sind bis jetzt, nach den sonst gebräuchlichen Hydrirungsmethoden, aus Chromonabkömmlingen noch nicht erhalten worden.

Da es uns nun, unter Zugrundelegung von früheren Beobachtungen und Versuchen Bülow's, geglückt ist, auf synthetischem Wege zu einer ganzen Reihe derartiger Substanzen zu gelangen, so schlagen wir vor, in Anlehnung an die M. M. Richter'sche Nomenclatur der Kohlenstoffverbindungen, die Muttersubstanzen:



I als [1.4-Benzopyranol] oder »1.4-Chromanol« und II als [1.4-Benzopyran] oder »1.4-Chroman« zu benennen, die zwiespältige Bezeichnung der Kohlenstoffatome der α - und γ -Pyronringe mit α , β und γ überhaupt fallen zu lassen und an Stelle dessen, wie in den Formeln angedeutet worden ist, wo nöthig, die Zahlen 1—8 zu benutzen.

Demzufolge würde z. B. eine Verbindung, der die Constitutionsformel¹⁾:



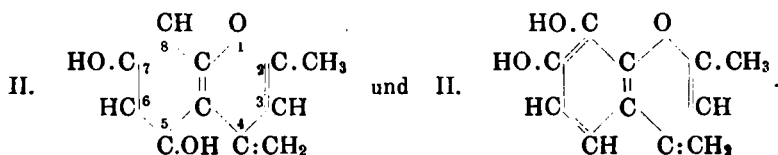
zukommt, als 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] bzw. 2.4-Diphenyl-7-oxy-[chromanol] zu bezeichnen sein, und das v. Kostanecki'sche »Flavon« oder » β -Phenyl-benzo- γ -pyron« (in welchem die β - und γ -Kohlenstoffatome das α -genannte Kohlenstoffatom (3) zwischen sich nehmen, während ebendasselbe Kohlenstoffatom (3) des α -Pyronringes den Index β erhalten hat) auch noch

¹⁾ Die Substanz ist auf meine Veranlassung von Hrn. Walter von Sicherer hergestellt worden. Wir beide werden über sie und ihre Abkömmlinge demnächst berichten.

Carl Bülow.

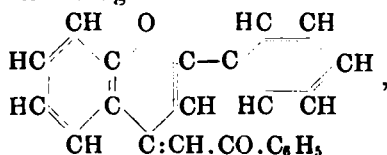
nochmaligen Wasseraustritt, als Endproduct das Anhydro-2.4-dimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol], welches auch Anhydro-2.4-dimethyl-7-oxy-[chromanol] oder 2-Methyl-4-methylen-7-oxy-[1.4-benzopyran] oder 2-Methyl-4-methylen-7-oxy-[chroman] genannt werden kann.

Ganz ebenso bilden sich aus Phloroglucin bezw. aus Pyrogallol und Acetylaceton die Körper

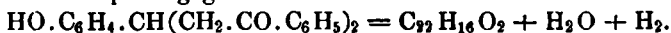


II ist: Anhydro-2.4-dimethyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranol] oder 2-Methyl-4-methylen-5.7-dioxy-[1.4-chroman], und III Anhydro-2.4-dimethyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranol] oder 2-Methyl-4-methylen-7.8-dioxy-[1.4-chroman].

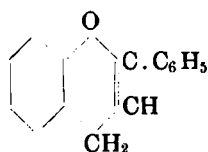
W. Feuerstein und St. von Kostanecki¹⁾ haben vor einiger Zeit einen [1.4-Benzopyran]-Abkömmling, die von ihnen »Phenacylid-flaven« genannte Verbindung:



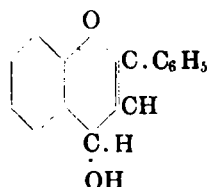
nach folgender Gleichung aus dem 2-Oxybenzal-diacetophenon unter Wasserstoffabspaltung gewonnen:



Wenn sie nun bei dieser Gelegenheit vorschlagen, die hypothetische Verbindung:



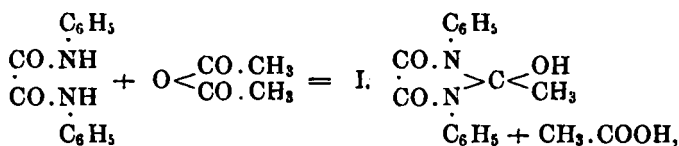
als »Flaven« zu bezeichnen, so erhebt sich dagegen das Bedenken, dass folgerichtig das Product



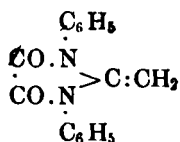
¹⁾ Diese Berichte 32, 710 1898].

den schon vergebenen Namen »Flavenol« erhalten müsste, ein Grund, der uns leider veranlassen wird, von dem v. Kostanecki-schen Vorschlage abzusehen.

Die oben erwähnte, an sich ja immerhin auffällige Wasserabspaltung zwischen der Hydroxyl- und der Methyl-Gruppe des Pyranolringes findet ihr Analogon bei der Bildung von Vinylidenverbindungen aus Oxaniliden und Essigsäureanhydrid. Wie v. Pechmann¹⁾ und Ansel²⁾ zeigten, verläuft die Reaction zwischen den genannten Substanzen folgendermaassen:



wobei das nicht fassbare Zwischenproduct I sofort unter dem Einfluss des überschüssig angewandten Essigsäureanhydrids unter Wasserabspaltung in Vinylidenoxanilid



übergeht.

Die vorstehend genannten Anhydro-[1.4-benzopyranol]-derivate besitzen die sehr bemerkenswerthe Eigenschaft, sich gegen Halogenwasserstoffsäuren und andere starke Säuren als schwache Basen zu verhalten, da sie sich mit ihnen zu salzartigen Verbindungen vereinigen, die indessen, je nach der Natur der Componenten, durch Wasser mehr oder weniger leicht dissociirt werden.

In dieser Eigenschaft stimmen unsere 1.4-Benzopyranolabkömmlinge einestheils mit der überwiegenden Anzahl von Pflanzenfarbstoffen³⁾ und, wie wir in einer späteren Abhandlung über die Beziehungen unserer neuen Klasse von Verbindungen zum Haematoxylin und Brasilin erörtern werden, anderentheils auch mit dem Haematein und Brasilein überein; ihre Substitutionsproducte aber zeigen, wiederum im Einklang mit den genannten Pflanzenfarben, ein solches Verhalten gegen Säuren im allgemeinen nicht mehr.

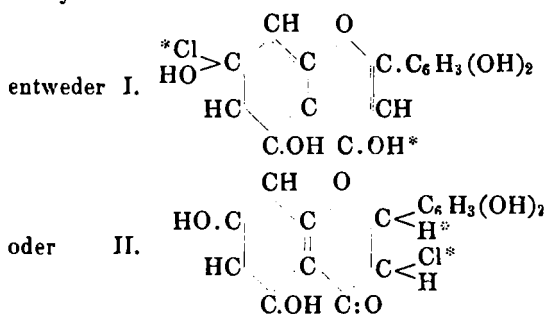
Was nun die Constitution der salzartigen Verbindungen anbetrifft, so hat A. G. Perkin für die Flavonderivate zwei Formeln, die

¹⁾ v. Pechmann, diese Berichte 30, 2792 [1897].

²⁾ Ansel, über Vinylidenoxanilid. Inaugural-Dissertation Tübingen 1899.

³⁾ Nur Chrysin und Apigenin (Oxychrysin) geben keine Säurederivate.

chinoide (I) und die nicht chinoide (II) discutirt. Ihm zufolge wäre das Luteolinhydrochlorat



Ueberträgt man diese Anschauungen auf die Hydrochlorate unserer Anhydro-2.4-dimethyl-[1.4-benzopyranole], so ist ohne Weiteres die chinoide (I) Formel, als weniger wahrscheinlich, auszuschliessen, während ihnen die nichtchinoide (II) Formel mutatis mutandis sehr wohl zukommen kann. Man hat nur anzunehmen, dass hier, wie das bei ungesättigten Verbindungen ja häufig beobachtet werden kann, die doppelte Bindung zwischen dem zweiten und dritten Kohlenstoffatom des Pyronringes, unter gleichzeitiger Anlagerung von Salzsäure, in die einfache übergeht.

Während einzelne der Chlorhydrate der Anhydro-2.4-dimethyl-[1.4-benzopyranole] den Analysenergebnissen zufolge eine oder mehrere Molekeln Wasser enthalten, sodass man, wenn man sie allein von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, geneigt sein könnte, ihnen die Hydratformel zu ertheilen, konnten wir dementgegen constatiren, dass die gesammten sonstigen Derivate, wie die pikrinsäuren Salze, die Acetylverbindungen, die Methylester und auch die freien Basen nur in der Anhydroform erhältlich sind. Diese Beobachtungen zwingen uns zu der Annahme¹⁾, dass auch in den erwähnten salzartigen Verbindungen wirkliche Anhydrokörper im obigen Sinne vorliegen, und dass das in ihnen enthaltene Wasser als Krystallwasser aufzufassen ist.

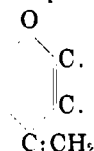
Nach den schönen Untersuchungen von St. v. Kostanecki ist zu folgern, dass die concentrirt schwefelsäure Lösung aller sich vom Resorcin ableitenden Flavone²⁾ mehr oder weniger intensive Fluorescenz zeigen. Diese Erscheinung wurde bei den meisten der natürlichen Pflanzenfarben, wie beim Chrysin, Apigenin, Kaempferid, Luteolin, Rhamnetin, Quercetin, Myricetin u. s. w., denen das

¹⁾ Andere Beweise für diese Thatsache werde ich, gemeinsam mit den Herren W. v. Sicherer und H. Grotowski durch weitere Arbeiten über 1.4-Benzopyranole demnächst erbringen. Bülw.

²⁾ Diese Berichte 32, 696, 710, 1757 [1898]; 33, 317, 321, 1032, 1034, 1037 [1899] u. a. m.

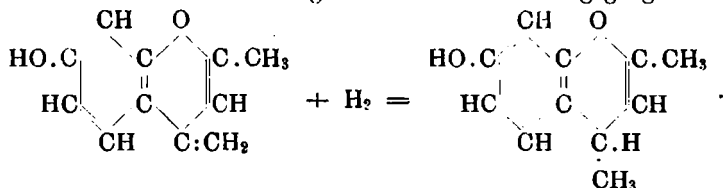
Phloroglucin zu Grunde liegt, nicht beobachtet. Genau den gleichen Unterschied zeigen unsere 1.4-Benzopyranole: Die Lösungen des Condensationsproductes von Resorcin mit Acetylaceton und einige seiner Abkömmlinge fluoresciren unter denselben Umständen stark, während diejenigen des Phloroglucins und des Pyrogallols mit dem genannten 1.3-Diketon diese Eigenschaft nicht oder nur ganz undeutlich erkennen lassen.

Die Hydrochlorate unserer neuen Verbindungen zeigen in ihrem Verhalten zur thierischen Faser ausgesprochenen Farbstoffcharakter, der am charakteristischsten beim Pyrogallolproduct zu Tage tritt, da in ihm die auxochromen Hydroxyle in der färbereitechnisch wichtigen Orthostellung zu einander stehen. Als ihre chromophore Gruppe ist der Atomcomplex :



anzusehen, welcher sich von demjenigen der Flavone nur dadurch unterscheidet, dass an Stelle des Sauerstoffatoms hier der zweiwerthige Methylenrest steht.

Und noch eine andere Eigenschaft der überwiegenden Mehrzahl aller bis jetzt bekannten Farbstoffklassen finden wir auch bei den 1.4-Benzopyranolen bestens ausgeprägt: die Ueberführbarkeit in Leukoverbindungen, welche durch Oydationsmittel wieder in die eigentlichen Farbstoffbasen zurückverwandelt werden können. Diese Leukoverbindungen sind durchgängig weisse, amorphe Substanzen, die alle mehr oder weniger durch die oxydirende Wirkung des Luftsauerstoffes einen Farbstich haben. Sie zeigen nicht mehr die Fähigkeit, mit Säuren additionelle Verbindungen zu geben. Die Hydrirung erstreckt sich nicht auf den Pyrankern, da, wie in einer zweiten Arbeit an einer acetylrten Leukobase bewiesen werden konnte, Bromaddition nicht mehr stattfindet, sondern Bromsubstitution unter Entwicklung von Bromwasserstoff; die Reaction muss also in folgendem Sinne vor sich gegangen sein:

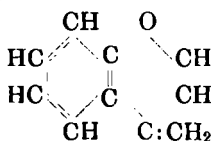


Die Pikrinsäureadditionsproducte der Anhydrooxy-2.4-dimethyl-[1.4-benzopyranole].

In derselben Weise wie die Anhydrooxy-2.4-dimethyl-[1.4-benzopyranole] mit starken Mineralsäuren, wie z. B. mit der Schwefelsäure und dem Chlorwasserstoff Additionsproducte zu bilden vermögen, so

verbinden sie sich auch mit Pikrinsäure zu additionellen, gut krystallisirenden Verbindungen. Sie sind, wie jene, stets in dem Verhältniss zusammengesetzt, dass auf eine Molekel Farbstoffbase eine Molekel Pikrinsäure kommt und ähneln auch noch insofern den Mineralsäureadditionsproducten, als sie, wie diese, stets gelber gefärbt erscheinen als die entsprechenden freien »Farbstoffbasen«. So z. B. ist die Farbe des freien Resorcin-Acetylaceton-Condensationsproductes orangeroth, diejenige seiner Chlorwasserstoff- und Pikrinsäure-Verbindungen rein hellgelb.

Im Gegensatz zu den mineralsauren Salzen der Anhydro-[1.4-benzopyranole], die in den meisten Fällen Krystallwasser enthalten, zeigen die pikrinsauren Salze diese Eigenschaft nicht, d. h. die ihnen zu Grunde liegende Muttersubstanz ist das »Anhydro-4-methyl-[1.4-benzopyranol]« von der Formel:



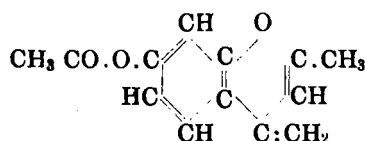
Sie unterscheiden sich von jenem weiterhin durch ihre grössere Schwerlöslichkeit. Es entspricht dieser Eigenschaft deshalb vollkommen, dass selbst aus einer stark angesäuerten Lösung des chlorwasserstoffsäuren Salzes sich durch Pikrinsäureresolution das Pikrat schnell in schön krystallinischer Form abscheidet. Zum Umkrystallisiren desselben sind schwache Pikrinsäurelösungen zu nehmen, da sonst Dissociation stattfindet, ebenso zum Nachwaschen der abgesaugten Niederschläge; denn verwendet man dazu reines, heisses Wasser, so nimmt das Präparat schnell die Farbe der Base an, während die Pikrinsäure in das Waschwasser geht.

Die Acetylringsproducte der Anhydrooxy-2.4-dimethyl-[1.4-benzopyranole].

Versucht man die Anhydrooxy-2.4-dimethyl-[1.4-benzopyranole] durch längeres Kochen mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu acetyliren, so tritt Zersetzung der Verbindungen ein, denn man erhält als Reactionsproduct nur schmutzige Harzmassen. Dagegen gelingt die Acetylrung, wenn man die obigen Körper kurze Zeit, kaum eine Stunde, mit einer Mischung von Natriumacetat, Eisessig und der doppelten Gewichtsmenge des theoretisch nöthigen Essigsäureanhydrids zum Sieden erhitzt. Man beobachtet dabei, dass die gelbe Lösung, wenn sie die Temperatur von etwa 100° angenommen hat, nach schmutziggrün hin umzuschlagen beginnt. Sobald die Intensität der Farbe nicht mehr zunimmt, ist die Reaction beendet, und man fällt nun die Acetylringsproducte mit Wasser aus. Sie sind, ähnlich den Farbstoffbasen, nicht krystallisationsfähig und

werden durch mehrmaliges Umlösen und vorsichtiges Wiederausfällen in einer Ausbeute von etwa 50 pCt. als weisse Pulver erhalten, die einen Stich in das Gelbliche besitzen.

Dem 7-Acetoxyanhydro-2.4-dimethyl-[1.4-benzopyranol] kommt die Constitutionsformel

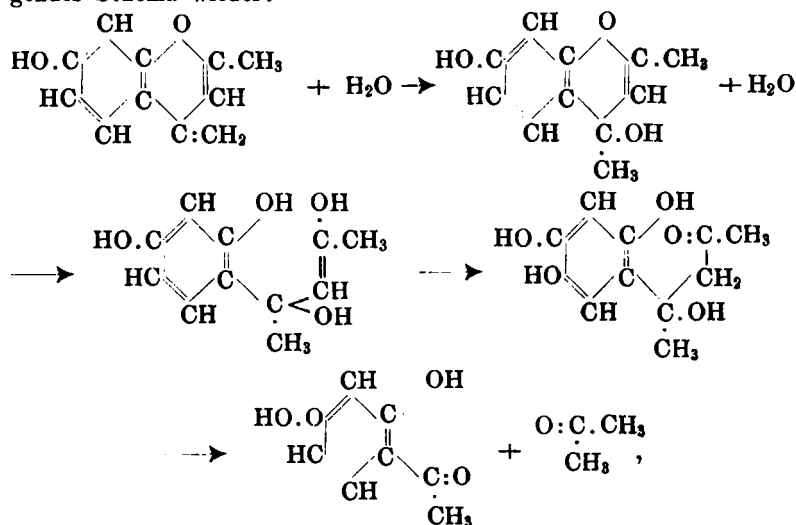


zu, d. h.: es tritt nur ein Acetyl in die charakterisirte Basenmolekel ein, während bei den entsprechenden Producten, gewonnen mit Hilfe von Phloroglucin und Pyrogallol unter den gleichen Acetylierungsbedingungen zwei Acetylreste aufgenommen werden.

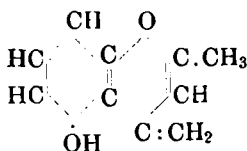
Die Spaltungsproducte der Oxyanhydro-2.4-dimethyl-[1.4-benzopyranole].

Ebenso wie bei den von Hlasiwetz, Piccard, A. G. Perkin¹, Herzig, von Kostanecki u. A. ausgeführten Untersuchungen über die Constitution der Flavonderivate, die Methode der Aufspaltung des Pyronrings mittels Alkalien die besten Anhaltspunkte für die genauere Kenntniss jener Verbindung lieferte, so konnten auch wir die neuen 1.4-Benzopyranole mit Hilfe dieser Spaltungsweise zum Theil sehr glatt in Körper zerlegen, die einen sicheren Rückschluss auf die Zusammensetzung jener zulassen.

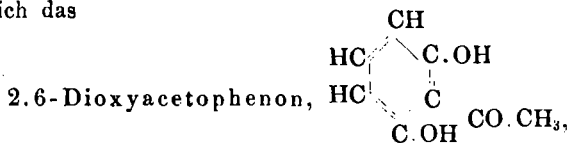
Als Prototyp dieses Vorganges geben wir den Spaltungsverlauf des Condensationsproductes von Resorcin mit Acetylaceton durch folgendes Schema wieder:



demzufolge als Endproducte Resacetophenon und Aceton auftreten müssen, und auch thatsächlich aufgefunden worden sind. Damit ist denn aber zu gleicher Zeit der Beweis geliefert, dass dem in Rede stehenden 1.4-Benzopyranol nur die obige und nicht die zweite theoretisch noch mögliche Formel



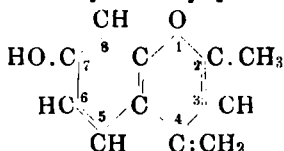
zukommen kann, da dann neben dem Aceton als zweites Spaltungsproduct sich das



hätte bilden müssen.

Experimentelles.

Condensationsproduct aus Resorcin und Acetylaceton:
Anhydro-2.4-dimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol],



11.0 g Resorcin werden in einer Mischung von 5 ccm Eisessig (100 procentig) und 10 g Acetylaceton unter schwachem Erwärmen gelöst und in diese Solution etwa 45 Min. lang scharf getrocknetes Chlorwasserstoffgas eingeleitet, während man gleichzeitig von aussen das reagircylinderförmige Condensationsgefäss durch kaltes Wasser abkühlt. Stellt man es nun wohl verschlossen in Eis, so krystallisirt im Laufe von 12—24 Stdn. das Anhydro-2.4-dimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrat als hellgelbe Masse aus. Das Ganze wird unter Kühlung mit 25 ccm absolutem Alkohol verrührt, dann abgenutscht und der auf dem Filter zurückbleibende Krystallbrei mit Aether nachgewaschen. 10 g des rohen Chlorhydrats löst man zum Umkrystallisiren in 40 ccm einer Mischung von 70 ccm absolutem Alkohol, 20 ccm Wasser und 10 ccm concentrirter reiner Salzsäure heiss auf. Fügt man zu dieser Lösung, nach dem Erkaltenlassen, ein Krystallsplitterchen, so schiesst das Chlorwasserstoffadditionsproduct des Pyranols in strohgelben Prismen an, die ein Molekül Krystallwasser enthalten.

Anhydro-2.4-dimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrat ist unlöslich in Aether und anderen indifferenten, organischen Solventien, leicht löslich mit chromgelber Farbe in angesäuertem Alkohol und Wasser. Von concentrirter Schwefelsäure wird es, indem sich Salzsäure abspaltet, fast farblos aufgenommen, dünne Lösungen zeichnen sich, besser als die concentrirten, durch äusserst intensive, schöne, grüne Fluorescenz aus. Versetzt man eine concentrirt-wässrige, mit einer Spur Salzsäure versetzte Solution des Chlorhydrates mit destillirtem Wasser, so findet theilweise Dissociation der salzartigen Verbindung statt, wobei die gelbe Farbe der Lösung in Rothorange übergeht. Die freie Farbstoffbase fällt man aus ihr durch Zusatz von genügend Natriumacetat in stumpf orangerothern, amorphen Flocken aus. Wird die schwach saure Lösung des Pyranolsalzes vorsichtig mit fixem Alkali versetzt, so fällt zunächst die Farbbase aus, welche sich indessen bereits in einem geringen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auflöst. Das Verhalten gegen Ammoniak ist ähnlich, nur gebraucht man zur Lösung des Niederschlages einen ziemlich grossen Ueberschuss von Ammoniak. Im Capillarrohr erhitzt, färbt sich das Chlorhydrat von 160° an dunkelgrün und wird bei etwa 200° schwarz.

0.2474 g Sbst.: 0.5252 g CO₂, 0.1316 g H₂O. — 0.2190 g Sbst.: 0.4643 g CO₂, 0.1160 g H₂O. — 0.3836 g Sbst.: 0.2409 g AgCl.

C₁₁H₁₀O₂ + HCl + H₂O. Ber. C 57.8, H 5.7, Cl 15.5.
Gef. » 57.9, 57.8, » 5.9, 5.9, » 15.5.

Darstellung der Farbstoffbase des Anhydro-2.4-dimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrates.

Versetzt man eine filtrirte und erkaltete Lösung des Chlorhydrates in schwach angesäuertem, verdünntem Alkohol mit überschüssigem Natriumacetat, so fällt das Anhydro-2.7-dimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] in orangefarbenen, amorphen Flocken aus, die abgesaugt und mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction gewaschen werden. Die feuchte Base wird zunächst im Vacuum über Schwefelsäure und endlich für die Analyse im Wasserstoffstrom bei 100° getrocknet, bis Gewichtsconstanz eingetreten ist¹⁾.

¹⁾ Wir haben beobachtet, dass durch einfaches Trocknen unserer amorphen Präparate im Vacuum über Schwefelsäure ihnen, selbst nach wochenlangem Stehen, nicht alle Feuchtigkeit entzogen werden konnte, da die Analyse stets einen um 1.5—3 pCt. zu niedrigen Kohlenstoffgehalt ergab. Die völlige Entwässerung wurde deshalb bei Temperaturen zwischen 40—110° im vollkommen trocknen, langsamen Wasserstoffstrom vorgenommen und ist im Laufe von 1—5 Stdn. beendet. Man bedient sich dazu mit Vortheil eines kleinen, im Sandbade stehenden Erlenmeyer-Kölbchens, dessen Boden mit der Substanz bedeckt ist. Es ist geschlossen mit doppelt durchbohrtem Kork, durch dessen

Anhydro-2.4-dimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] ist mit braunrother Farbe leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Pyridin, schwer löslich in Benzol, Chloroform, Essigester und Nitrobenzol und unlöslich in Aether und Ligroin. Gegen Alkali und concentrirte Schwefelsäure verhält es sich naturgemäss seinem Chlorhydrat entsprechend.

0.1286 g Subst.: 0.3553 g CO_2 , 0.0670 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 68.7, H 6.2.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$. » » 75.8, » 5.7.

Gef. » 75.4, » 5.8.

Spaltung des Anhydro-2.4-dimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols] durch 10-procentige Kalilauge.

Auf das Wesen des Spaltungsvorganges des Pyranol-Derivates brauchen wir an dieser Stelle nicht mehr einzugehen, da die Reaction im theoretischen Theil bereits genauestens erörtert worden ist.

In einem kurzhalsigen, 600 ccm fassenden Rundkolben werden 10 g des Anhydro-2.4-dimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrates in einer Lösung von 25 g Aetzkali in 100 ccm Wasser suspendirt. nach Zusatz einiger Siedesteinchen und Vorlage eines langen Liebig'schen Kühlers erhitzt man die alkalische Lösung langsam zum Kochen, wodurch sofort die Spaltung des Pyranolderivates eingeleitet wird; denn mit den wieder condensirten Wasserdämpfen geht gleichzeitig schon am Geruch erkennbares Aceton über. Man unterbricht die Destillation nach Verlauf von etwa 20 Min., bezw. dann, wenn der Ueberlauf kein Aceton mehr enthält.

Zum Destillationsrückstand fügt man die doppelte Menge Wasser hinzu, stumpft den grösseren Theil des freien Alkalis mit verdünnter Schwefelsäure ab und leitet in die noch immerhin stark alkalisch reagirende Flüssigkeit bis zur Uebersättigung Kohlensäuregas ein. Das dadurch in Freiheit gesetzte, phenolische Spaltungsproduct wird durch viermaliges Ausschütteln mit Aether extrahirt. Verdampft man den getrockneten und filtrirten, ätherischen Auszug, so hinterbleibt eine beim Abkühlen auf Eis krystallinisch erstarrende, gelbliche Masse. Sie wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus mit Salzsäure versetztem Wasser und nach dem Kochen ihrer Lösung mit wenig gereinigter Thierkohle durch den bei $142 - 142.5^\circ$ liegenden Schmelzpunkt charakterisirt und zeigte sich auch als das von Nencki

eine Bohrung ein bis dicht über den zu trocknenden Körper mündendes Glasrohr geht, durch welches in ganz langsamen Strome von Feuchtigkeit befreiter Wasserstoff geleitet wird. Das andere Loch trägt ein rechtwinklig gebogenes, zur Capillare ausgezogenes Rohr zum Entweichen des nun mit Wasserdampf geschwängerten Gases. Für den Fall, dass sich im oberen Theil des Kölbchens Wassertröpfchen condensiren sollten, entfernt man sie durch vorsichtiges, langsames Erwärmen mit der Bunsen-Flamme.

und Sieber¹⁾) beschriebene Resacetophenon in ihren übrigen Eigenschaften, so namentlich in dem Verhalten ihrer wässrigen Lösung gegen Eisenchlorid, als mit ihm übereinstimmend. Eine zum Ueberfluss ausgeführte Elementaranalyse ergab die theoretisch geforderten Zahlen:

0.1371 g Subst.: 0.3177 g CO₂, 0.0661 g H₂O.

C₈H₈O₃. Ber. C 63.2, H 5.3.

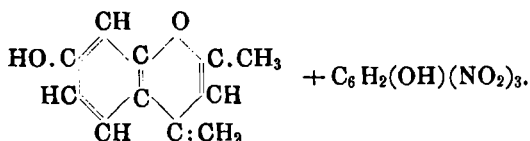
Gef. » 63.2, » 5.4.

Aus dem wässrigen acetonhaltigem Destillat wurde das Aceton durch mehrmalige fractionirte Destillation unter Zusatz von Chlorcalcium gewonnen. Es wurden schliesslich 1.2 g Flüssigkeit vom Sdp. 56° erhalten. Um sie unzweifelhaft als Aceton zu charakterisiren, wurde aus ihr, mit Hülfe von *p*-Nitrophenylhydrazin, das von Bamberger und Sternitzki zuerst gewonnene und beschriebene Aceton-*p*-nitrophenylhydrazon, (CH₃)₂C:N.NH.C₆H₄.NO₂, dargestellt, indem man zum Aceton die theoretisch erforderliche Menge *p*-Nitrophenylhydrazin, in möglichst wenig kaltem Eisessig aufgelöst, hinzugeibt. Nach kurzer Zeit erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, welcher von der Mutterlauge getrennt und mit gut abgekühltem Eisessig gewaschen wird. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wird das Nitrophenylhydrazon des Acetons in langen, goldgelben Nadeln erhalten, die in allen ihren Eigenschaften mit dem Bamberger'schen Product übereinstimmen.

0.1489 g Subst.: 40.1 ccm N (10°, 732 mm).

C₉H₁₁N₃O₃. Ber. N 30.2. Gef. N 30.4.

Darstellung des Pikrinsäureadditionsproductes des Anhydro-2.4-dimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols].



1 g des Anhydro-2.4-dimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrates wird in 75 ccm einer Mischung von 50 ccm 30-procentiger Essigsäure und 50 ccm Alkohol gelöst. Zur heissen Flüssigkeit fügt man 20 ccm einer siedenden Pikrinsäurelösung (1:15) und lässt nun langsam erkalten. Dabei scheidet sich das durch obige Formel charakterisirte Product in grünlich-gelben rhombischen Tafeln ab. Nach dem Absaugen wird die gewonnene Krystallmasse aus einer einprocentigen alkoholischen Pikrinsäurelösung umkrystallisirt, und

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 23, 147.

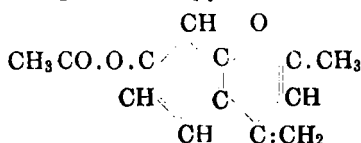
das abfiltrirte Präparat mit pikrinsäurehaltigem Aether auszuwaschen, da anderenfalls Dissociation der salzartigen Verbindung eintritt.

0.1363 g Sbst.: 0.2541 g CO_2 . 0.0414 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_9\text{N}_3$. Ber. C 50.6, H 3.2.

Gef. » 50.8, » 3.4.

Das Acetyilirungsproduct des Anhydro-2.4-Dimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols].



1 g des Anhydro-2.4-dimethyl-7-oxy [1.4-benzopyranol]-chlorhydrates wird mit einer Mischung von 1.5 g entwässertem Natriumacetat, 2 g Essigsäureanhydrid und 5 g Eisessig in einem kleinen Kölbchen mit der Stichflamme zum gelinden Sieden erhitzt. Sobald sich die Flüssigkeit ihrem Kochpunkt nähert, schlägt ihre braunrothe Farbe rasch in ein schmutziges Grün um. Nach Beendigung des Farbenwechsels wird die Flamme entfernt und das erkaltete Reaktionsgemisch unter gutem Rühren in Wasser gegossen, wobei ein grünlich-weisser flockiger Niederschlag entsteht. Nach dem Absaugen und Trocknen auf einem Thonteller wird er wiederholt in Acetonalkohol gelöst und durch Wasser ausgefällt, das endliche Product zunächst im Exsiccator über Schwefelsäure und schliesslich im Wasserstoffstrom, wie oben, bei 60° getrocknet. Die Ausbeute an gereinigtem Anhydro-2.4-dimethyl-7-acetoxy-[1.4-benzopyranol] beträgt etwa 50 pCt. der Theorie. Es stellt ein fast weisses, schwach gelblichiges, amorphes Pulver dar, das sich bis jetzt nicht in krystallinische Form bringen liess, und zeichnet sich aus durch seine leichte Löslichkeit in kaltem Aceton, in Chloroform, Aether, Essigester und Eisessig, ferner in Benzol, Nitrobenzol und heissem Alkohol, während es sich in kaltem Alkohol nur wenig löst. Es kann deshalb auch aus seiner concentrirten Acetonlösung durch Spiritus ausgefällt werden. Unlöslich ist der Körper in Ligroin. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Acetyilirungsproduct mit schwach gelber Farbe aufgenommen. Seine Lösung zeigt, im Gegensatz zu derjenigen der entsprechenden Base, nur sehr schwache Fluorescenz. Mit Salzsäure bildet es kein isolirbares Additionsproduct; beim Erhitzen im Capillarrohre sintert es bei $150-155^\circ$ zu einer harzigen Masse zusammen.

0.1256 g Sbst.: 0.3317 g CO_2 , 0.0654 g H_2O .

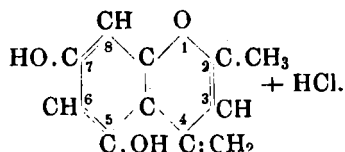
$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 72.2, H 5.5.

Gef. » 72.0, » 5.8.

Ein Methylierungsproduct des Anhydro-2.4-dimethyl-7-oxy-
[1.4-benzopyranols]

konnte, trotz mannigfacher Abänderungen der Versuchsbedingungen bis jetzt nicht erhalten werden, da bei Gegenwart von Alkali und Anwendung erhöhter Temperatur regelmässig Zerstörung des Pyranolkernes stattfand.

Condensationsproduct aus Phloroglucin und Acetylaceton:
Anhydro-2.4-dimethyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranol].



In einem Gemisch von 1 g Acetylaceton und 15 ccm Eisessig werden 1.62 g gereinigtes Phloroglucin in der Wärme gelöst. Dann kühlt man ab und leitet bei niedriger Temperatur sorgfältig getrocknetes Salzsäuregas ein. Schon nach Verlauf von wenigen Minuten beginnt die Abscheidung eines citronengelben Krystallpulvers, dessen Menge schnell zunimmt. Nachdem die Einwirkung des Chlorwasserstoffes ungefähr 15–20 Min. angedauert hat, kann man das Hydrochlorat des obigen Benzopyranols sofort abfiltriren. Es wird zunächst mit wenig Eisessig, dann mit angesäuertem Alkohol und schliesslich mit Aether ausgewaschen.

Für die Analyse wurde 1 g des Chlorwasserstoffadditionsproductes aus 300 ccm einer Mischung von 90 pCt. Alkohol und 10 pCt. concentrirter reiner Salzsäure umkrystallisirt. Der sich abscheidende Körper wird auf dem Filter mit Aether gewaschen, an der Luft getrocknet und dann sofort zur Analyse gebracht, da er bei längerem Liegen und namentlich im Vacuum über Schwefelsäure leicht einen Theil seiner Salzsäure verliert.

0.1652 g Sbst.: 0.3526 g CO₂, 0.0734 g H₂O. — 0.1654 g Sbst.: 0.3541 CO₂, 0.0751 g H₂O. — 0.3264 g Sbst. ergaben 0.2072 g AgCl.

C₁₁H₁₀O₃ + HCl. Ber. C 58.3, H 4.9, Cl 15.7.

Gef. » 58.2, 58.4, » 5.0, 5.1, » 15.7.

Die Substanz besitzt also, im Gegensatz zum Resorcincondensationsproduct, kein Krystallwasser, entspricht also von vornherein durchaus obigem Formelbild. Die citronengelben Krystalle bilden unregelmässige, büschelförmig vereinigte Blättchen. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Anhydro-2.4-dimethyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrat mit rein gelber Farbe aufgenommen; die Lösung zeigt — wiederum entgegen dem Anhydro-2.4-dimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] — keine Fluorescenz. Beim Behandeln mit

reinem, destillirtem Wasser tritt Dissociation in Base und Säure ein. Es ist unlöslich in Aether und anderen indifferenten, organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in 4 pCt. Chlorwasserstoff enthaltendem Alkohol, etwas leichter löslich in verdünntem, mit etwas Salzsäure versetztem Spiritus. Von ätzenden schwachen Laugen, ebenso wie von Ammoniakflüssigkeit, wird die aus dem Salz abgeschiedene Base mit bräunlich-rother Farbe aufgenommen und aus dieser Lösung das freie Pyranol-derivat durch Einleiten von Kohlensäuregas oder durch Zusatz von Essigsäure in gelblichen amorphen Flocken wieder ausgefällt. Im Capillarrohr erhitzt, beginnt die Substanz bei 250° sich zu schwärzen, ohne eigentlich zu schmelzen.

Darstellung der Farbstoffbase des Anhydro-2.4-dimethyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrates.

Zur Darstellung der Farbstoffbase wird das Hydrochlorat mit einer entsprechenden Menge Kaliumacetat gemischt und das Gemenge bei gelinder Wärme in viel Eisessig gelöst. Nach Verdünnen mit dem mehrfachen Volumen Wasser neutralisirt man die Lösung mit Soda, wodurch die Farbstoffbase in gelben Flocken ausgefällt wird, die bei längerem Stehen undeutlich mikro-krystallinisch werden und dieses Aussehen auch nach dem Trocknen im Exsiccator beibehalten. Die Substanz enthält dann noch eine Molekel Krystallwasser; ihre Elementaranalyse ergab die folgenden Werthe:

0.1616 g Sbst.: 0.3737 g CO₂, 0.0846 g H₂O. — 0.1288 g Sbst.: 0.2889 g CO₂, 0.0676 g H₂O.

C₁₁H₁₀O₃ + H₂O. Ber. C 63.5, H 5.8.

Gef. » 63.1, 63.3, • 5.9, 5.9.

Zur Bestimmung des Krystallwassers wurde die Farbstoffbase, wie vorstehend beschrieben, im bestens getrockneten Wasserstoffstrom bei 110—115° bis zur Gewichtsconstanz erhitzt.

0.2984 g Sbst. verloren 0,0269 g Wasser.

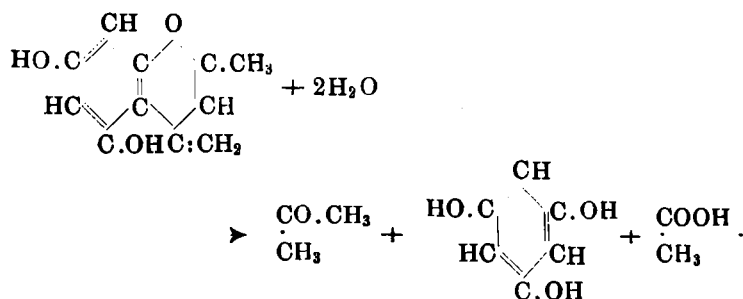
C₁₁H₁₀O₃ + H₂O. Ber. H₂O 8.7. Gef. H₂O 9.0.

In ihren sonstigen Eigenschaften stimmt die Farbstoffbase, das Anhydro-2.4-dimethyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranol], im Allgemeinen mit der entsprechenden, von uns genauer beschriebenen Monoxyverbindung überein.

Spaltung des Anhydro-2.4-dimethyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranols] durch 10-procentige Kalilauge.

So wie bei der Spaltung des Anhydro-2.4-dimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols] durch Kalilauge glatt Aceton und Resacetophenon entstehen, so sollte man annehmen, dass sich unter den gleichen Bedingungen aus der Dioxyverbindung Aceton und 2.4.6-Trioxycetophenon bilden müssten. Da als Zerlegungsproducte indessen neben Aceton,

Phloroglucin und Essigsäure aufgefunden werden, so ist anzunehmen, dass das primär entstandene Trioxyketon unter der Einwirkung des ätzenden Alkalis weiterhin in die zwei genannten Körper gespalten wurde, sodass der ganze Vorgang im Sinne folgenden Schemas zu deuten ist:



Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei der Spaltung des Resorcincondensationsproductes. Mit den Wasserdämpfen destillierte Aceton über, welches nach der beschriebenen Weise isolirt und charakterisirt wurde. Den alkalischen Destillationsrückstand stumpften wir zum grössten Theil mit Salzsäure ab, übersättigten ihn mit Kohlensäure und extrahirten das Phloroglucin durch oftmaliges Schütteln mit neuen Aethermengen. Das endlich isolirte Phloroglucin stimmte in allen seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften mit dem ursprünglich angewandten überein: es krystallisirt aus Wasser in weissen Blättchen vom Schmp. 209°; seine Lösung schmeckt süss, sie giebt die Eisenchloridreaction u. s. w.

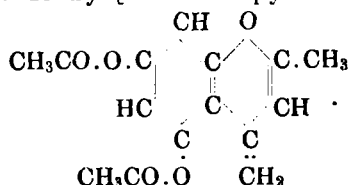
Neutralisirt man die phloroglucinfreie, doppeltkohlen-saures Alkali enthaltende, wässrige Lösung genauestens mit Salzsäure, dampft ein, übersättigt mit Salzsäure und extrahirt den Brei mit Aether, so lässt sich schliesslich noch Essigsäure durch bekannte Reactionen nachweisen.

Darstellung des Pikrinsäureadditionsproductes des Anhydro-2.4-dimethyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranols].

0.5 g des Anhydro-2.4-dimethyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrates werden in 25 ccm siedendem 50-procentigem Alkohol gelöst und zu dieser Lösung 10 ccm einer heissen, alkoholischen Pikrinsäure-solution (1 : 15) hinzugegossen. Die sich schnell abscheidende Krystallmasse wird aus Sprit, der $\frac{1}{2}$ pCt. Pikrinsäure enthält, umkrystallisirt; man gewinnt das Additionsproduct so in kleinen, gelben Prismen, die in ihren Eigenschaften, ebenso wie die ihr zu Grunde liegende Base, im Allgemeinen mit denjenigen der entsprechenden, sich vom Resorcin ableitenden Verbindung übereinstimmen.

0.1845 g Sbst.: 0.3308 g CO₂, 0.0547 g H₂O.
 $C_{11}H_{10}O_3 + C_6H_2(OH)(NO_2)_3 = C_{17}H_{13}O_{10}N_3$.
 Ber. C 48.7, H 3.1.
 Gef. » 48.9, » 3.3.

Das Acetylierungsproduct des Anhydro-2.4-dimethyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranols].



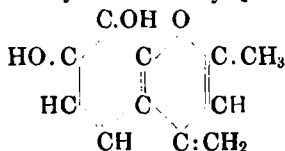
1 g des Pyranolchlorhydrates wird mit einer Mischung von 1.8 g entwässertem Natriumacetat, 2.5 g Essigsäureanhydrid und 5 g Eisessig langsam zum Kochen erhitzt und solange, d. h. etwa eine Stunde, im Sieden erhalten, bis eine Intensitätsvermehrung der schmutzig-grünen Farbe der Lösung nicht mehr zu bemerken ist. Dann giesst man in Wasser und arbeitet weiter wie bei dem beschriebenen Acetylierungsproduct der Resorcincondensation genau angegeben worden ist. Man erhält auf diese Weise ein gelblich-weisses, amorphes Pulver, das bis jetzt auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Es löst sich leicht in Aceton, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigester und Nitrobenzol, schwieriger in kaltem Alkohol und nicht in Ligoïn.

Schwefelsäure nimmt das Anhydro-2.4-dimethyl-5.7-disacetoxy-[1.4-benzopyranol] mit gelber Farbe auf; auch diese Lösung fluorescirt nicht. Beim Erhitzen im Capillarrohr sintert es zwischen 145—155° zu einer rothbraunen, harzigen Masse zusammen.

Zur Analyse wurde das exsiccatorrockne Präparat, um die letzten Spuren von anhaftender Feuchtigkeit zu entfernen, bei 60° im Wasserstoffstrom getrocknet.

0.1301 g Sbst.: 0.3138 g CO₂, 0.0621 g H₂O.
 $C_{15}H_{14}O_5$. Ber. C 65.7, H 5.1.
 Gef. » 65.8, » 5.3.

Condensationsproduct aus Pyrogallol und Acetylaceton:
 Anhydro-2.4-dimethyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranol],



In einem Gemisch von 25 ccm Eisessig und 10 g Acetylaceton werden 12.6 g Pyrogallol gelöst und in diese Lösung sorgfältig ge-

trocknetes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Bereits nach 10 Minuten hat die Flüssigkeit eine tief rothbraune Farbe angenommen, und es scheiden, wenn man noch weitere 30—40 Minuten Salzsäure einwirken lässt, dunkelorangerothe Krystalle ab. Dann lässt man die Reaktionsflüssigkeit mehrere Stunden in der Kälte stehen, filtrirt nun erst den Krystallbrei ab und wäscht ihn mit Eisessig und Aether aus. Das Rohproduct wird umkrystallisirt, indem man einen Theil desselben in 25 Theilen einer Mischung von 90 ccm Alkohol und 10 ccm reiner concentrirter Salzsäure heiss auflöst. Die nach längerem Stehen angeschossenen Krystalle werden wie angegeben von der Mutterlauge befreit, an der Luft getrocknet und dann sofort zur Analyse gebracht, da sie beim Liegen und im Exsiccator über Schwefelsäure Salzsäure verlieren. Das Anhydro-2.4-dimethyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrat krystallisirt mit einer Molekel Wasser in orangerothern Nadeln.

0.1590 g Sbst.: 0.3143 g CO_2 , 0.0795 g H_2O . — 0.3273 g Sbst.: 0.1922 g AgCl.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 54.0, H 5.3, Cl 14.5.

Gef. » 53.9, » 5.6, » 14.5.

Das Chlorhydrat wird von Schwefelsäure mit citronengelber Farbe aufgenommen, die Lösung zeigt, wie diejenige des entsprechenden Phloroglucinderivates und im Gegensatz zum Resorcincondensationsproduct, keine Fluorescenz. Behandelt man sie mit reinem Wasser, so spaltet die Verbindung Säure ab. Sie ist unlöslich in Aether und anderen indifferenten, organischen Lösungsmitteln, leicht löslich aber in angesäuertem Wasser und angesäuertem, verdünntem Alkohol mit orangerother Farbe. Fügt man Alkali im Ueberschuss hinzu, so entsteht im ersten Augenblick eine tiefblaue Lösung, deren Färbung indessen schnell in gelbbraun umschlägt, versetzt man aber vorsichtig mit verdünntem Ammoniak, so wird zunächst die Farbstoffbase in violettrothen, amorphen Flocken abgeschieden. Sie lösen sich indessen in überschüssigem Fällungsmittel wieder mit violetter Farbe auf, die zwar etwas beständiger als die blaue ist, jedoch ebenfalls bald in gelbbraun übergeht. Beim Erhitzen im Capillarrohr zersetzt sich das Chlorhydrat oberhalb 200°, ohne zu schmelzen.

Darstellung der Farbstoffbase des Anhydro-2.4-dimethyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranol]- chlorhydrates.

Man löst das Chlorhydrat in möglichst wenig, schwach mit Salzsäure angesäuertem Wasser auf und versetzt mit überschüssigem Natriumacetat, wodurch die Farbbase in Form eines violettrothen, amorphen Niederschlages abgeschieden wird, der abgenutscht und so lange mit Wasser nachgewaschen wird, bis der Ablauf keine Chlor-

reaction mehr zeigt. Man trocknet die Base zunächst im Vacuum über Schwefelsäure, dann im Wasserstoffstrom bei 100° bis zur Gewichtskonstanz. Die Elementaranalyse ergibt, dass auch hier ein Anhydrokörper vorliegt.

0.1135 g Sbst.: 0.2871 g CO₂, 0.0550 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₄. Ber. C 63.5, H 5.8.

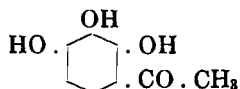
C₁₁H₁₀O₃. Ber. C 69.5, H 5.2.

Gef. » 69.0, » 5.4.

Die Farbstoffbase ist ein violettrothes, amorphes Pulver, welches sich, im Capillarrohr erhitzt, über 150° schwärzt, ohne einen Schmelzpunkt zu zeigen. Sie löst sich mit violettrother Farbe leicht auf in Alkohol, Aether und Pyridin, mit braunrother Farbe in Eisessig, ist schwerer löslich, und zwar wiederum violettroth, in Nitrobenzol, Chloroform und Essigester, sehr schwer löslich in Benzol und Aether und unlöslich in Ligroin. Letzteres fällt deshalb die Base — immer aber amorph — aus ihren geeigneten Lösungen aus.

Spaltung des Anhydro-2.4-dimethyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranols] durch 10-procentige Kalilauge.

Die Aufspaltung von 5 g des Chlorwasserstoffadditionsproductes wurde nach derselben Methode ausgeführt, die bei dem entsprechenden Resorcincondensationskörper genauer beschrieben worden ist. Nur muss man hier beim Destilliren sehr vorsichtig sein, da die Mischung, infolge starken Schäumens, die Neigung zeigt, leicht überzusteigen. Aus dem Destillat wurde nach bekanntem Verfahren Aceton isolirt, und durch Ueberführung in sein *p*-Nitrophenylhydrazon charakterisirt, der alkalische Destillationsrückstand wiederum zunächst mit einer zur Neutralisation ungenügenden Menge von Mineralsäure versetzt, und dann der Rest durch Einleiten überschüssiger Kohlensäure abgestumpft. Dieser Lösung lässt sich durch häufiges Ausschütteln mit Aether Gallacetophenon von der Constitutionsformel



entziehen, ein Körper, der bereits von Nencki und Sieber¹⁾ beschrieben und untersucht worden ist. Er wurde von uns in Form weisser, perlmutterglänzender Blättchen erhalten, die in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser aber nur wenig löslich sind und bei 168° schmelzen. Ihre Elementaranalyse lieferte die für die Formel des Gallacetophenons verlangten Zahlen:

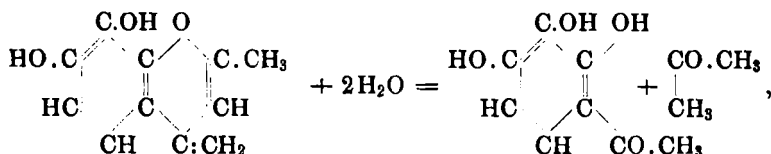
¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 23, 151.

0.1456 g Subst.: 0.3046 g CO₂, 0.0630 g H₂O.

C₈H₈O₄. Ber. C 57.1, H 4.7.

Gef. » 57.1, » 4.8.

Die ganze Aufspaltung des vorliegenden Pyranolderivates verläuft demnach, da andere Zersetzungsproducte nicht aufzufinden waren, nach folgender Gleichung:



eine Reaction, durch welche gleichzeitig die Constitutionsformel des Anhydro-2.4-dimethyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranols] eindeutig bestimmt wird.

Darstellung des Pikrinsäureadditionsproductes des Anhydro-2.4-dimethyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranols].

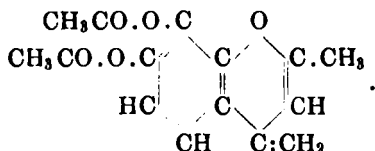
1 g des Chlorhydrates wird in einer Mischung von 10 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser gelöst, und diese Lösung mit 20 ccm einer Pikrinsäuresolution (1:15) versetzt. Das sich alsbald abscheidende Krystallpulver wird aus 60-procentigem Alkohol, der $\frac{1}{2}$ pCt. Pikrinsäure enthält, umkrystallisirt. Die gereinigte Pikrinsäureverbindung ist ein orangerotes, krystallinisches Präparat, bestehend aus zu Büscheln vereinigten feinen Nadelchen, die in ihren Eigenschaften mit den entsprechenden, bereits beschriebenen Körpern übereinstimmen, vor allem, wie auch diese, nur in der Anhydroform erhalten werden können.

0.1467 g Subst.: 0.2628 g CO₂, 0.0438 g H₂O.

C₁₇H₁₃O₁₀N₃. Ber. C 48.7, H 3.1.

Gef. » 48.9, » 3.3.

Das Acetyilirungsproduct des Anhydro-2.4-dimethyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranols],



1 g des Chlorhydrates werden mit 1.8 g geschmolzenem Natriumacetat, 2.5 g Essigsäureanhydrid und 8 g Eisessig in der schon beschriebenen Weise zum Sieden erhitzt und das Acetyilirungsproduct durch Eingiessen in Wasser ausgefällt. Durch wiederholtes Umlösen

wird das Anhydro-2.4 dimethyl-7.8-disacetoxy-[1.4-benzopyranol], nach dem Trocknen im Vacuum und im Wasserstoffstrom, als gelblich-weisses, amorphes Pulver erhalten, dem dieselben Eigenschaften zukommen, wie den beiden anderen, bereits beschriebenen Acetylpyranolen.

0.1240 g Subst.: 0.2965 g CO₂, 8.0576 g H₂O.

C₁₅H₁₄O₅. Ber. C 65.7, H 5.1.

Gef. » 65.2, » 5.2.

189. F. Kehrmann und J. Eichler¹⁾: Ueber Nitro- und Amino-Flavinduline.

(Eingegangen am 12. April 1901.)

In dem Patent No. 97639 sind einige Farbstoffe kurz beschrieben, welche durch Einwirkung von verschiedenen Aminobasen auf Flavindulin und Naphtoflavindulin erhalten werden. Wie in einer der früheren Mittheilungen²⁾ gezeigt ist, tritt bei der Einwirkung der Amine auf Flavindulin der Aminrest in den Benzolkern in *p*-Stellung zum dreiwertigen Stickstoff des Azinringes. Dass das Naphtoflavindulin³⁾ im Naphtalinkern angegriffen wird, wobei dann Derivate des Phenanthrorosindulins entstehen, dürfte aus Nachstehendem zur Genüge hervorgehen.

Wir haben ferner die Nitrirung des Flavindulins und Naphtoflavindulins studirt, die erhaltenen Nitrokörper reducirt und die so erhaltenen grünen Farbstoffe mit denjenigen verglichen, welche früher aus Mononitro- resp. Dinitro-Phenanthrenchinon erhalten und von Kehrmann und Kikine⁴⁾ beschrieben worden sind.

Aus dem Flavindulin entstehen bei nur kurze Zeit, 5–10 Minuten, andauernder Einwirkung rauchender Salpetersäure mindestens drei verschiedene Mononitroderivate, von denen eines in reinem Zustande isolirt werden konnte. Dasselbe ist mit keinem der bisher bekannten Mononitroflavinduline identisch und liefert durch Reduction ein schön grün gefärbtes, ebenfalls bisher nicht erhaltenes Amino-flavindulin. Da sich das in der Nitrirungs-Mutterlauge enthaltene Gemisch durch Krystallisation nicht trennen liess, wurde es ebenfalls reducirt. Aus dem Reductionsproduct gelang es, ohne besondere Schwierigkeit, zwei weitere Amino-flavinduline zu isoliren, von denen das eine, in relativ grosser Menge erhalten, mit dem von Kehrmann und Kikine⁴⁾ beschriebenen identificirt werden konnte. Das andere,

¹⁾ Vergl. Josef Eichler: Dissertation. Genf. W. Kündig & Sohn. Vieux Collège. ²⁾ Kehrmann und Hiby, S. 1085.

³⁾ Diese Berichte 20, 1183 [1887]. ⁴⁾ Diese Berichte 32, 2633 [1899].