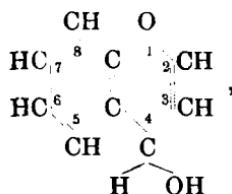


275. Carl Bülow und Hermann Wagner:
Ueber Derivate des 1.4-Benzopyranols, der Muttersubstanz
einer neuen Klasse von Farbstoffen. II.

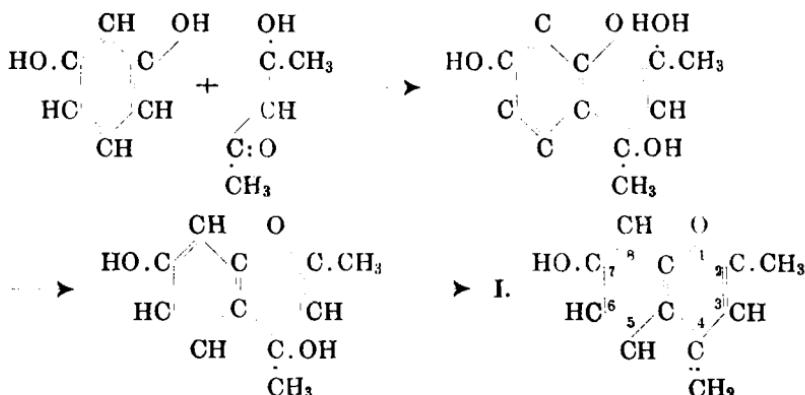
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 1. Juni 1901.)

Vor Kurzem haben wir in diesen Berichten¹⁾ eine Synthese zur Darstellung von Derivaten des hypothetischen »1.4-Benzopyranols« von der Formel:



veröffentlicht, die darin besteht, dass man unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel mehrwertige Phenole, wie Resorcin, Phloroglucin, Pyrogallol u. s. w., mit 1.3-Diketonen condensirt. Als ersten und einfachsten Repräsentanten letzterer Körperklasse wählten wir das symmetrisch gebaute Acetylaceton, welches sich, wie wir rückwärts aus seinen Spaltungsproducten erweisen konnten, mit Resorcin im Sinne des Schemas



zum »Anhydro-2.4-dimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]« (I) vereinigt. In ähnlicher Weise konnten wir mit Hülfe von Phloroglucin zum Anhydro-2.4-dimethyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranol] und mit Pyrogallol zum Anhydro-2.4-dimethyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranol] gelangen. Die

¹⁾ Bülow und Wagner, diese Berichte 34, 1189 [1901].

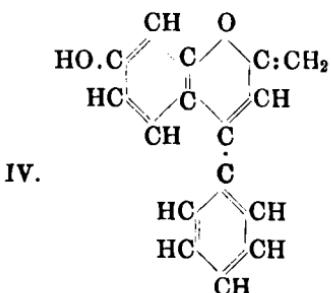
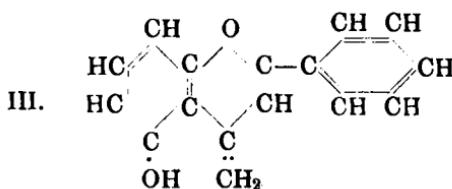
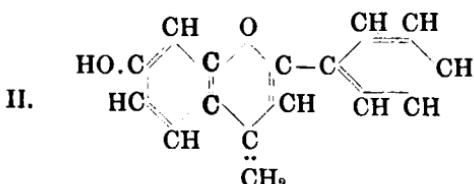
Benzopyranolbildung erfolgt am glattesten, wenn man äquivalente Mengen der Componenten in Eisessig löst und in die abgekühlte Lösung gut getrocknetes Salzsäuregas einleitet.

Weit weniger einfach gestaltet sich die Sachlage, wenn man, unter Beibehaltung der geeigneten mehrwerthigen Phenole, Letztere nicht mit einem symmetrisch zusammengesetzten, sondern mit einem unsymmetrischen 1,3-Diketon, wie z. B. dem Benzoylaceteton,



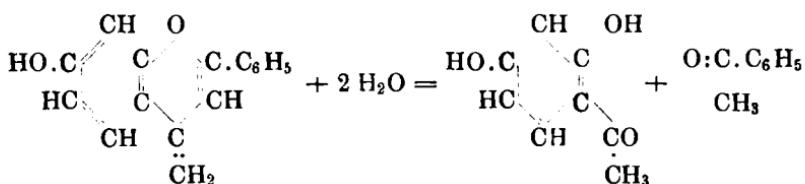
zum Benzopyranol vereinigt.

Unter Anwendung von Resorcin könnten dabei die durch die Formelbilder II—V gekennzeichneten Verbindungen

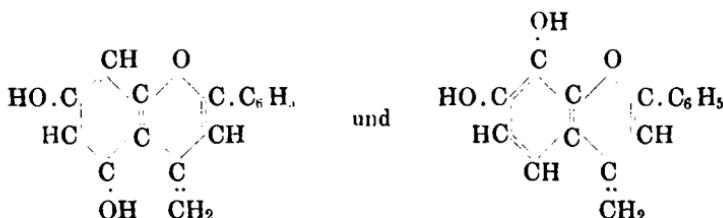


entstehen, von denen, bei der Aufspaltung mit Aetzalkali, II und III neben Acetophenon: 2,4- bzw. 2,6-Dioxyacetophenon, IV und V aber neben Aceton: 2,4- bzw. 2,6-Dioxybenzophenon liefern müssten. Da nun indessen bei dieser Reaction nicht die Spur von Aceton, wohl aber, in fast quantitativer Ausbeute, Acetophenon neben dem wohlcharakterisierten und seiner Constitutionsformel nach sicher erforschten Resacetophenon aufgefunden wurde, so kommt

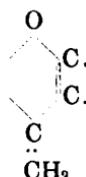
dem Condensationsproduct die Formel II zu. Die Aufspaltung erfolgt gemäss der Gleichung:



Da weiterhin bei der Zerlegung der Phloroglucin- und Pyrogallol-Benzoylaceton-Condensationsprodukte neben Methylphenylketon: Phloracetophenon und Gallacetophenon aufgefunden wurden, so sind damit ebenfalls die Zusammensetzungen jener Substanzen durch die Ausdrücke:

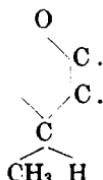


sichergestellt und präzise wiedergegeben. Daraus ergibt sich, dass bei der Vereinigung des unsymmetrisch gebauten Benzoylacetons mit geeigneten Phenolen zu Benzopyranol-derivaten der Phenylrest regelmässig in Orthostellung zum Ringsauerstoff, die Methylengruppe aber zu ihm in Parastellung tritt. Und da diese Verbindungen wirklichen Farbstoffcharakter tragen, so ist, wie bei den Acetylacetonabkömmlingen, auch in dieser Serie von Verbindungen der Atomcomplex:



als chromophore Gruppe anzusehen, »welche sich von demjenigen des Flavons, der Grundsubstanz einer ganzen Reihe von gelben, dem Pflanzenreich entstammenden Farbstoffen, nur dadurch unterscheidet, dass an Stelle des Keto-Sauerstoffatoms hier der zweiwerthige Methylenrest steht.« Lässt man reducirend wirkende Mittel auf saure Lösungen unserer Farbstoffe einwirken, so entstehen Leukoverbindungen, die sich unter Umständen schon durch den Luftsauerstoff, sicherer aber durch oxydirende Agentien in das Ausgangsmaterial zu-

rückverwandeln. Die Wasserstoffaddition findet durch Aufhebung der doppelten Bindung der Vinylidengruppe statt, d. h. die Atomverkettung:



besitzt keine chromophoren Eigenschaften mehr.

In ihrem sonstigen Verhalten schliessen sich die neuen 2-phenyl-substituirten 1.4-Benzopyranolderivate eng an die bereits beschriebenen 2-methylsubstituirten an: sie bilden mit Halogenwasserstoffsäuren salzartige Additionsprodukte, die einen Theil ihrer Säure beim Liegenlassen an der Luft abgeben, und deren wässrige Lösungen beim starken Verdünnen ausgesprochene Dissociationserscheinungen zeigen. Etwas beständiger sind die Pikrinsäureverbindungen. Sie sind bemerkenswerth dadurch, dass die Base stets in ihrer Anhydro- oder Vinyliden-Form mit dem Trinitrophenol verbunden ist, und dass sie, entsprechend ihrer Schwerlöslichkeit, auch aus stark salzauren Lösungen der Hydrochlorate durch Zusatz reiner Pikrinsäuresolutionen krystallinisch gefällt werden können. Damit die Dissociation ihrer Lösungen zurückgedrängt wird, ist es nöthig, dem Lösungsmittel etwas freie Säure hinzuzufügen, eine Vorsichtsmaassregel, die man auch beim Auswaschen abgesaugter Krystallmengen in Bezug auf die Waschflüssigkeit nicht versäumen darf.

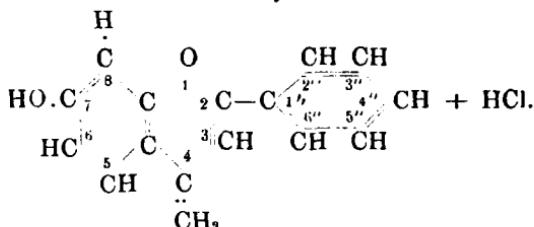
Was die Acetylakommlinge der Anhydro-2-phenyl-4-methyl-oxy-[1.4-benzopyranole] anbetrifft, so muss hervorgehoben werden, dass z. B. das Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-acetoxy-[1.4-benzopyranol] in zwei verschiedenen, physikalisch vollkommen verschiedenen Modifikationen, einer weissen, amorphen, in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslichen Form und in einer braunrothen, grünlich-metallglänzenden, schön krystallinischen erhalten werden kann, welche, im Gegensatz zu jener, äusserst schwer löslich ist und nur verhältnissmässig gut von siedendem Anilin, Nitrobenzol und Pyridin aufgenommen wird.

Ganz ähnliche Dimorphie-Erscheinungen zeigt das Methylirungsproduct der Resorcin-Benzoylacetondcondensation. Durch Methylirung mittels Dimethylsulfates in alkalischer Lösung, entsteht ein amorpher Körper, der sich in seinen allgemeinen Eigenschaften eng an das ihm entsprechende Acetyl derivat anschliesst; durch Einwirkung von Jod-methyl gewinnt man, unter geeigneten Bedingungen, aber grünglänzende Nadeln, welche sich wiederum durch ihre Schwerlöslichkeit aus-

zeichnen. Die erstgenannte Form konnte nicht in die zweite kry-stallinische übergeführt werden.

Experimenteller Theil.

Condensationsproduct aus Resorcin und Benzoylaceton:
Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrat.



In 60 ccm Eisessig werden 11.0 g Resorcin und 16.2 g Ben-zoylaceton gelöst und in die durch kaltes Wasser ständig gut abge-kühlte Lösung sorgfältig getrocknetes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Bereits nach wenigen Augenblicken beginnt die essigsäure Flüssigkeit sich gelbbraun zu färben, und nach Verlauf von etwa 15 Minuten fängt die Ausscheidung eines gelben krystallinischen Condensations-productes an vor sich zu gehen, welches sich bei weiterem Einleiten von Salzsäuregas rasch vermehrt. Nach einer Stunde stellt man das Gefäß mit der Reactionsflüssigkeit in schmelzendes Eis, verdünnt sie, nachdem eine Zunahme des Niederschlages nicht mehr erfolgt, mit dem gleichen Volumen Wasser, wobei man das Ganze zu einem gleichmässigen Brei verröhrt und saugt ihn vor der Pumpe scharf ab. Der citronengelbe Filterrückstand wird, noch feucht, aus 150–200 ccm 40-prozentigem siedendem Alkohol, der mit Salzsäure schwach an-gesäuert worden war, umkrystallisiert. Die Krystallisation ist durch rasches Abkühlen zu bewirken, da sich, wenn man langsam erkalten lässt, das Anhydro-2-Phenyl-4-methyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrat in einer derberen Modification abscheidet, die sich als ziemlich schwer löslich erwiesen hat. Sie wird abgenutzt und zur Entfernung anhaftender Spuren von Benzoylaceton mit Aether gewaschen. Dieses an sich schon sehr reine Product wurde für die Analyse noch-mals ebenso behandelt und, nachdem es lufttrocken geworden war, gleich verbrannt, da es bei längerem Liegen Salzsäuregas abgibt.

0.1312 g Sbst.: 0.3184 g CO₂, 0.0657 g H₂O. — 0.1450 g Sbst.: 0.3491 g CO₂, 0.0700 g H₂O. — 0.2548 g Sbst.: 0.1256 g AgCl.

C₁₆H₁₂O₂.HCl + H₂O. Ber. C 66.1, H 5.2, Cl 12.2.

Gef. » 66.2, 65.7, » 5.6, 5.4, » 12.2.

Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrat krystallisiert in schön ausgebildeten, gelben Nadeln, welche, wie die

Elementaranalyse ergiebt, 1 Mol. Wasser enthalten, während die oben erwähnte, schwerer lösliche Modification bräunlich gelbe Tafeln bildet, die man von den Nadeln dadurch trennen kann, dass man das beim langsamem Erkalten umkristallisierte Gemisch beider, sammt der Mutterlauge, schnell erwärmt. Dabei gehen die Nadeln glatt in Lösung, während die Tafeln zunächst ungelöst bleiben und durch rasche Filtration isolirt werden.

Das Hydrochlorat wird von reiner concentrirter Schwefelsäure mit schwach gelblicher Farbe aufgenommen. Selbst ungemein geringe Mengen der Substanz ertheilen der Säure eine schöne, leuchtend blau-grüne Fluorescenz. Sie ist unlöslich in Aether und anderen indifferenten organischen Lösungsmitteln. Behandelt man die salzartige Verbindung mit reinem destillirtem Wasser, so findet theilweise Dissociation statt. In der Siedehitze ist sie leicht löslich in mit Salzsäure angeseßertem Alkohol, schwerer in stark verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Aus der salzauren Lösung wird die Farbstoffbase durch Zusatz von Natriumacetat in rothen, amorphen Flocken ausgefällt; wird sie dagegen mit Aetzlauge vorsichtig versetzt, so fällt zunächst wohl ebenfalls die basische Verbindung aus, die sich aber, der freien Hydroxylgruppe wegen, schon in einem geringen Ueberschuss von Alkali wieder, und zwar mit rothbrauner Farbe, auflöst. Auch durch Ammoniakzusatz wird die Base abgeschieden, indessen löst sie sich in diesem Falle nach einigem Stehen nur dann wieder auf, wenn ein verhältnissmässig beträchtlicher Ueberschuss des Fällungsmittels vorhanden ist. Einen Schmelzpunkt besitzt das Hydrochlorat nicht; es wird beim Erhitzen bei ungefähr 140° roth, dann bis 280° schwarz.

Darstellung der Farbstoffbase des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]- chlorhydrats.

Eine beliebige Menge des Chlorhydrates wird in möglichst wenig verdünntem und schwach angesäuertem Alkohol in der Siedehitze gelöst, Wasser hinzugefügt und nun filtrirt. Nach dem Erkalten fügt man zu dieser Lösung so lange Natriumacetat, als sich noch ein Niederschlag bildet, der aus rothen, amorphen Flocken besteht. Man lässt absitzen, decantirt, filtrirt und wäscht ihn solange mit kaltem, destillirtem Wasser aus, bis der Ablauf keine Chlorreaction mehr zeigt. Die scharf abgesaugte Base wird zunächst im Exsiccator, für die Analyse aber noch extra im bestens getrockneten, langsamem Wasserstoffstrom bei einer Temperatur von 100° von Feuchtigkeit befreit. Man erhält so die wirkliche Anhydrobase, eine Verbindung, deren Constitution aus dem beim Chlorhydrat gezeichneten Formelbild ersichtlich ist.

0.1192 g Sbst.: 0.3529 g CO₂, 0.0550 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₃. Ber. C 75.6, H 5.5.

C₁₆H₁₂O₂. " " 81.3, " 5.1.

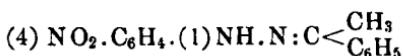
Gef. " 80.7, " 5.2.

Die staubtrockne Farbstoffbase ist ein dunkelrothes, amorphes Pulver, welches sich sehr leicht mit braunrother Farbe in Aceton, Alkohol, Chloroform, Eisessig, Nitrobenzol und Pyridin, schwer in Benzol und Essigester löst, noch weniger von Aether aufgenommen wird und unlöslich in Ligroïn ist. Es wird deshalb die Farbstoffbase aus ihren Lösungen durch Zusatz der letztgenannten Flüssigkeiten — leider auch so in amorpher Form — ausgefällt. Beim Erhitzen im Capillarrohr nimmt sie bei etwa 120° eine dunkelbraune Färbung an, um bei weiterer Temperatursteigerung langsam zu verkohlen. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sie sich naturgemäß im Princip wie ihr Chlorhydrat.

Spaltung des
Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols]
durch 10-procentige Kalilauge.

Zur Aufspaltung des 1.4-Benzopyranolringes wurden 10.0 g des Chlorwasserstoffadditionsproduktes in einem grösseren kurzhalsigen Rundkolben mit einer Lösung von 25 g Aetzkali in 100 ccm Wasser, nachdem einige Siedesteinchen zur Flüssigkeit hinzugeethan worden waren, langsam zum Kochen erhitzt, wobei man Obacht geben muss, dass kein Ueberschäumen erfolgt. Die entweichenden Dämpfe werden im Liebig'schen Kühler condensirt. Mit dem Wasser zugleich fliessen dabei Oeltröpfchen in die Vorlage, die sich schon durch den Geruch als Acetophenon kennzeichnen. Die Destillation wird unterbrochen, wenn nur noch reines Wasser übergeht, was nach etwa einer halben Stunde der Fall ist. Destillirt man zu schnell, so muss der Kolbeninhalt zwischendurch mit Wasser verdünnt werden.

Dem Destillat wurde das Methyl-phenyl-keton durch zweimaliges Ausschütteln mit Aether entzogen. Die zuächst mit Chlorcalcium gut getrocknete, filtrirte, ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verjagen des Aethers das Acetophenon, welches zur unzweifelhaften Identificirung in sein schön krystallirendes *p*-Nitrophenylhydrazon von der Formel:



übergeführt wurde.

Zu dem Zwecke ward eine bestimmte Menge des Ketons mit dem gleichen Gewicht Eisessig gemischt und ihm dann die von der

Theorie geforderte Quantität *p*-Nitrophenylhydrazin, gelöst in möglichst wenig Eisessig, hinzugegeben. Nach kurzem Stehenlassen erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, der, abgesaugt und mit Essigsäure gewaschen, zur Analyse aus 96-prozentigem Alkohol umkrystallisiert wird. Sorgt man für langsame Abkühlung, so erhält man das Acetophenon-*p*-nitrophenylhydrazen in langen, wohl ausgebildeten, dunkelorange-rothen Nadeln vom Schmp. 183.5—184°. Es ist löslich in Aceton, Aether, Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwerer löslich in heissem Benzol und wird nur wenig von siedendem Wasser aufgenommen. Ein aus käuflichem Acetophenon hergestelltes Controllpräparat stimmte mit dem aus unserem Spaltungsproduct vollkommen überein.

0.1358 g Sbst.: 20.2 ccm N (736 mm, 18°).

$C_{14}H_{13}O_2N_3$. Ber. N 16.5 Gef. N 16.7.

Der im Rundkolben hinterbliebene Destillationsrückstand wurde mit dem mehrfachen Volumen Wasser verdünnt, bis fast zum Sieden erhitzt, filtrirt und dem Filtrat, nach dem Erkalten und Uebersättigen mit Kohlensäure, durch häufig wiederholtes Ausschütteln mit Aether Resacetophenon entzogen. Zu dessen Reinigung verfahren wir wie Bülow und Wagner¹⁾ früher angegeben haben. Eine Analyse erschien in diesem Falle überflüssig, da es in seinem gesammten physikalischen und chemischen Verhalten mit dem Sieber-Nenckischen und unserem aus Anhydro-2.4-Dimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrat gewonnenen Product völlig übereinstimmte.

Die Spaltung hat demnach den in der Einleitung dieser Abhandlung gekennzeichneten Verlauf genommen.

Darstellung des Pikrinsäureadditionsproductes des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols].

0.5 g des Chlorhydrates der Farbstoffbase werden in 150 ccm einer Mischung von 50 ccm Eisessig mit je 50 ccm Alkohol in der Siedehitze gelöst, 10 ccm einer gleichfalls heissen Pikrinsäurelösung (1:15) hinzugefügt, filtrirt und auf dem Wasserbade erkalten lassen. Man erhält so prismatische Krystalle, während beim schnelleren Abkühlen sich die Verbindung in feinen, zu Büscheln vereinigten, gelben Nadeln abscheidet. Die krystallisierten Producte zeichnen sich durch ihre Schwerlöslichkeit in heissem Alkohol aus.

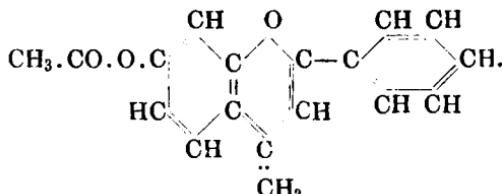
0.1220 g Sbst.: 0.2543 g CO_2 , 0.0385 g H_2O .

$C_{22}H_{15}O_9N_3$. Ber. C 56.8, H 3.2,
Gef. » 56.9, » 3.5

¹⁾ Bülow und Wagner, diese Berichte 34, 1189 [1901].

Die mit der Pikrinsäure verbundene Base ist also eine Anhydrobase im voranstehend gedachten Sinne.

Das Acetylierungsproduct des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-oxy-[1,4-benzopyranols]:



Die Acetylierung des 1,4-Benzopyranolderivates wurde entweder
a) nach der Schotten-Baumann'schen Methode in der Kälte, oder
aber b) mittels Natriumacetats und Essigsäureanhydrids in der Siede-
hitze ausgeführt. Beide Methoden liefern Reactionsendprodukte, die
sich physikalisch sehr verschieden verhalten, prozentisch aber gleich
zusammengesetzt sind.

a) Zur Gewinnung eines weissen, amorphen Acetylierungsproduktes löst man das Chlorhydrat der Farbstoffbase bei einer 30° nicht überschreitenden Temperatur in überschüssiger Alkalilauge, wobei darauf zu achten ist, dass kein Geruch nach Acetophenon entstebe, denn das würde auf bereits erfolgte tiefergreifende Zersetzung der Molekel hindeuten. Nach Zusatz von wenigen Tropfen Essigsäure-anhydrids wird tüchtig durchgeschüttelt und diese Operation, event. unter Nachgabe von Alkali und Abkühlen von aussen, so oft wiederholt, bis sich aus der viel heller gewordenen Flüssigkeit, die während der ganzen Operation stets alkalisch reagiren soll, das Acetylierungsproduct in fleischfarbenen, schlecht filtrirbaren Flocken abgeschieden hat. Damit die spaltende Wirkung der überschüssigen Aetzlauge möglichst schnell aufgehoben wird, wird zum Schluss ein geringer Ueberschuss von Essigsäureanhydrid zugefügt, wodurch allerdings gleichzeitig noch der Rest unveränderten Farbstoffes ausgefällt wird. Aus der sauren Flüssigkeit lässt sich das Rohproduct nun verhältnissmässig gut abfiltriren. Nach dem Trocknen löst man, um die Base von ihrem Acetylierungsproduct zu trennen, das Gemenge beider in Aceton, filtrirt und versetzt mit viel Alkohol, wodurch sich das Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-acetoxy-[1.4-benzopyranol] ausscheidet, während die Farbstoffbase vollständig in Lösung bleibt. Wiederholt man diese Operation einige Male, so resultiert, in einer Ausbeute von etwa 30 pCt., zum Schluss ein analysenreines Präparat, welches aber für die Verbrennung noch im Wasserstoffstrom bei 60° getrocknet werden muss. So behandelt, erhält man ein fast weisses, amorphes Pulver mit einem

Stich in das Röthliche. Es besitzt keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern sintert nur bei 155—160° zu einer braunen Harzmasse zusammen, ist leicht löslich in Aceton, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigester, Nitrobenzol und heissem Alkohol, viel weniger leicht aber in kaltem Alkohol und so gut wie unlöslich in Ligroin. Kocht man es mit Essigsäure und Essigsäureanhydrid, so erhält man das unter b) beschriebene krystallinische Umwandlungsproduct, dessen procentische Zusammensetzung der des amorphen Präparates gleich ist.

0.1210 g Sbst.: 0.3429 g CO₂, 0.0564 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₃. Ber. C 77.7, H 5.0.

Gef. » 77.3, » 5.2.

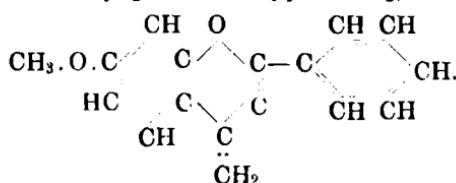
b) Ein schön krystallinisches Acetylierungsproduct des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols] gewinnt man, wenn man 2 g des Hydrochlorats der Farbstoffbase mit einer Mischung von 2 g entwässertem Natriumacetat, 3 g Essigsäureanhydrid und 10 g Eisessig durch eine kleine Flamme langsam zum Sieden erhitzt. Schon bevor Letzteres erfolgt, beobachtet man, dass die zuerst rothbraune Farbe der Lösung in ein schmutziges Grün umschlägt, während sich gleichzeitig ein dunkelbraunes, metallglänzendes, krystallinisches Pulver auszuscheiden beginnt, dessen Menge schnell zunimmt. Das Kochen wird eine halbe Stunde lang fortgesetzt; dann filtrirt man den Krystallniederschlag ab, wäscht ihn zuerst, zur Entfernung der anorganischen Salze mit Wasser, dann mit Eisessig und endlich mit Aether und erhält so, in einer Ausbeute von etwa 80 pCt., ein Acetylierungsproduct, welches, im Gegensatz zu dem unter a) beschriebenen, sich durch seine Unlöslichkeit in den meisten gebräuchlichen Solventien, wie z. B. Aceton, Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigester, Holzgeist und Ligroin, auszeichnet. Dagegen wird es mit tiefrothbrauner Farbe von siedendem Anilin, Nitrobenzol und Pyridin aufgenommen. Für die Analysen wurden 5 g Rohproduct in ungefähr 80 g Nitrobenzol heiss gelöst; beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in unregelmässig ausgebildeten Blättchen wieder aus, die im gebrochenen Lichte eine braune Farbe, im reflektirten aber einen schönen, dunkelgrünen, metallischen Schimmer besitzen. Dieses Product wird selbst beim Kochen mit Aetzlaugen nicht merklich angegriffen; von concentrirter Schwefelsäure wird es leicht gelöst, die Lösung zeigt starke gelbgrüne Fluorescenz. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen sintert es bei einer Temperatur von über 300° zu einer braunschwarzen Masse zusammen.

0.1434 g Sbst.: 0.4081 g CO₂, 0.0608 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₃. Ber. C 77.7, H 5.0.

Gef. » 77.6, » 5.8.

Das Methylirungsproduct des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols],



Ebenso wie das Condensationsproduct von Benzoylaceton mit Resorcin zwei physikalisch verschiedene Acetylderivate liefert, so erhält man, wie erwähnt, auch zwei differente Methylirungsproducte, ein amorphes und ein krystallinisches.

a) Das amorphe Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-methoxy-[1.4-benzopyranol] wird mit Hülfe von Dimethylsulfat in alkalischer Lösung hergestellt. Man löst das Hydrochlorat der Farbstoffbase in angesäuertem Wasser, kühlt ab, versetzt mit überschüssiger Natronlauge und fügt unter kräftigem Schütteln des öfteren Dimethylsulfat hinzu, wobei darauf zu achten ist, dass die Temperatur 30° nicht übersteige, und dass die Lösung stets alkalisch reagire. Mit dem Zusatz von Dimethylsulfat hat man so lange fortzufahren, bis eine weitere Verminderung des Farbenton nicht mehr beobachtet werden kann. Eine vollständige Entfärbung der zuletzt hellrothen Reactionsflüssigkeit, d. h. eine totale Methylierung der gesammten angewandten Farbstoffmenge, konnte trotz überschüssig angewandten Methylierungsmittels nicht erreicht werden. Da der amorphe Niederschlag, falls er in irgend welchen erheblicheren Mengen vorhanden ist, sich aus der alkalischen Flüssigkeit nur schwer abfiltriren lässt, so wurde auch hier das Ganze essigsauer gemacht, wodurch allerdings eine nicht unbedeutliche Menge des unveränderten Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols] ausgeschieden wird. Das jetzt weit besser abfiltrirbare Rohproduct ist also durch beigelegte Farbstoffbase stark verunreinigt. Man trennt sie von ihrem Methylderivat auf ähnliche Weise wie bei der entsprechenden Acetylierung, indem man sich eine concentrirte Lösung des Gemisches in Aceton herstellt und aus ihr durch Zusatz von viel Alkohol den Methylester in weissen Flocken ausfällt. Er ist leicht löslich in Aceton, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigester und Nitrobenzol, schwerer in kaltem Alkohol und so gut wie unlöslich in Ligroin. Von concentrirter Schwefelsäure wird er mit gelber Farbe aufgenommen; die Lösung fluorescirt weit weniger stark als die der unveränderten Base. Einen eigentlichen Schmelzpunkt besitzt das Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-methoxy-[1.4-benzopyranol] nicht, es sintert bei $120-125^{\circ}$ zu einer braunen Harzmasse zusammen.

Für die Analyse wurde das Präparat im Wasserstoffstrom bei 60° getrocknet.

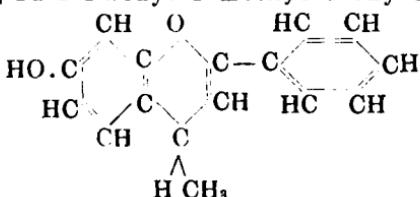
0.1293 g Sbst.: 0.3842 g CO₂, 0.0652 g H₂O.
 C₁₇H₁₄O₂. Ber. C 81.6, H 5.6.
 Gef. » 81.1, » 5.6.

b) Das krystallinische Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-methoxy-[1.4-benzopyranol] konnten wir nur in einer Höchstausbeute von 15 pCt. nach folgendem Verfahren erhalten.

2 g des Hydrochlorates der Farbstoffbase (1 Mol.) wurden in 20 ccm Methylalkohol gelöst und nach dem Vermischen mit 3.1 g einer zehnprozentigen methylalkoholischen Natriumlösung (1 Atom) und 1 g Jodmethyl (1 Mol.) im Einschlussrohr 6 Stdn. auf 100—110° erhitzt. Nach zwölfstündiger Ruhe hat sich das Methylierungsproduct in langen Nadeln aus der tiefbrauneu Mutterlauge ausgeschieden. Man filtrirt sie ab und krystallisiert den Filterrückstand um, indem man ihn in heissem Pyridin löst und das Filtrat mit der gleichen Menge siedenden Methylalkohols versetzt. Beim langsamen Erkaltenlassen kristallisiert das Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-methoxy-[1.4-benzopyranol] in langen Nadeln aus, die von der Mutterlauge durch Waschen mit Alkohol und Aether befreit werden. Sie zeigen im durchfallenden Lichte braunrote Farbe, im reflectirten aber einen besonders schönen, dunkelgrünen Metallschimmer und sind, im Gegensatz zum amorphen Product und in Uebereinstimmung mit dem krystallisierten Acetyl-derivat, schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Solventien wie Aceton, Aether, Chloroform und Eisessig, verhältnismässig gut löslich in siedendem Anilin, Nitrobenzol und Pyridin, aus denen sie beim Erkalten sich grösstenteils wieder in krystallinischer Form abscheiden. Von concentrirter Schwefelsäure werden die Krystalle leicht aufgenommen; die Lösung zeigt gelbgrüne Fluorescenz. Im Capillarrohr erhitzt, sintern sie bei 261—263° zu einer brauschwarzen Masse, ohne eigentlich zu schmelzen, zusammen.

0.1210 g Sbst.: 0.3618 g CO₂, 0.0574 g H₂O.
 C₁₇H₁₄O₂. Ber. C 81.6, H 5.6.
 Gef. » 81.6, » 5.3.

Reduction des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols] zu 2-Phenyl-4-methyl-7-oxy-benzopyran,



Zur Darstellung des 2-Phenyl-4-methyl-7-oxy-benzopyrans wurden 3 g des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhy-

drates in 30 ccm einer Mischung von 70 pCt. Alkohol, 27 pCt. Wasser und 3 pCt. concentrirter reiner Salzsäure gelöst und unter Erwärmung kleine Mengen Zinkstaub in diese Lösung eingetragen, eventuell unter Zusatz einiger Tropfen eines Gemisches von 50 ccm Alkohol mit 50 ccm Chlorwasserstoffssäure. Die Reduction schreitet unter zunehmender Entfärbung der Flüssigkeit langsam vorwärts und ist als beendet anzusehen, wenn Letztere nur noch schwach gelblich gefärbt erscheint. Dann filtrirt man vom überschüssigen Zinkstaub ab, lässt das Filtrat erkalten und trägt es nun langsam in dünnem Strahle in turbinirtes, mit schwefliger Säure versetztes Wasser ein, wodurch das Reductionsproduct als gelblichweisser Niederschlag ausgefällt wird. Nach dem Decantiren, Abnutschen und Trocknen auf Thonteller wird das Präparat zur gründlichen Reinigung noch mehrere Male aus acetton-alkoholischer Lösung durch schwefeldioxydhaltiges Wasser ausgefällt. Beim Absaugen der Niederschläge ist darauf zu achten, dass sie stets nach überschüssiger schwefliger Säure riechen, um sicher zu sein, dass keine Rückoxydation durch den Luftsauerstoff stattfinde. Deshalb wird auch zuletzt der abgesaugte Niederschlag schnell auf Thonteller gestrichen und dann sofort im evakuirten Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute beträgt an gereinigtem Product etwa 70 pCt. Für die Analyse wurde es noch besonders im Wasserstoffstrom bei einer constanten Temperatur von 60° getrocknet.

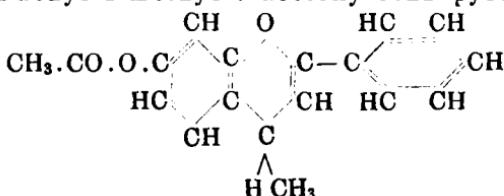
Das noch feuchte 2-Phenyl-4-methyl-7-oxy-benzopyran oxydiert sich verhältnismässig leicht durch Liegenlassen an der Luft, während das getrocknete Präparat ein gelblich-weisses Pulver bildet, welches sich nicht mehr verändert. Wir haben es, trotz mannigfacher Versuche, nicht in einen krystallinischen Zustand überführen können. Das Pyranderivat ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Essigester und Pyridin, nicht löslich aber in Ligroin. Von stark verdünnter Aetzalkalilauge wird es farblos aufgenommen, ebenso von concentrirter Schwefelsäure, doch zeigt diese Lösung, ähnlich der nicht reduciren Verbindung, eine grüngelbe Fluorescenz. Im Capillarrohr erhitzt, sintert es bei 155–160° zu einem rothen Harz zusammen.

0.1095 g Sbst.: 0.3218 g CO₂, 0.0603 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₂. Ber. C 80.7, H 5.9.

Gef. » 80.2, » 6.2.

2-Phenyl-4-methyl-7-acetoxy-benzopyran:



Zur Acetylierung des 2-Phenyl-4-methyl-7-oxy-benzopyrans wurde 1 g desselben mit 1 g entwässertem Natriumacetat, 5 g Essigsäurean-

hydrid und einem Körnchen Chlorzink zum Sieden erhitzt und von Zeit zu Zeit eine ganz kleine Menge Zinkstaub, um jegliche Luftoxydation auszuschliessen, hinzugefügt. Schon während des Erhitzens scheidet sich ein Theil des Acetylirungsproductes als amorpher, weisser Niederschlag aus. Nach zweistündigem Kochen am Rückflusskübler wird das Ganze mit soviel Eisessig versetzt, bis das Ausgeschiedene wieder in Lösung gegangen ist; dann fügt man nochmals etwas Zinkstaub hinzu, erhitzt weitere 10 Minuten, filtrirt, lässt das Filtrat erkalten und giesst es unter tüchtigem Umrühren in viel Wasser, wodurch das 2-Phenyl-4-methyl-7-acetoxy-benzopyran als amorpher, weisser und flockiger Niederschlag ausgeschieden wird. Nach dem Abfiltriren und Trocknen auf Thonteller wird er in einem Aceton-Alkohol-Gemisch gelöst und durch vorsichtigen Wasserzusatz wiederum ausgefällt, filtrirt, abermals auf Thon gestrichen und im evakuirten Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet. Die Ausbeute an so gereinigtem Product beträgt 80—90 pCt. vom angewandten Ausgangsmaterial. Für die Analyse musste es, um alle Feuchtigkeit vollkommen zu entfernen, noch vier Stunden lang im Wasserstoffstrom bei 60—70° getrocknet werden. Es ist bemerkenswerth, dass die acetylirte Verbindung, im Gegensatz zur nicht acetylirten Leukobase, keine Neigung zeigt, sich durch den Luftsauerstoff zu oxydiren.

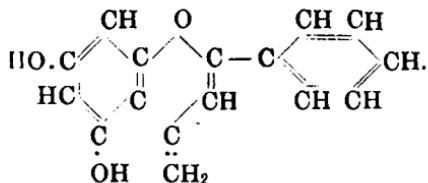
2-Phenyl-4-methyl-7-acetoxy-benzopyran ist ein schneeweisses, amorphes Pulver, welches sich in den meisten gebräuchlichen, organischen Solventien leicht löst, indessen bis jetzt auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden konnte. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure fluorescirt grünlichgelb. Auch diese Verbindung besitzt keinen exacten Schmelzpunkt; im Capillarröhrchen erhitzt, sintert sie bei $115-120^{\circ}$ zu einer gelblichen Harzmasse zusammen.

0.1290 g Sbst.: 0.3658 g CO₂, 0.0694 g H₂O.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 77.1, H 5.7.

Gef. » 77.3, » 6.0.

Condensationsproduct aus Phloroglucin und Benzoylaceton:
Anhydro-2-phenyl-4-methyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranol].



8.1 g Phloroglucin und 8.1 g Benzoylaceton werden in 55 ccm Eisessig in der Wärme gelöst. In die erkaltete Lösung leitet man

getrocknetes Chlorwasserstoffgas, indem man gleichzeitig das Condensationsgefäß von aussen durch kaltes Wasser kühlt. Nach Verlauf von ungefähr fünfzehn Minuten beginnt die Ausscheidung eines orange-rothen Krystallpulvers, dessen Menge schnell zunimmt. Nachdem man etwa vierzig Minuten lang Salzsäure eingeleitet hat, unterbricht man diesen Process und überlässt das gut verstöpselte Reactionsgemisch mehrere Stunden bei niederer Temperatur sich selbst. Das nach dieser Zeit ausgeschiedene Krystallmagma wird von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt, zunächst mit Eisessig, dann mit durch Salzsäure angesäuertem Alkohol und endlich mit Aether gewaschen.

Für analytische Zwecke wurden 3 g des Chlorwasserstoffadditionsproductes aus 600 ccm einer heißen Mischung von 50 pCt. Alkohol, 40 pCt. Wasser und 10 pCt. concentrirter reiner Salzsäure umkrystallisiert. Die nach längerem Stehenlassen ausgeschiedenen Krystalle werden nach dem Abnutzen mit angesäuertem absolutem Alkohol und dann mit Aether gewaschen, an der Luft getrocknet und nun sofort analysirt. Die Verbrennung ergiebt, dass das Chlorhydrat der Anhydrobase mit einer Molekel Wasser krystallisiert. Die orange-rothen, derben Nadelchen sind unlöslich in Aether und anderen indifferenten, organischen Solventien, schwer löslich in angesäuertem Alkohol, werden aber unter Salzsäureabgabe von concentrirter Schwefelsäure leicht mit hellgelber Farbe aufgenommen. Diese Lösung zeigt, entgegen derjenigen des entsprechenden Resorcincondensationsproductes, keine Fluorescenz. Versetzt man die orangerothe Lösung des Chlorhydrates von Anhydro-2-phenyl-4-methyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranol] mit überschüssigem Alkali oder Ammoniak, so entstehen rothbraune Lösungen, aus welchen die Farbstoffbase durch Essigsäurezusatz in rothbraunen Flocken ausgefällt wird. Im Capillarrohr erhitzt, schwärzt sich das Chlorhydrat bei einer Temperatur zwischen 200° und 250°.

0.1576 g Sbst.: 0.3625 CO₂, 0.0722 g H₂O. — 0.3465 g Sbst.: 0.1629 g AgCl.



Darstellung der Farbstoffbase des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranols].

3 g des Chlorwasserstoffadditionsproductes werden nach Zugabe einer entsprechenden Menge Kaliumacetates in 75 ccm Eisessig gelöst. Nach dem Filtriren der Lösung verdünnt man sie mit ziemlich viel Wasser, wodurch nach kurzer Zeit ein rothbrauner, amorpher Niederschlag entsteht, den man zunächst decantirt, dann abnutzt, aussücht und im Vacuum über Schwefelsäure stehen lässt. Für die Analyse muss das Präparat von den letzten Spuren hartnäckig an-

haftender Feuchtigkeit durch Erhitzen auf 90° im trocknen Wasserstoffstrom befreit werden. So präparirt, stellt die Farbstoffbase ein rothbraunes, amorphes Pulver dar, welches, im Capillarrohr erbitzt, gegen 100° sich zu schwärzen beginnt und schon bei 120°, ohne zu schmelzen, ganz schwarz geworden ist. Sie ist mit rothbrauner Farbe leicht löslich in Aceton, Alkohol, Eisessig, Nitrobenzol und Pyridin, löslich in Benzol, Chloroform und Essigester, wenig löslich in Aether und so gut wie unlöslich in Ligroin. Gegen Schwefelsäure verhält sie sich im Princip wie ihr Chlorhydrat. Während aber Letzteres mit einer Molekel Wasser krystallisiert, liegt in der Base wiederum ein wirklicher und unzweifelhafter Anhydrokörper vor.

0.1275 g Sbst.: 0.3535 g CO₂, 0.0556 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₃. Ber. C 76.2, H 4.7.

Gef. » 75.6, » 4.9.

C₁₆H₁₄O₄. Ber. C 71.1, H 5.2.

Spaltung des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranols] durch 10-procentige Kalilauge.

Die Aufspaltung des Benzopyranolringes wurde unter denselben experimentellen Bedingungen, wie sie vorstehend beim Resorcin-Benzoylacetoncondensationsproduct genauer beschrieben worden sind, mit 5 g der Chlorwasserstoffadditionsverbindung ausgeführt. Auch hier geht, bald nach Beginn des Siedens, mit den Wasserdämpfen Acetophenon in ölichen Tröpfchen über, ohne Weiteres charakterisiert an dem unverkennbaren Geruch des Präparates. Nach einhalbständigem, langsamem Destilliren wurde dem Ueberlauf das Phenylmethylketon durch Ausäthern entzogen, der ätherische Auszug getrocknet, das Lösungsmittel durch Verdampfen lassen verjagt und das hinterbliebene Keton durch Ueberführung in sein Semicarbazone von der Formel



unzweideutig charakterisiert. Zu dem Zwecke wurde die berechnete Menge Semicarbazidchlorhydrat in wenig Wasser gelöst und die entsprechenden Mengen Kaliumacetat und Acetophenon, vermischt mit 5 ccm Eisessig, hinzugegeben. Nach kurzer Zeit erstarrt das Ganze zu einem weissen Krystallbrei, den man indessen vortheilhaft noch einige Stunden lang stehen lässt, bevor man filtrirt. Krystallisiert man den Filterrückstand aus heißem Alkohol um, so erhält man das Acetophenonsemicarbazone in glänzenden weissen Blättchen vom Schmp. 192°. Die Verbindung stimmt in allen ihren Eigenschaften mit dem aus käuflichen Acetophenon und Semicarbazid gewonnenen Condensationsproduct überein.

0.1290 g Sbst.: 0.2884 g CO₂, 0.0736 g H₂O. — 0.0082 g Sbst.: 21 ccm N (17°, 732 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}_3$. Ber. C 61.0, H 6.2, N 23.7.
Gef. » 61.0, » 6.4, » 23.9.

Der im Rundkolben zurückgebliebenen alkalischen Flüssigkeit konnte, nach dem Verdünnen mit Wasser und Uebersättigen mit Kohlensäure, durch Aether ein Körper in schlechter Ausbeute entzogen werden, der seinen Eigenschaften und seiner quantitativen Zusammensetzung nach als Phloracetophenon von der Constitutions-

formel: HO..CO.CH₃ erkannt wurde. Krystallisiert man das

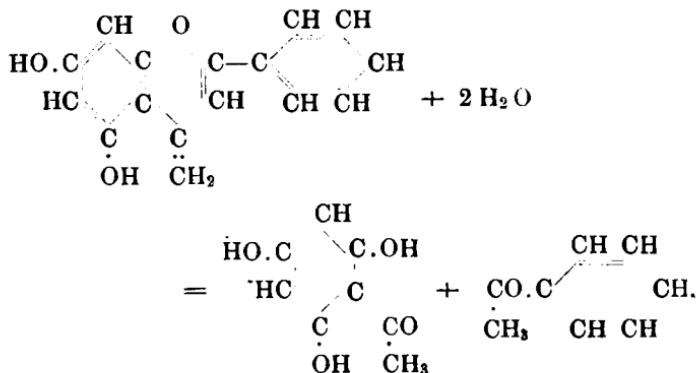
Rohproduct unter Zuhilfenahme von etwas Thierkohle aus heissem Wasser um, so scheidet sich das 2.4.6-Trioxacetophenon in Form weisser Prismen aus. Es differirt von dem (aus der Lauge nicht isolirten) Phloroglucin durch seine grössere Schwerlöslichkeit in siedendem Wasser, durch seine Krystallform und dadurch, dass es bei 280° in Capillarröhren noch nicht geschmolzen ist. Seine wässrige Lösung giebt, mit Eisenchlorid versetzt, eine violette Färbung, die aber nach kurzer Zeit wieder verschwindet, und mit Bleiacetat einen weissen, flockigen Niederschlag.

0.1125 g Sbst.: 0.2334 g CO₂, 0.0481 g H₂O.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$. Ber. C 57.1, H 4.8.

Gef. » 56.6, » 4.8.

Diesen Thatsachen zufolge, ist also der Spaltungs vorgang des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-5,7-dioxy-[1,4-benzopyranols] im Sinne folgender Constitutionsgleichung zu deuten:



wobei bemerkt werden muss, dass, wie wir bei der entsprechenden Zerlegung des Anhydro-2,4-dimethyl-5,7-dioxy-[1,4-benzopyranols] ge-

funden und erwiesen haben¹⁾), das Trioxybenzophenon unter der Einwirkung des ätzenden Alkalins in Phloroglucin und Essigsäure zerfällt.

Darstellung des Pikrinsäureadditionsproductes des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranols].

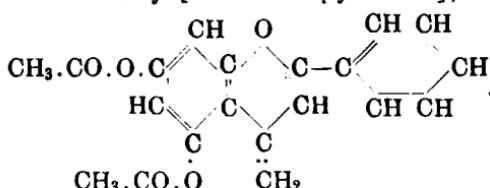
0.5 g des Chlorhydrates der Phloroglucin-Benzoylacetoncondensation wurden in 25 ccm siedenden 50-procentigen Alkohols gelöst und zu dieser Lösung 10 ccm einer heißen Pikrinsäuresolution (1:15) hinzugefügt. Die ausgeschiedene Krystallmasse, welche aus einem Gemisch von Prismen und Nadeln besteht, wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus pikrinsäurehaltigem 60-prozentigem Alkohol in glänzenden, orangeroten Nadeln erhalten. Sie geben beim längeren Waschen mit reinem Wasser Pikrinsäure ab.

0.1356 g Sbst.: 0.2713 g CO₂, 0.0416 g H₂O.

C₂₂H₁₅O₁₀N₃. Ber. C 54.9, H 3.1.

Gef. » 54.6, » 3.4.

Acetylierungsproduct des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranols],



1 g des Chlorhydrates der Farbstoffbase wurde mit 1.5 g geschmolzenen Natriumacetates, 2.2 g Essigsäureanhydrid und 7 g Eisessig langsam zum Sieden erhitzt und dann noch eine halbe Stunde weiter gekocht. Zur Isolirung des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-5.7-diacetoxy-[1.4-benzopyranols] wurde verfahren wie bei dem vorstehend beschriebenen, amorphen Acetylderivat angegeben worden ist. Der Verlauf der Reaction ist indessen ein sehr wenig befriedigender; denn trotz mannigfacher Abänderung der Versuche wurde stets nur ein schmutzig-brauner Niederschlag erhalten, dessen vollständige Reinigung uns nicht gelungen ist. Nach öfters wiederholtem Lösen in Aceton und vorsichtigem Ausfällen mit Alkohol wurde das Präparat als ein immer noch bräunlich-weisses, amorphes Pulver erhalten, dessen Analyse infolge dessen auch eine grössere Abweichung von einer normalen zeigt. Im übrigen stimmt das Acetylierungsproduct mit dem genannten Homologen in seinen Eigenschaften im Allgemeinen überein, nur die Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt nicht wie dort Fluorescenz.

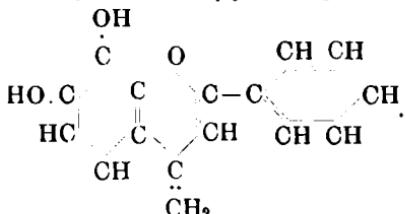
¹⁾ Bülöw und Wagner, diese Berichte 34, 1205 [1901].

0.1233 g Sbst.: 0.3152 g CO₂, 0.0555 g H₂O.

C₂₀H₁₆O₅. Ber. C 71.4, H 4.8.
Gef. » 69.7, » 5.0.

Condensationsproduct aus Pyrogallol und Benzoylaceton:

Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranol],



12.6 g Pyrogallol und 16.2 g Benzoylaceton werden bei mässiger Wärme in 25 ccm Eisessig gelöst. In die wieder abgekühlte Lösung leitet man dann unter gleichzeitiger gelinder Aussenkühlung einen langsamem Strom scharf getrockneten Chlorwasserstoffgases. Schon nach kurzer Zeit hat die Lösung eine tiefrothbraune Farbe angenommen, und nach etwa ¾-stündiger Einwirkungsdauer beginnt die Ausscheidung des Salzsäurecondensationsproducts in Form eines rothbraunen Krystallpulvers. Leitet man insgesammt 1½ Stunden lang Chlorwasserstoff in die Flüssigkeit, verschliesst das Condensationsgefäß gut und lässt das Ganze in der Kälte weiterhin einen halben Tag stehen, so vermehrt sich der Niederschlag stark. Dann nutzt man den Krystallbrei gut ab, wäscht ihn zunächst mit Eisessig, dann mit durch Salzsäure angesäuertem Alkohol und zuletzt gut mit Aether aus. Zur Reinigung und für die Analyse werden je 2 g des Rohproductes aus 200 ccm einer Mischung von 25 Volumprozenten Alkohol, 65 Volumprozenten Wasser und 10 Volumprozenten einer, concentrirter Salzsäure umkrystallisiert. Die in Krystallform wieder ausgeschiedene Verbindung wird mit angesäuertem Alkohol und trocknes Chlorwasserstoffgas haltendem Aether gewaschen, an der Luft getrocknet und alsbald zur Analyse gebracht, da sie bei längerem Liegen unter allen Umständen Salzsäure verliert. Das reine Präparat hat man nach den Ergebnissen der Analyse als eine der obigen Anhydro-Constitutionsformel entsprechende Verbindung aufzufassen, die locker vereint ist mit einer Molekel Salzsäure; es bildet ein rothbraunes, aus kleinen, rhombischen Tafeln bestehendes Krystallpulver, ist unlöslich in Aether und anderen, indifferenten, organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in angesäuertem Wasser und Alkohol. Von reinem Wasser wird die salzartige Verbindung unter gleichzeitiger theilweiser Dissociation in ihre Componenten besser aufgenommen; verdünnt man stark, so wird die Flüssigkeit allmählich violet, ein Zeichen fortschreitender Lösung der Säure von der Base.

Versetzt man eine Lösung des Salzes vorsichtig mit stark verdünntem Alkali oder Salmiakgeist, so wird zunächst die Farbstoffbase abgeschieden, die sich indessen schon in einem geringen Ueberschuss des Fällungsmittels mit blauer Farbe wieder auflöst. Nach kurzer Zeit geht das Blau durch Luftoxydation in ein schmutziges Grünbraun über. Einen Schmelzpunkt besitzt das Chlorhydrat nicht: es verkoklt langsam, wenn es über 200° erhitzt wird. Schwefelsäure nimmt es, unter Entwicklung von Salzsäure, mit hellgelber Farbe auf; die Lösung zeigt, ebenso wie die des Phloroglucin-Condensationsproducts, und im Gegensatz zum 7-Monooxypyranolderivat, keine Fluorescenz.

0.1698 g Sbst.: 0.4111 g CO₂, 0.0705 g H₂O. — 0.1687 g Sbst.: 0.4110 g CO₂, 0.0728 g H₂O. — 0.3178 g Sbst.: 0.1571 g AgCl.

C₁₆H₁₂O₃.HCl. Ber. C 66.5, H 4.5, Cl 12.3.
Gef. » 66.1, 66.4, » 4.6, 4.8, » 12.3.

Darstellung der Farbstoffbase des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranols].

Man löst eine bestimmte Menge des Chlorhydrates der Farbstoffbase in dem eben genügenden Volumen reinen Wassers, filtrirt die Lösung und versetzt sie mit einem Ueberschuss von Natriumacetat, wodurch die Farbstoffbase in violettschwarzen Flocken, die nach längerem Stehen mikrokristallinisch werden, abgeschieden wird. Nach 24 Stunden saugt man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser gut aus und trocknet ihn im evakuirten Exsiccatore über Schwefelsäure. Die Farbstoffbase stellt so behandelt ein schwarzes krystallinisches Pulver dar, welches mit violetter Farbe in Aceton, Alkohol, Chloroform, Nitrobenzol und Pyridin, mit bordeauxrother Farbe in Eisessig löslich ist. Beträchtlich weniger leicht wird die Base von Aether, Benzol und Essigester und garnicht von Ligroin aufgenommen.

0.1407 g Sbst.: 0.3922 g CO₂, 0.0619 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₃. Ber. C 76.2, H 4.7.
Gef. » 76.0, » 4.9.

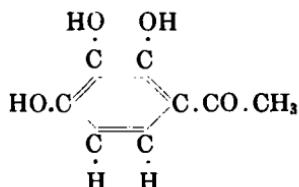
Spaltung des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranols] durch 10-procentige Kalilauge.

Die Aufspaltung des Benzopyranolringes vorstehender Verbindung wurde mit 5 g des Chlorwasserstoffadditionsproducts, unter den schon mehrfach beschriebenen Bedingungen, ausgeführt. Da die alkalische Reactionsflüssigkeit infolge starken Schäumens zum Uebertreten geneigt ist, so muss die Destillation vorsichtig geleitet werden. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigten sich auch hier wieder reichliche Mengen von Acetophenon, welches, wie üblich isolirt, durch Ueberführung in das von Reisenegger¹⁾ zuerst dargestellte und be-

) Reisenegger, diese Berichte 16, 662 [1883].

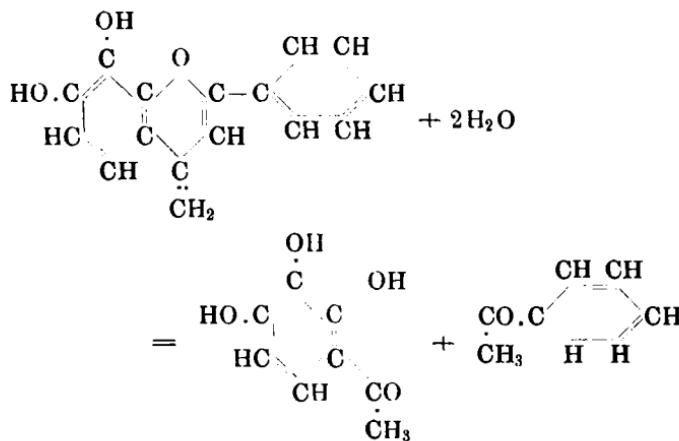
schriebene Acetophenonphenylhydrazone charakterisiert wurde. Seine Darstellung vollzieht sich am schnellsten und einfachsten, wenn man eine bestimmte Menge Acetophenon mit seinem 10-fachen Volumen Eisessig mischt und die berechnete Menge Phenylhydrazin hinzugiebt. Nach kurzer Zeit erstarrt das Ganze zu einem lockeren Krystallbrei, der, abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert, das reine Hydrazon vom Schmp. 105° mit allen vom Erfinder angegebenen sonstigen Eigenschaften liefert.

Den im Destillationskolben verbliebenen Rückstaud verdünnt man zunächst mit dem dreifachen Volumen Wasser, versetzt ihn dann mit einer zur Neutralisation nicht ganz genügenden Menge Mineralsäure und leitet zur völligen Abstumpfung des noch vorhandenen Restes freien Alkalis überschüssige Kohlensäure ein. Dieser Lösung lässt sich nun, durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether, Gallacetophenon von der Formel



entziehen, ein Trioxyphenyl-methyl-keton, welches schon von Nencki und Sieber¹⁾ gewonnen und untersucht worden ist.

Die Aufspaltung des Anhydro - 2 - phenyl - 4 - methyl - 7,8-dioxy-[1,4-benzopyranols] verläuft demnach im Wesentlichen im Sinne des folgenden Schemas:



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

Sie liefert den unzweideutigen Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Constitutionsformel des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranols].

Darstellung des Pikrinsäureadditionsproductes des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranols].

1 g des Chlorhydrates der genannten Farbstoffbase wird in 250 ccm kochenden 60-prozentigen Alkohols gelöst, die Lösung mit 20 ccm heißer Pikrinsäuresolution (1:15) versetzt und das Ganze der Kristallisation überlassen. Die nach eintägigem Stehenlassen auskristallisierte Pikrinsäureverbindung bildet dunkelviolette, hexagonale Tafeln, die in ihren Eigenschaften mit den bereits erwähnten gleichartigen Substanzen im Allgemeinen übereinstimmen. Auch hier ist die Base in ihrer Anhydroform mit einer Molekel Trinitrophenol zusammengetreten.

0.1338 g Sbst.: 0.2684 g CO₂, 0.0382 g H₂O.

C₂₂H₁₅O₁₀N₃. Ber. C 54.9, H 3.1.

Gef. » 54.7, » 3.2.

Das Acetylierungsproduct des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranols]

konnte gleichwie das unter b) beschriebene des Resorcin-Benzoyl-acetoncondensationsproductes in schön krystallinischer Form erhalten werden, indem wir 1 g des Chlorhydrates obiger Farbstoffbase mit 1.5 g geschmolzenem Natriumacetat, 2.2 g Essigsäureanhydrid und 5 g Eisessig etwa eine halbe Stunde lang unter Rückfluss zum langsamen Sieden erhitzten. Dabei scheidet sich das Diacetyl derivat allmählich als rothbraunes, glänzendes Krystallpulver aus, welches nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen aus etwa der 15-fachen Menge heißen Nitrobenzols umkrystallisiert wurde. Es wird dadurch in rothbraun durchscheinenden, rechteckigen Blättchen gewonnen, die bei auffallendem Licht dunkelgrünen Metallglanz zeigen. Sie sind bemerkenswerth schwer- oder unlöslich in den meisten gebräuchlichen Solventien, dagegen löslich, wie erwähnt, in heißem Nitrobenzol und ausserdem in Anilin und Pyridin. Concentrierte Schwefelsäure nimmt die Verbindung mit gelber Farbe auf, die Lösung zeigt aber, im Gegensatz zu der des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-acetoxy-[1.4-benzopyranols] keine Fluorescenz.

0.1495 g Sbst.: 0.3911 g CO₂, 0.0622 g H₂O. — 0.1299 g Sbst.: 0.3396 g CO₂, 0.0548 g H₂O.

C₂₀H₁₆O₅. Ber. C 71.4, H 4.8.

Gef. » 71.4, 71.3, » 4.7, 4.7.

Die Methylierung des Pyrogallol-Condensationsproductes gelang wegen seiner grossen Empfindlichkeit gegen Alkali nur in höchst unzureichendem Maasse. Wir erhielten zwar ein krystallinisches Reactions-

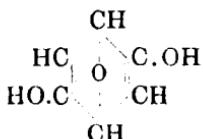
product in grünschimmernden Nadeln, deren Eigenschaften fast völlig mit denen des entsprechenden Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7 methoxy-[1,4-benzopyranols] übereinstimmten, indessen, trotz manigfacher Abänderung der Versuche, in einer für die Analyse nicht zureichenden Menge.

Gegen Reductionsmittel verhält sich das 7,8-Dioxyderivat in derselben Weise, wie das beim 7-Oxypyranol genauer beschrieben worden ist.

276. W. Feuerstein: Ueber das Vorkommen des Maltols in den Nadeln der Weisstanne (*Abies alba* Mill.).

(Eingegangen am 1. Juni 1901).

Brand¹⁾ hat gezeigt, dass beim Röstprocesse des Malzes das Condensat der Röstdämpfe einen wohlcharakterisierten Körper — von ihm »Maltol« genannt — enthält. Für diese Verbindung wurde von ihm die Bruttoformel C₆H₈O₃ aufgestellt und die Vermuthung ausgesprochen, ihr könnte die Structur:



zuertheilt werden.

Kilian und Bazlen²⁾ führten dann Brand's Untersuchung über das Maltol weiter fort. Durch die Darstellung einbasischer Salze und einer Monobenzoylverbindung haben diese Forscher die aufgetellte Bruttoformel bestätigt, gleichzeitig aber, was sie auch hervorheben, Brand's Constitutionsformel des Maltols als nicht zutreffend erkannt.

Dieser Verbindung bin ich nun an einem ganz anderen Orte begegnet: die Nadeln der überall verbreiteten Weisstanne enthalten Maltol und zwar in einer Menge (bis 0.5 pCt.), die mit Leichtigkeit erlaubt, daraus grössere Materialmengen an diesem interessanten Stoffe sich zu verschaffen.

Die Gewinnung des Maltols aus dieser Quelle ist eine überaus einfache.

Die frischen Nadeln der Weisstanne, die in den Monaten April und Mai gesammelt waren — von Holzstücken befreit —, werden bei einer Temperatur von 30—40° getrocknet, möglichst fein gemahlen und mit der 4- bis 5-fachen Menge Wasser übergossen. Man mischt die Masse

¹⁾ Diese Berichte 27, 806 [1894].

²⁾ Diese Berichte 27, 3115 [1894].