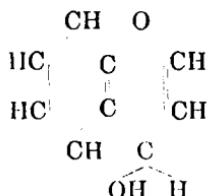


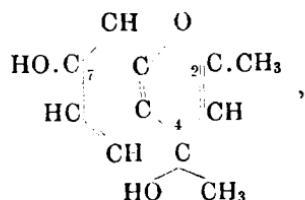
364. Carl Bülow und Walther von Sicherer:
Ueber Derivate des [1.4-Benzopyranols], der Muttersubstanz
einer neuen Klasse von Farbstoffen. III.

[Mittheil. aus dem Laborat. des chemischen Instituts der Universität Tübingen.]
(Eingeg. am 28. Juni 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In zwei vor Kurzem erschienenen Arbeiten haben Bülow und Wagner¹⁾ gezeigt, dass sich 1.3-Diketone mit mehrwerthigen Phenolen, deren Hydroxyle wie im Resorcin, Orcin, Phloroglucin, zu einander in Metastellung stehen, oder aber, wie im Pyrogallol, einander benachbart sind, unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel zu verschiedenartig substituirten 1.4-Benzopyranolderivaten condensiren lassen. Die diesen Verbindungen zu Grunde liegende Muttersubstanz ist das [1.4-Benzopyranol] oder >1.4 Chromanol⁺ von der Formel:



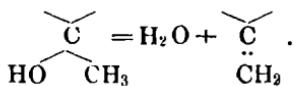
Unter anderen bemerkenswerthen Resultaten hatten diese Untersuchungen des Weiteren ergeben, dass z. B. bei der Condensation des symmetrisch gebauten Acetylacetons mit Resorcin, aus dem nicht fassbaren:



2.4 - Dimethyl - 7 - oxy - [1.4 - benzopyranol, durch Wasserabspaltung zwischen den beiden am Koblenstoff 4 sitzenden Methyl- und Hydroxylgruppen, das Anhydro-2.4-dimethyl 7-oxy-[1.4-benzopyranol] wird. In ihm hängt dem zu Folge an dem genannten Koblenstoffatom 4

¹⁾ Bülow und Wagner, diese Berichte 34, 1189, 1782 [1901].

das zweiwerthige Methylen = CH_2 . Der genannte Condensationsvorgang ist also kurz folgendermaassen zu formuliren:



Er findet sein Analogon in dem von v. Pechmann¹⁾ beobachteten Reactionsverlauf bei der Bildung des Vinylidenoxanilides aus Oxaniliden und Essigsäureanhydrid.

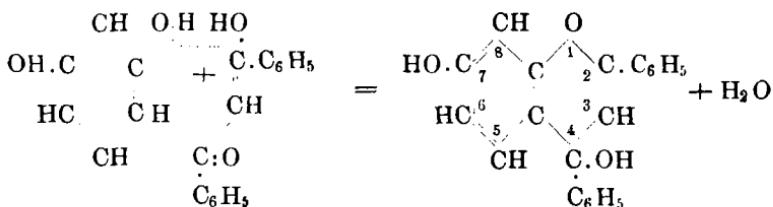
Wurde anstatt des symmetrischen, rein aliphatischen Acetylacetons das unsymmetrische aliphatisch-aromatische Benzoylaceton mit Resorcin condensirt, so liess sich aus den Spaltungsproducten des gewonnenen Pyranolabkömmlings unzweifelhaft erweisen, dass der aromatische Phenylrest zum Pyranolsauerstoff in Orthostellung tritt, und dass mit dem Parakohlenstoffatom der zweiwerthige Methylenrest verbunden ist. Auch hier hat also die oben charakterisirte Wasserabspaltung stattgefunden, eine Reaction, die nicht hätte eintreten können, wenn das Phenyl die Stelle des Methyls eingenommen haben würde.

Schon aus diesen Beispielen darf man folgern, dass, wo immer ein 1,3-Diketon mit geeigneten Phenolen condensirt wird, der Zusammenschluss — wenn möglich — in der Weise erfolgt, dass das Koblenstoffatom 4 mit dem ihm benachbarten aliphatischen durch doppelte Bindung verbunden ist.

Nachdem diese Erfahrungen gemacht worden waren, erschien es uns interessant, zu untersuchen, ob das Hydroxyl des Pyranolkernes sich unverändert erhält, und welche Eigenschaften es zeigt, wenn ein zur Wasserabspaltung geeigneter aliphatischer Rest — im Gegensatz zu den vorstehenden Beispielen — nicht vorhanden ist, oder aber, ob die Neigung zur Anhydridbildung etwa gar so stark sei, dass das zur Wasserbildung nothwendige Wasserstoffatom der benachbarten Ringmethingruppe entzogen werde.

Um diese Fragen zu entscheiden, haben wir das Dibenzoylmethan, das aromatische Homologe des Acetylacetons, in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Legt man es in essigsaurer Lösung mit 1,3-Dioxybenzol unter der Einwirkung gasförmiger Salzsäure zusammen, so bildet sich, gemäss der Constitutionsgleichung:

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



das 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol].

Es hat sich nun bei der eingehenden Untersuchung dieser Verbindung herausgestellt, dass in ihr die Hydroxylgruppe des Pyranolkernes intact vorhanden ist. In dieser Beziehung unterscheidet sich also unser 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] ganz wesentlich von den bis jetzt von Bülow und Wagner auf ähnlichem Wege gewonnenen, analogen Präparaten, welches dieses Hydroxyl eben deshalb nicht enthalten, weil es mit dem benachbarten Wasserstoffatom eines Methyls als Wasser ausgetreten ist. Dabei musste dann ja nothwendigerweise die vorher einfache Kohlenstoffbindung in die doppelte übergehen.

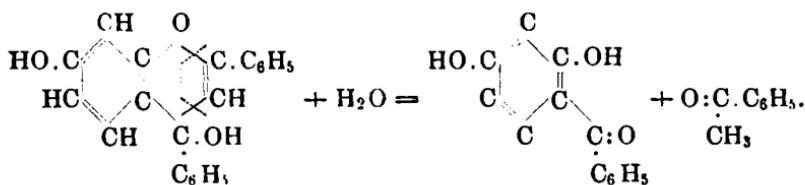
Da das Kohlenstoffatom 4 unseres neuen Pyranolderivates mit allen seinen Valenzen an verschiedene Atomgruppen gebunden ist, so ähnelt sein Hydroxyl weit mehr dem carbinolischen, als dem phenolischen Hydroxyl. Es lässt sich deshalb auch durch Chlor ersetzen, wenn man das 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] mit Salzsäure unter Druck behandelt, und umgekehrt kann man das so gewonnene Product durch geeignete Behandlung mit Wasser wieder in den ursprünglichen Körper zurückverwandeln. Seine Anwesenheit wird auch noch besonders dadurch documentirt, dass der Pyranolcomplex zwei Acetyl- bzw. Benzoyl-Reste ohne jede Schwierigkeit und schon nach der Schotten-Baumannschen Methode aufzunehmen vermag, während die entsprechenden, früher untersuchten Verbindungen: Anhydro-2.4-dimethyl- und Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] sich, ihrer Constitution entsprechend, mit nicht mehr als einer dieser Gruppen verbanden. Und da eine der beiden Acetyle sich wiederum besonders leicht abspalten lässt, so möchten wir darin einen weiteren Beweis für die Verschiedenheit der zwei Hydroxylgruppen erblicken, welche wir als phenolische und carbinolische bezeichneten. Behandelt man den Monoacetylkörper in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid, so gelangt man zu der Acetylbenzoylverbindung.

Ebenso wie die von Bülow und Wagner (l. c.) hergestellten Benzopyranolderivate, so bildet auch unser neues, einer besonderen Gruppe angehörendes Condensationsproduct, mit starken Säuren mehr oder weniger beständige, salzartige Verbindungen, die alle die Eigen-

schaft besitzen, durch Behandlung mit viel Wasser in ihre Componenten zu zerfallen. Sie theilen diese Eigenschaft einertheils mit der überwiegenden Anzahl von Säureadditionsproducten der Pflanzenfarbstoffe aus der Gruppe des Flavons, anderntheils aber auch mit denen des Hämateins und Brasileins, während ihre Substitutionsproducte, wiederum im Einklang mit denjenigen der erwähnten natürlichen Farbstoffe, ein solches Verhalten gegen Säuren nicht oder in sehr abgeschwächtem Maasse zeigen.

Wir haben neben dem Hydrochlorat noch das Sulfat und das Pikrat des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols] dargestellt und konnten außerdem noch, nach bekannten Methoden, die platin- und goldchlorwasserstoffsauren Salze erhalten, Verbindungen, die sich auch aus den meisten flavonischen Pflanzenfarben gewinnen lassen dürften.

Unterwirft man das 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyrauol] bei erhöhter Temperatur der Einwirkung 15–20-prozentiger Kalilauge, so findet Aufspaltung des Pyranolringes statt, wobei in fast quantitativer Ausbeute Acetophenon und Benzoresorcin neben geringen Mengen von Benzoësäure entstehen, Substanzen, die ihrer Constitution nach bekannt sind. Daraus folgt ohne Weiteres die Berechtigung der angenommenen Formel für unser Benzopyranolderivat. Der Spaltungsorgang selbst ist demgemäß in seiner Hauptsache folgendermaassen zu formuliren:

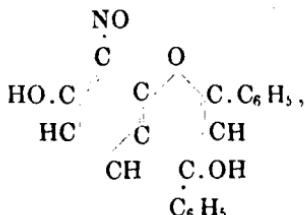


Lässt man Bromdampf auf die eissigaure Lösung unseres Pyranols einwirken, so addiren sich zwei Atome Brom unter Bildung eines scharlachrothen, krystallinischen Niederschlages, der sich, in Ueber-einstimmung mit dem durch Reduction gewonnenen 2.4-Diphenyl-7-oxy-benzopyran, und zum Unterschiede von unseren anderen Verbindungen, dadurch charakterisiert, dass seine concentrirte schwefelsaure Lösung nicht fluorescirt. Man darf annehmen, dass die Brom-addition zwischen C₂ und C₃ stattgefunden hat.

Charakteristisch für das Pyranderivat ist das Vorhandensein nur noch einer Hydroxylgruppe: die zweite carbinolische ist durch Wasserstoff zersetzt, während sich die phenolische durch ihr Verhalten gegen Alkali und ihre Acetylirbarkeit unschwer nachweisen lässt.

Und endlich konnten wir constatiren, dass bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf die eisessigaure Lösung des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrates sich ein krystallinischer Nitroso-körper bildet. Da bei dieser Reaction die Stellung des in der Molekel

vorhandenen Hydroxyls platzanweisend auf die eintretende Nitroso-Gruppe wirkt, und die zunächst in Betracht zu ziehende Parastellung zum Hydroxyl nicht frei ist, so kommen nur die *o*-Kohlenstoffatome 6. und 8. in Frage, von denen das Erstere als ein *p*-Atom auszuscheiden ist. Folglich muss der Nitrosoverbindung die Constitutionsformel:



zuertheilt werden¹⁾.

Experimenteller Theil.

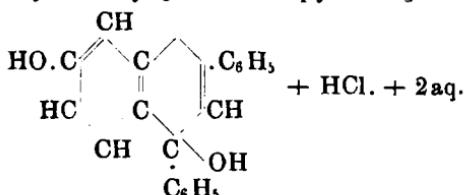
Das Dibenzoylmethan wurde zuerst nach der Vorschrift von Claisen²⁾ durch Condensation von Acetophenon mit Benzoësäure-äthylester in Gegenwart von trockenem Natriumalkoholat hergestellt. Da indessen die Ausbeuten selten mehr als 50 pCt. des angewandten Methylphenylketons betragen, so arbeiteten wir mit bessrem Erfolg nach einer von Wilh. Beyme³⁾ angewandten Methode, wonach die Condensation durch alkoholisches Kali bewirkt, und das ausgeschiedene Natriumsalz durch Kupferacetat in alkoholischer Lösung in das Kupfersalz des Diketons umgewandelt wurde. Suspendirt man es in wenig Wasser, überschichtet mit Aether, giebt dann concentrirte Salzsäure hinzu und schüttelt nun das Ganze im Scheidetrichter so lange durch einander, bis alles Kupfersalz zersetzt ist, so erhält man nach dem Verdampfen des Lösungsmittels das Dibenzoylmethan in einer Ausbeute von 75 pCt. mit allen ihm von seinem Erfinder zugeschriebenen Eigenschaften.

¹⁾ Ich bin mit einigen Herren beschäftigt, eine Reihe von bekannten aliphatisch-aromatischen und aromatischen 1.3-Diketonen, in denen sich am aromatischen Rest Hydroxylgruppen befinden, mit geeigneten Phenolen zu condensiren; Untersuchungen, die geeignet sind, die endliche Synthese des Hämatoxylins und Brasiliins vorzubereiten. Aus dem Grunde richte ich an die Herren Fachgenossen die Bitte, mir das von mir erschlossene Gebiet noch einige Zeit zur Bearbeitung überlassen zu wollen. Carl Bülow.

²⁾ Claisen, diese Berichte 20, 966 [1887].

³⁾ Wilh. Beyme, Leip. Inaugural-Dissertation über Methyldibenzoylmethan.

Condensationsproduct aus Resorcin und Dibenzoylmethan:
2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrat.



6 g Resorcin und 12 g Dibenzoylmethan werden in 50 ccm Eisessig unter geliedem Erwärmen gelöst. Dann kühlt man ab und leitet zuerst unter Wasser-, dann unter Eis-Kühlung sorgfältig getrocknetes Salzsäuregas ein. Nach Verlauf von 2—4 Stunden erstarrt für gewöhnlich die Flüssigkeit zu einem dicken Brei gelber Nadeln; tritt das indessen nicht ein, so kanu man die Krystallisation leicht durch Reiben mit einem Glasstab, nach vorhergehender starker Temperaturerniedrigung, hervorrufen. Dann nuschts man den Krystallbrei gut ab, wäscht ihn mit wenig absolutem Alkohol-Aether-Gemisch, das mit Salzsäure versetzt ist, zuletzt mit Eiteläther aus und erhält so nach dem Trocknen an der Luft in fast quantitativer Ausbeute das oben gekennzeichnete Condensationsproduct.

Das 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrat krystallisiert aus Eisessig oder besser noch aus 50-prozentigem Spiritus, dem etwas Salzsäure zugefügt worden war, in gelborange bis orange gefärbten, ziemlich grossen, derberen Nadeln. Sie sind löslich in heissem, gewöhnlichem Alkohol und in Chloroform, ziemlich leicht löslich in mit Salzsäure versetztem Wasser, schwer löslich in Eisessig und unlöslich in Aether und Ligroin. Von verdünnten Aetzalkali-Laugen wird das Oxypyranol mit tief braunrother Farbe aufgenommen und, seiner Phenolnatur entsprechend, aus dieser Lösung durch Einleiten von Kohlensäure wieder ausgefällt. Reine concentrirte Schwefelsäure löst es unter Entwicklung von Salzsäure mit schwach gelber Farbe auf; die Lösung zeigt intensive, schön gelbgrüne Fluoreszenz. Oxydiren wirkende Mittel, wie Kaliumpermanganat oder Ferricyankali in alkalischer Lösung zerstören fast momentan das Pyranol, während reducirend wirkende es in seine Leukoverbindung, das weiter unten zu beschreibende 2.4-Diphenyl-7-oxy-[benzopyran], überführt. Einen Schmelzpunkt besitzt das Chlorhydrat nicht, es färbt sich bei einer über 200° liegenden Temperatur allmählich dunkel. Löst man die salzartige Verbindung in wenig Wasser, dem eine minimale Menge Chlorwasserstoffsäure zugesetzt worden war, so tritt bei starker Verdünnung Rothfärbung ein, indem die Substanz sich fast vollständig in ihre Componenten: Base, die sich flockig abscheidet, und Säure zerlegt.

Lässt man das Chlorhydrat einige Zeit an der Luft oder im evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure liegen, oder erhitzt man es im Trockenschrank auf 80°, so zerfallen die Krystalle unter Verlust von Krystallwasser zu einem gelben Pulver. Gleichzeitig findet aber auch eine theilweise Abspaltung von Salzsäure statt, aus welchem Grunde eine Krystallwasserbestimmung durch Gewichtsverlust unmöglich war. Da es andererseits auch beim Trocknen bei 80—90° noch hartnäckig Salzsäure zurückbehält, so lässt sich auch der Gewichtsverlust an Wasser und Salzsäure zusammen nicht bestimmen. Das bei höherer Temperatur getrocknete gelbe Pulver zieht beim Liegenlassen an der Luft wieder Wasser an; ja selbst beim Umkristallisieren aus 99-prozentigem Eisessig, der etwas Salzsäuregas enthält, kommt das Chlorhydrat mit zwei Molekülen Krystallwasser heraus.

Diesen Eigenschaften entsprechend ist es nothwendig, dass man für die Elementaranalyse ein Präparat nehme, welches ad hoc umkristallisiert, mit Aether gewaschen und eben lufttrocken geworden ist.

0.1301 g Sbst.: 0.8168 g CO₂, 0.0622 g H₂O.
 0.1406 » » : 0.3332 » » , 0.0672 » » . } aus Alkohol, mit HCl
 0.1732 » » : 0.4108 » » , 0.0855 » » . } angesäuert,
 0.2159 » » : 0.5163 » » , 0.1060 » » . } umkristallisiert.
 0.2015 » » : 0.0767 » AgCl.
 0.1903 » » : 0.4535 » CO₂, 0.0874 » » : Pulver, wie angegeben, aus
 Eisessig umkristallisiert.

[C₂₁H₁₆O₃.HCl + 2H₂O]. Ber. C 64.86,
 Gef. » 66.41, 64.63, 64.68, 65.21, 65.00,
 Ber. H 5.41, Cl 9.14.
 Gef. » 5.30, 5.31, 5.48, 5.46, 5.09, » 9.37.

Darstellung der Farbstoffbase: 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol].

Versetzt man die saure Lösung des Chlorhydrates der Farbstoffbase mit überschüssigem Natriumacetat, so fällt das 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] zunächst als rother, amorpher Niederschlag aus, der nach mehrtägigem Stehenlassen krystallinisch wird, indem sich feine rubinrothe Nadelchen bilden, die sich beim Erhitzen im Capillarrohr bei einer zwischen 250 und 260° C. liegenden Temperatur zersetzen. Sie sind in Wasser und Ligroin kaum, ziemlich leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether, Eisessig und anderen gebräuchlichen organischen Solventien.

0.3037 g Sbst.: 0.8881 g CO₂; 0.1384 g H₂O.
 C₂₁H₁₆O₃. Ber. C 79.74, H 5.06.
 Gef. » 79.74, » 5.05.

Aufspaltung des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols] durch 10-prozentige Kalilauge.

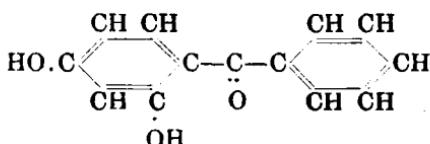
8 g des Chlorhydrates der Farbstoffbase wurden in 200 g Wasser suspendirt, 32 g Kaliumhydroxyd hinzugegeben und das

Ganze der langsamen Destillation unterworfen, wobei nach einiger Zeit, wenn die alkalische Flüssigkeit eine bestimmte Concentration erreicht hat, mit den Wasserdämpfen ein Oel übergetrieben wird, das sich schon durch den Geruch als Acetophenon erkennen lässt. Die Spaltung ist als beendet anzusehen, wenn kein Methylphenylketon mehr übergeht. Dann wird die Operation unterbrochen, das Destillat ausgeäthert, und der ätherische Auszug durch geschmolzenes Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Filtriren und Verdampfen des Aethers hinterblieben 1.4 g reines Acetophenon, eine Menge, die der theoretisch erreichbaren fast entspricht. Es wurde nach der von Bülow und Wagner¹⁾ angewandten Methode in sein characteristisches *p*-Nitrophenylhydrazon umgewandelt und dadurch die Identität des durch Zerlegung gewonnenen Ketons mit dem synthetisch dargestellten bekannten Acetophenon bewiesen. Unser aus Alkohol umkristallisiertes Acetophenon-*p*-nitrophenylhydrazon bildet weiche seideglänzende orangefarbene Nadeln, die bei 184—184.5° schmelzen.

0.1562 g Sbst.: 0.3760 g CO₂; 0.0756 g H₂O. — 0.2388 g Sbst.: 37.4 ccm N (737 mm, 29°). — 0.1250 g Sbst.: 19.6 ccm N (737 mm, 28°).

C₁₄H₁₃O₂N₃. Ber. C 65.88, H 5.09, N 16.47.
Gef. » 65.62, » 5.37, » 16.55, 16.50.

Der tiefbraunroth gefärbte ätzalkalische Destillationsrückstand wurde nach dem Abkühlen mit dem 7—8-fachen Volumen Wasser versetzt und dann zunächst mit verdünnter Schwefelsäure der grösste Theil des freien Alkalies abgestumpft, der Rest aber mit im Ueberschuss eingeleiteter Kohlensäure gesättigt. Dabei scheidet sich eine schmutzig-braun gefärbte Schmiere aus. Man filtrirt sie bei einer Temperatur von 40—45° ab, lässt das Filtrat erkalten und äthert es mehrere Male gut aus. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleiben 0.9 g eines dicken Oeles, welches nach kurzem Stehen strahlig krystallisch erstarrt. Damit es von einer ganz geringen Menge anhaftender Feuchtigkeit möglichst befreit werde, wird es auf Thonteller gestrichen und dann unter Zusatz von etwas Thierkohle aus siedendem Wasser umkristallisiert. Man erhält es auf diese Weise in feinen, farblosen Nadeln, die alle von Doeblner²⁾ für das Benzoeresorcin:



¹⁾ Bülow und Wagner, Diese Berichte 34, 1788 [1901].

²⁾ Doeblner, Ann. d. Chem. 210, 258.

angegebenen Eigenschaften zeigen: Es schmilzt bei 144° , ist in Alkali und Ammoniak mit gelber Farbe leicht löslich und wird aus diesen Lösungen durch Zusatz von überschüssiger Säure, oder durch Einleiten von Kohlensäuregas unverändert wieder ausgefällt. Seine alkoholische Lösung giebt, mit einem Tropfen Eisenchlorid versetzt, eine schmutzig braunrothe Färbung. Das 2.4-Dioxybenzophenon ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer löslich in Benzol.

0.1945 g Sbst.: 0.5190 g CO_2 , 0.0847 g H_2O .

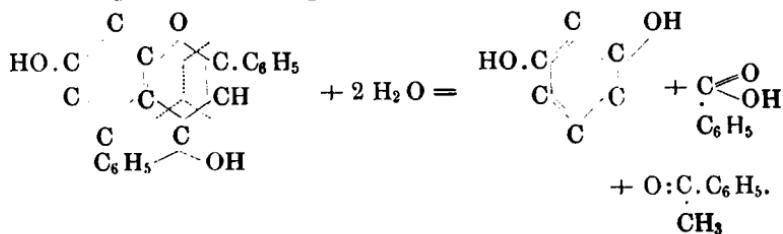
$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$. Ber. C 72.89, H 4.67.

Gef. \blacktriangleright 72.75, \blacktriangleright 4.84.

Ein nach der Schotten-Baumann'schen Methode hergestelltes Dibenzoylbenzoiresorcin: $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO})_2\text{O}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$, welches aus Alkohol umkristallisiert worden war, schmolz, entsprechend der Doebner'schen Angabe bei 141° .

Um endlich noch die stärker sauren Spaltungsproducte des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols] zu isolieren, versetzten wir die nach dem Ausäthern zurückgebliebene kohlensaure Lösung mit verdünnter Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaction und schüttelten sie dann ebenfalls mit Aether aus. Trocknet und verdunstet man den letzteren, so hinterbleibt ein kleiner Rückstand, aus dessen wässriger Lösung, nachdem sie mit Thierkohle gekocht worden war, sich reine Benzoësäure mit allen ihren bekannten und characteristischen Eigenschaften abschied.

Während also die Spaltung ganz überwiegend in dem im theoretischen Theil genauer formulirten Sinne verläuft, bildet sich in Neben-reaction in geringer Menge noch Benzoësäure, deren Auftreten am besten folgendem Schema gemäss zu erklären sein dürfte:



Demzufolge hätte noch Resorcin in demjenigen Auszug aufgefunden werden müssen, der das Benzoiresorcin enthielt; wir haben leider versäumt, rechtzeitig nach diesem Diphenol zu fahnden.

Die Darstellung des Schwefelsäureadditionsproductes des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols],
 $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$,

verläuft sehr einfach, da man nur die alkoholische Lösung des Chlorhydrates der Farbstoffbase mit genügend alkoholischer Schwefel-

säure zu versetzen braucht. Der erhaltene und nach einem Stehen abgesaugte Niederschlag wird aus Alkohol, dem eine Spur Schwefelsäure zugesetzt worden war, umkristallisiert und so in orangefarbenen, langen und dünnen, zu Büscheln vereinigten Nadeln erhalten, die nach scharfem Absaugen, mit absolutem Aether nachgewaschen wurden. Lufttrocken besitzt das Präparat die der oben genannten Formel entsprechende Zusammensetzung. Lässt man es jedoch längere Zeit im evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure stehen, so verliert es, unter gleichzeitigem Zerfall zu einem gelben Pulver, einen Theil seines Krystallwassers. Man entfernt Letzteres vollständig, wenn man die schon zerfallene Substanz noch mehrere Stunden lang im Trockenschrank auf 90° erhitzt. Mit viel Wasser behaucht, zerfällt das Additionsproduct, nur langsamer als das entsprechende Chlorhydrat, in seine beiden Componenten.

0.1510 g Sbst.: 0.3100 g CO₂, 0.0638 g H₂O.

0.1500 g Sbst. verloren beim Trocknen bei 100°: 0.0124 g H₂O.

C₂₁H₁₆O₃·H₂SO₄ + 2 H₂O. Ber. C 56.00, H 4.88, H₂O 8.00.
Gef. • 55.99, » 4.70, » 8.26.

Darstellung des Pikrinsäureadditionsproductes des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols]: C₂₁H₁₆O₃·C₆H₃O₇N₃.

Fügt man zu einer wässrigen, mit etwas Salzsäure versetzten Lösung des chlorwasserstoffsauren Pyranols in der Siedehitze die äquivalente Menge Trinitrophenolsolution (1 : 30), so fällt das Pikrinsäureadditionsproduct aus, das man sofort von der noch heißen Mutterlauge abfiltrirt. Es wird aus Alkohol, dem eine geringe Menge der Säure zugesetzt worden war, umkristallisiert. Beim Erkalten des Lösungsmittels scheidet es sich in gelben Nadelchen aus, die in Wasser und Aether unlöslich sind, und die beim Erhitzen im Capillarrohr sich von 200° an schwärzen und bei etwa 260° anfangen sich zu zersetzen.

0.1445 g Sbst.: 10.2 ccm N (19°, 733 mm).

C₂₇H₁₉O₁₀N₃. Ber. N 7.71. Gef. N 7.81.

Darstellung des Platinchlorwasserstoffsaureadditionsproductes: (C₂₁H₁₆O₃)₂·H₂PtCl₆, oder C₄₂H₃₄O₆PtCl₆.

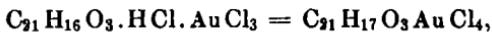
Man erhält es in Form eines gelben, kleinkristallinischen Niederschlags, wenn man zu einer angesalzsäurten, wässrigen siedenden Lösung des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrates die berechnete Menge Platinchloridsolution tropfenweise hinzufügt. Das platinchlorwasserstoffsaure Additionsproduct krystallisiert in citronengelben spießigen Nadeln, die in kaltem Wasser sowie in Aether unlöslich sind und von Alkohol und Chloroform nur verhältnismässig schwer aufgenommen werden. Bei einer Temperatur von etwas

über 200° beginnt es sich langsam, plötzlich aber und unter Aufschäumen bei 235° zu zersetzen.

0.0990 g Sbst.: 0.0180 g Pt.

$C_{42}H_{34}O_6PtCl_6$. Ber. Pt 18.6. Gef. Pt 18.2.

Das Goldchlorwasserstoffsäureadditionsproduct:

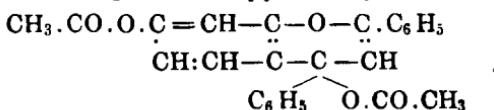


wird auf dieselbe Weise hergestellt, wie die vorstehende platinchlorwasserstoffsäure Vereinigung, indem man Goldchlorid zu einer siedenden salzauren Lösung des Chlorhydrates der Farbstoffbase hinzufügt. Der direct erhaltene Niederschlag besteht aus canariengelben, moosartig verzweigten Krystallen, die aus Alkohol umkristallisiert rothe, viereckige Täfelchen bilden. Sie färben sich beim Erhitzen langsam dunkel, bis sie bei 236° unter Zersetzung schmelzen.

0.1356 g Sbst.: 0.0410 g Au.

$C_{21}H_{17}O_3AuCl_4$. Ber. Au 30.03. Gef. Au 30.24.

Das Diacetylierungsproduct des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols].



Das Diacetyl derivat unserer Pyranolverbindung bildet sich, wenn man 5 g des Chlorhydrates der Farbstoffbase, 5 g geschmolzenes Natriumacetat mit 10 g Eisessig und etwas mehr als der berechneten Menge Essigsäureanhydrid 15—20 Minuten am Rückflusskühler kocht. Wird dann die Reactionsflüssigkeit vorsichtig, um zu schnelle Abdampfung der neuen Verbindung zu vermeiden, mit Wasser versetzt. so erhält man das 2.4-Diphenyl-7-acetoxy-[1.4-benzoaceto-pyranol] in feinen, rothen, stark verfilzten Nadeln.

Während die freie schwache Base sich starken Aetzalkalien gegenüber, der zwei in ihrem Complex vorhandenen Hydroxylgruppen wegen, wie ein Phenol verhält, da sie sich leicht in verdünnter Natronlauge löst und aus dieser Lösung durch Kohlensäure wieder ausgeschieden werden kann, zeigt das Diacetyl derivat naturgemäß diese Eigenschaft nicht mehr: es ist unlöslich in Laugen. Von Alkohol und Eisessig wird es verhältnissmässig gut aufgenommen, und da es in Wasser unlöslich ist, aus seinen absolut alkoholischen Lösungen durch geeignete Verdünnung in krystallinischer Form ausgefällt. Das nadelige Präparat zerschmilzt unter Zersetzung bei 110—112° C. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelblicher Farbe; die Lösung zeigt grüne Fluorescenz.

0.2282 g Sbst.: 0.6270 g CO₂, 0.1018 g H₂O. — 0.1442 g Sbst.: 0.3962 g CO₂, 0.0686 g HO₂.

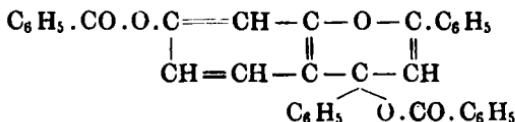
C₂₅H₂₀O₅. Ber. C 75.00, H 5.00.
Gef. » 74.93, 74.93, • 4.95, 5.28.

Die Monoacetylverbindung des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols]: C₂₁H₁₅O₃.CO.CH₃ resultirt, wenn man das vorstehende Diacetyl derivat schnell mit verdünnter Schwefelsäure bis zum eben beginnenden Sieden erhitzt. Aus der filtrirten gelben Lösung fällt dann beim Erkalten ein gefärbter Niederschlag aus, den man, nach dem Abnutschen und tüchtigen Auswaschen, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Man erhält so die Monoacetylverbindung in feinen, rothen, zu Büscheln vereinigten Nadelchen, die in Alkalilaugen leicht löslich sind und bei 119° schmelzen. Welche der beiden in der Molekel vorhandenen Acetylgruppen, ob die am phenolischen oder die am carbinolischen Hydroxyl sitzende abgespalten worden ist, soll vor der Hand dahingestellt bleiben. Concentrirt Schwefelsäure nimmt die Verbindung mit schwach gelblicher Farbe auf, die Lösung fluorescirt grün.

0.1540 g Sbst.: 0.4340 g CO₂, 0.655 g H₂O.
C₂₃H₁₈O₄. Ber. C 77.09, H 5.03.
Gef. » 76.90, » 4.80.

Da die Monoacetylverbindung eine freie Hydroxylgruppe enthält, so wurde versucht, sie in alkalischer Lösung nach der Schotten-Baumann'schen Methode zu benzoyliren. Der Versuch gelang, denn wir erhielten ein in Alkali jetzt wieder unlösliches Product, das, aus Alkohol umkristallisiert, in kleinen derberen Nadeln erhalten wurde. Aus Mangel an Material konnten wir das Acetyl-benzoylderivat des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols] einer genaueren Untersuchung nicht unterziehen.

Das Dibenzoylirungsproduct des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols]: C₃₃H₂₄O₅.



Konnte aus der Base mit Hülfe der Schotten-Baumann'schen Reaction dargestellt werden. Zu dem Zwecke wurden 2 g des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrates in einer drei Atom-Gew. Natrium entsprechenden 5-prozentigen methylalkoholischen Natronlauge aufgelöst und unter guter Kühlung und tüchtigem Durchschütteln tropfenweise mit etwas mehr als zwei Molekeln Benzoylchlorid versetzt, jedoch so, dass stets der Geruch nach dem Säurechlorid verschwunden sein muss, bevor eine neue Menge hinzugefügt

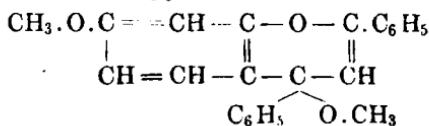
wird. Zum Schluss versetzt man ganz vorsichtig mit gerade nur soviel Wasser, bis eine eben wahrnehmbare Trübung der alkoholischen Lösung bemerkbar wird, da sich anderenfalls das Diphenylderivat harzig ausscheidet, filtrirt und lässt sie nun in der Kälte vierundzwanzig Stunden lang stehen. Während dieser Zeit scheidet sich der neue Körper in ziemlich grossen, tief rubinrothen, prismatischen Krystallen ab, die im auffallenden Licht goldig-grünglänzenden Schimmer zeigen. Sie sind unlöslich in Wasser und Alkalien, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer löslich in kaltem Sprit. Von reiner concentrirter Schwefelsäure wird das 2.4-Diphenyl-7-benzoyloxy-[1.4-benzoylpyranol] mit gelblicher Farbe aufgenommen, die Lösung fluorescirt grün. Beim Erhitzen zersetzen sich die Krystalle langsam von 110° an.

0.1415 g Sbst : 0.4159 g CO₂, 0.0615 g H₂O.

C₃₅H₂₄O₅. Ber. C 80.15, H 4.58.

Gef. » 80.14, » 4.82.

Der Dimethyläther des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols]:



Die Methylierung des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols] gelingt am besten, wenn man Jodmethyl nicht wie Bülow und Wagner unter Druck, sondern unter Rückfluss auf das Phenolat einwirken lässt. Zu dem Zwecke werden 1.5 g 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrat in 5.4 g 5 pCt. metallisches Natrium enthaltendem Methylalkohol (3 Atome Natrium) gelöst, dann etwas mehr als die auf 2 Molekülen berechnete Menge Jodmethyl hinzugegeben und so lange im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagiert, was nach Verlauf von etwa zwei Stunden der Fall ist. Man filtrirt nun die heiße Lösung von dem Gemenge des ausgeschiedenen Jod- und Chlor-Natriums ab und lässt das Filtrat langsam erkalten. Dabei scheiden sich aus dem tief roth gefärbten Lösungen nach und nach farblose, fein prismatische Nadeln ab, denen indessen etwas von dem rothen Farbstoff beigemischt ist. Man saugt sie ab, wäscht den Rückstand zunächst gut mit Wasser, dann mit einem Gemisch von Methylalkohol und einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure aus und krystallisiert ihn aus Methylalkohol um. Wiederholt man diese Operationen mehrere Male, so erhält man den Dimethyläther in rein weissen, seidenglänzenden Nadeln, die sich beim Stehenlassen an Luft und Licht gelblich färben und bei 104°

schmelzen. Ausbeute an einmal umkristallisirter Dimethylverbindung: 0.9—1.0 g. Die Mutterlaugen geben beim Fällen mit Wasser schmutzige Niederschläge, die nicht weiter verarbeitet wurden. Der 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-dimethyläther ist sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol, schwieriger in Alkohol und Aether, und nicht löslich in Wasser, Ligroin und Alkalien. Von concentrirter Schwefelsäure wird der Aether fast farblos aufgenommen, die Lösung zeigt aber, worauf besonders aufmerksam gemacht werden soll, eine ganz hervorragend schöne und lebhafte, wir möchten fast sagen: phosphorescirende gelbgrüne Fluorescenz. Auch seine eisessigsäure Lösung fluorescirt leuchtend, dagegen nur schwach die alkoholische.

0.1246 g Sbst.: 0.3667 g CO_2 , 0.0666 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 80.23, H 5.81.

Gef. » 80.25, » 5.94.

Das Bromirungsproduct des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols]: $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Br}_2$.

Leitet man langsam trockenen Bromdampf durch eine eisessigsäure Lösung des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrates, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein scharlachrother Niederschlag ab, der aus Eisessig umkristallisiert in Prismen, aus einem Gemisch gleicher Volumina Alkohol und Eisessig in kleinen braunrothen Spiessen erhalten werden kann. Die Krystalle schimmern bei auffallendem Licht grünlich und metallisch glänzend. Da sich das Brom, wie aus der Analyse ersichtlich, einfach an das Pyranolderivat addirt, so darf man wohl annehmen, dass die Addition, unter Aufhebung der doppelten Bindung, an Kohlenstoffatome 2 und 3 stattfindet, sodass dann dem Product der Name 2.3-Dibrom-2.4-di phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] zuertheilt werden müsste. Die Verbindung ist, ihrer freien Hydroxylgruppen wegen, leicht löslich in verdünntem Alkali und zwar mit braunrother Farbe. Sie ist unlöslich in Aether, schwer löslich in Eisessig und gut löslich in siedendem Alkohol.

Versetzt man ihre eisessigsäure Lösung mit etwas Zinkstaub, kocht bis sie farblos geworden ist, und giesst sie dann in Wasser, so scheidet sich ein amorphes, schwach fleischfarbenes Reductionsproduct aus, das kein Brom mehr enthält. Das Dibromderivat zerstetzt sich lebhaft beim Erhitzen über 240°. Die gelbe concentrirte schwefelsaure Lösung fluorescirt nicht.

0.1307 g Sbst.: 0.1022 g Ag Br. — 0.1570 g Sbst.: 0.3050 g CO_2 , 0.0513 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Br}_2$. Ber. C 52.94, H 3.36, Br 33.61.

Gef. » 52.98, » 3.63, » 33.27.

2.4-Diphenyl-7-oxy-8-nitroso-[1.4-benzopyranol]:
 $C_{21}H_{15}O_3NO$.

Fügt man zur Lösung des Chlorhydrates der Farbstoffbase in Eisessig unter guter Kühlung und starkem Röhren die einer Molekel Natriumnitrit entsprechenden Menge einer 20-prozentigen salpetrig-sauren Natriumlösung, so erstarrt sie nach längerem Stehen in Eis oder auf vorsichtigen Zusatz von Wasser, zu einem Krystallbrei scharlachrother Nadelchen. Man krystallisiert sie am besten aus 50-prozentigem Alkohol um. Im Schmelzpunktströhren erhitzt, erweichen sie von 135° ab und sind bei 158° geschmolzen. Das Nitrosopyranolderivat ist in Wasser fast unlöslich, gut löslich dagegen in Alkohol und Eisessig. Von verdünnten Alkalien wird es mit rothgelber Farbe aufgenommen. Leitet man Kohlensäure in diese Lösung, so scheidet es sich unverändert wieder aus. Als Nitrosokörper zeigt er die Liebermann'sche Reaction. Die gelbe schwefelsaure Lösung fluorescirt schwach grünlich.

0.0957 g Sbst.: 0.2380 g CO_2 , 0.0385 g H_2O . — 0.1825 g Sbst.: 0.4883 g CO_2 , 0.0750 g H_2O . — 0.1206 g Sbst.: 4.5 ccm N (26° , 737 mm). —

$C_{21}H_{15}O_4N$. Ber. C 73.04, H 4.35, N 4.05.
 Gef. • 73.14, 72.98, • 4.88, 5.54, • 4.01.

Einwirkung von Salzsäure unter Druck auf 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrat: $C_{21}H_{16}O_2Cl \cdot HCl$.

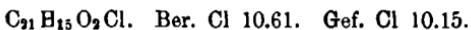
2 g des Chlorhydrates der Resorciu-Dibenzoylmethancondensation wurden mit 25 ccm reiner Salzsäure vom spez. Gewicht 1.195 sechs Stunden lang im Rohr auf $110-120^{\circ}$ erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich aus der Flüssigkeit ein gelber krystallinischer Niederschlag aus, der, abfiltrirt, und aus Alkohol — mit Salzsäure versetzt — umkrystallisiert, in ockergelben, stark glänzenden Spiessen erhalten wird. Im Röhrchen erhitzt, färben sie sich von etwa 120° an orangeroth und zersetzen sich allmählich zwischen $140-170^{\circ}$. Da das Salzsäureeinwirkungsproduct ganz ähnlich dem Chlorhydrat beim Liegen an der Luft Salzsäure verliert, so musste für die Analyse ein frisch umkrystallisiertes, zuletzt mit Aether gewaschenes und dann eben lufttrockenes Präparat genommen werden.

Eine Koblenstoff-Wasserstoffbestimmung ergab Zahlen, die auf die Bruttoformel $C_{21}H_{16}O_2Cl_2$ stimmen:

0.1495 g Sbst.: 0.3735 g CO_2 , 0.0620 g H_2O .
 $C_{21}H_{16}O_2Cl_2$. Ber. C 67.92, H 4.31.
 Gef. • 68.13, • 4.60.

Lässt man dieses lufttrockne Präparat längere Zeit im evauirten Exsiccator über Schwefelsäure stehen, so spaltet sich, wie beim Oeffnen des Trockengefäßes durch das Vorhandensein reichlicher Mengen Chlorwasserstoffgases ohne Weiteres zu constatiren ist, Salz-

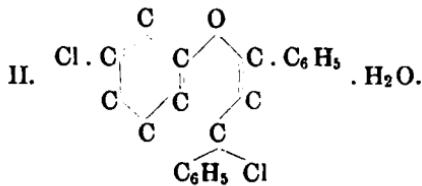
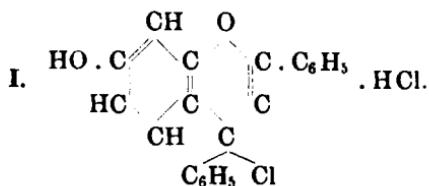
säure ab, und zwar eine Molekel; denn 0.1866 g Sbst. geben nun: 0.0763 g AgCl, entsprechend der Formel:



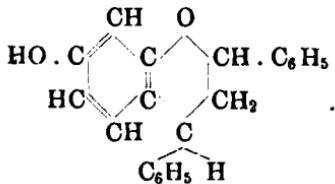
Demzufolge dürfte das zweite fester sitzende Chloratom sich am Kern befinden und zwar, da das gesammte Chlor sich bis auf einen hartnäckig anhaftenden Rest von ungefähr 0.8 pCt. aus dem Präparat durch längeres Stehenlassen und tagelang fortgesetztes Auswaschen mit immer neuen Mengen Wasser entfernen lässt, an Stelle der alkoholischen Hydroxylgruppe im Pyranolring; denn stände es an Stelle des phenolischen Hydroxyl des Benzolkernes des Benzopyranolringes, so würde es beim Behandeln mit Wasser nicht eliminiert worden sein. Im Einklang mit dieser Annahme steht die Beobachtung, dass das chlorhaltige Präparat sich verhältnismässig leicht in verdünnten Aetzalkalien löst. Wir stehen demzufolge nicht an, das Salzsäureeinwirkungsproduct als die Chlorwasserstoffssäureester-Salzsäureaddition von der Formel I anzusehen, und nicht als die Verbindung



von der Formel II:

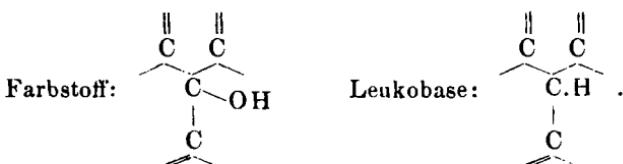


Das \Rightarrow Reductionsproduct des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols]: 2.4-Diphenyl-7-oxy-[benzodihydropyran],



2 g des Hydrochlorates der Farbstoffbase wurden in 90-prozentiger Essigsäure gelöst, und die Lösung nach Zusatz von Zinkstaub so lange gekocht, bis die fast wasserhell gewordene Lösung sich auch

beim Stehen an der Luft nicht mehr färbt. Hört man nämlich mit der Reduction auf, sobald die Lösung entfärbt ist, so verhält sich die Flüssigkeit wie eine Küpe, insofern, als die Flüssigkeit, durch Aufnahme von Luftsauerstoff, langsam von oben nach unten fortschreitend, wieder die ursprüngliche Farbe annimmt. Wir werden in der Vermuthung nicht fehlgehen, wenn wir in diesem charakteristischen Reductionsproduct eine Verbindung sehen, welche sich von der Farbstoffbase nur dadurch unterscheidet, dass an Stelle der carbinolischen OH-Gruppe ein Wasserstoffatom getreten ist. Der ganze Bau des Moleküls erinnert lebhaft an die Leukobasen der Triphenylmethanfarbstoffe, wenn wir ihn vom Pyranolkohlenstoffatom-4 aus betrachten:

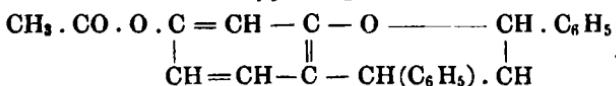


Der ausserordentlich leichten Oxydirbarkeit wegen konnten wir dieses Reductions stadium nicht fassen. Lässt man dagegen noch ein bis zwei Stunden länger Zinkstaub auf die essigsaure Pyranlösung einwirken, so hört die Küpenbildung auf. Man filtrirt den unangegriffenen Zinkstaub ab und giesst das erkaltete Filtrat in dünnem Strahle und unter Umrühren in viel kaltes Wasser, dem zweckmässig etwas schweflige Säure hinzugesfügt worden ist. Dabei scheidet sich das Reactionsproduct als weisses, amorphes Pulver aus, das nach mehrmaligem Lösen und Wiederausfällen rein ist. Für die Analyse muss das im Exsiccator getrocknete Product, zum Verjagen der letzten Spuren von Feuchtigkeit im Wasserstoffstrom auf 50–60° erhitzt werden. Es zeichnet sich dann durch grosse Elektricität aus. Das 2,4-Diphenyl-7-oxy-benzodihydropyran ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich; auch von verdünnten Alkalilaugen wird es, der noch vorhandenen phenolischen Hydroxylgruppe wegen, leicht aufgenommen und durch Einleiten von Kohlensäure wieder ausgeschieden. Im Röhrchen erhitzt, färbt es sich bei 142° intensiv roth und sintert von 150° an mehr und mehr zusammen. Oxydationsmittel, wie HgO oder PbO_2 , führen unter geeigneten Bedingungen die Leukobase wieder in Farbstoff zurück. Die gelbe concentrirte schwefelsaure Lösung fluorescirt nicht.

0.4325 g Sbst.: 1.3395 g CO_2 , 0.2324 g H_2O . — 0.2015 g Sbst.: 0.6151 g CO_2 , 0.1123 g H_2O . — 0.2113 g Sbst.: 0.6440 g CO_2 , 0.1124 g H_2O . — 0.2461 g Sbst.: 0.7510 g CO_2 , 0.1328 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Ber. C 83.44, H 5.96.
 Gef. » 83.89, 83.25, 83.12, 83.29, » 5.97, 6.18, 5.91, 5.99.
 $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Ber. C 84.00, H 5.33.

Monoacetyl derivat des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[benzodihydro-pyrans].



0.5 g des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[benzodihydro-pyrans] wurden unter Zusatz einer kleinen Menge Zinkstaub drei Stunden lang mit 10 ccm Essigsäureanhydrid unter Rückfluss gekocht, und dann das Ganze in Wasser gegossen. Oder aber: man löst 2 g des Hydrochlorates der Base in 20 ccm Eisessig, fügt 50 ccm Essigsäureanhydrid und genügend Zinkstaub hinzu, kocht 6 Stunden lang am Rückflusskühler, filtriert und giesst das Filtrat in viel Wasser, dem etwas schweflige Säure zugesetzt worden war. In beiden Fällen erhält man das Monoacetyl-derivat der Dihydroleukobase als schwach gelb gefärbten amorphen Niederschlag, der zur Reinigung noch mehrmals in Alkohol gelöst und durch Wasserzusatz wieder ausfällt wurde. Das Präparat ist in den meisten der gebräuchlichen organischen Lösungsmittel, mit Ausnahme von Ligroin, leicht löslich, unlöslich aber in verdünnten Alkalilaugen und in Wasser, und schmilzt bei 112—115°. Die gelbe concentrirte schwefelsaure Lösung fluorescirt nicht.

0.2100 g Sbst.: 0.6207 g CO₂, 0.1072 g H₂O.

C₂₃H₂₀O₂. Ber. C 80.21, H 5.81.

Gef. » 80.57, » 5.70.

Die Untersuchung der Pyranolderivate wird fortgesetzt.

365. E. Baur: Ueber eine synthetische Bildung von Ammoniak.

(Eingegangen am 10. Juli 1901.)

Wenn man Divers'sche Flüssigkeit¹⁾ — erhalten durch Absorption von Ammoniakgas auf Ammonnitrat — elektrolysiert, so erhält man anodisch Stickstoff und kathodisch Wasserstoff im Volumenverhältniss 1:3.

An der Anode findet dabei die Reaction statt: 3 NO₃ + 4 NH₃ = N + 3 NH₄NO₃; das gebildete Ammonnitrat fällt aus, da die Lösung daran gesättigt ist, während an der Kathode durch die Reaction NH₄ = NH₃ + H eine Verdünnung eintritt. Richtet man den Versuch so ein, dass man die entstehenden Gase über den zu platinirenden Platinelektroden auffängt, so erhält man eine Gaskette mit einer wohldefinirten Spannung von rund 0.6 Volt.

¹⁾ Philos. Trans. London 163 [1873]; vergl. auch Kuriloff, Mém. Acad. St. Petersburg 1895.