

wart von essigsäurem Natrium eine aus Aceton in braunen Blättchen (Schmp. 130°) krystallisierende Verbindung von der empirischen Zusammensetzung eines Cyclopentadiënazobenzols.

0.1310 g Subst.: 20.2 ccm N (17°, 716 mm).

$C_{11}H_{10}N_2$ . Ber. N 16.47. Gef. N 16.83.

Sie liefert mit Brom in Chloroform dunkelbraune Krystalle, die an der Luft Brom abgeben und mit Ammoniak Stickstoff entwickeln. Die sodann zurückbleibende Verbindung ist bromhaltig und schmilzt bei 232°. Weitere Untersuchung des bisher nur in geringen Ausbeuten erhältlichen Cyclopentadiënazobenzols ist im Gange. Bisherige Beobachtungen machen es wahrscheinlich, dass auch beim Cyclopentadiën der zweite Methylenwasserstoff unsubstituierbar ist.

4. Chinophthalon und Diazobenzol. Die schon vor einigen Jahren angestellten Untersuchungen über diesen Gegenstand, welche in der Folge die obigen veranlassten, zeigten, dass das Methinwasserstoffatom des Chinophthalons gegen Diazobenzol nicht reactionsfähig ist. Die betreffenden Versuche wurden mit freiem Chinophthalon und Diazoniumchlorid in essigsaurer Lösung, dann mit Chinophthalonnatrium und Diazoniumchlorid und endlich mit Bromchinophthalon und Diazobenzolkalium angestellt. In allen Fällen blieb der Farbstoff unverändert. Die Bildung von braunen Nebenproducten, welche besonders bei der alkalischen Condensation auftrat, ist auf Zersetzung des Diazobenzols zurückzuführen.

Auch hieraus geht indirect hervor, dass die Bildung von Hydrazonen bei der Einwirkung von Diazobenzol auf in ringförmigen Verbindungen befindliche Methylengruppen unwahrscheinlich ist.

### 312. C. Bülow und C. Schmid: Chinoide Benzopyranolderivate.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

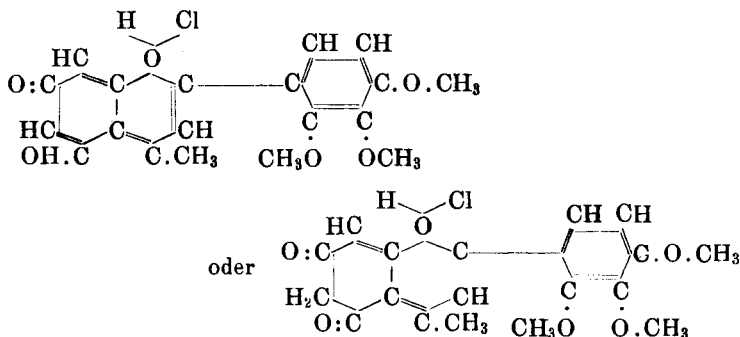
(Eingegangen am 28. Mai 1906.)

Während bei der Condensation von 2.3.4-Trimethoxybenzoyl-aceton mit Resorcin<sup>1)</sup> und Pyrogallol<sup>2)</sup> die Reaction in der Weise verläuft, dass am Benzolring des gebildeten Benzopyranolkerns in 7- bzw. in 7- und 8 Stellung Hydroxylgruppen hängen — nachweisbar durch Acetylierung oder Benzoylierung — ist es uns trotz vieler Mühe nicht gelungen, das Kuppelungsproduct aus Phloroglucin und

<sup>1)</sup> Bülow und Schmid, diese Berichte 39, 214 [1906].

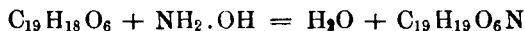
<sup>2)</sup> Dieselben, diese Berichte 39, 850 [1906].

dem genannten 1.3-Diketon zu acyliren. Dadurch ist der Beweis für das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe zum mindesten für die 7-Stellung gescheitert. Aus diesem Grunde mussten wir der neuen Verbindung eine der beiden chinoïden Formeln:



zuertheilen, die auch im Einklang mit der heutigen Anschauung über die Zusammensetzung des Phloroglucins stehen.

Diese unsere Annahme wird gesichert durch die Thatsache, dass unser neues Benzopyranolderivat unter geeigneten Bedingungen mit Hydroxylamin im Sinne der Gleichung:



reagirt, sodass man den Körper  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}$  wohl als Oxim ansprechen darf. Auf ein solches deuten auch seine Eigenschaften hin. Auch mit Phenylhydrazin lässt sich unser Präparat combiniren. Da der Process, den gewonnenen Analysenresultaten gemäss, folgendermaassen:



formulirt werden kann, so bietet er eine weitere Stütze für unsere Anschauung über die chinoïde Natur der neuen Combination. Im übrigen weicht sie in ihren wesentlichen Eigenschaften, vor allen in ihrer Neigung zur Oxonium-Salzbildung mit starken Mineralsäuren und mit Pikrinsäure, von den Hydroxyl haltenden Isomeren und Homologen nicht ab. Nur erscheint die Basicität des Complexes eine grössere zu sein, da die salzsauren Salze der methoxylirten und der entmethyilirten Verbindung besondere Beständigkeit beim Liegenlassen an der Luft zeigen.

Ihre coloristischen Eigenschaften ähneln im Grossen und Ganzen den entsprechenden Pyrogallol-Condensationen. Sie liefern auf Chrombeize, was die Echtheit anbetrifft, brauchbare Farbtöne, bieten jedoch vor den im Handel befindlichen Farbstoffen, wie uns die Direction

der Höchster Farbwerke berichtet, keine Vortheile. Sie dürften für die Farbstoff-Industrie nur dann Interesse haben, wenn sie billiger wären.

### Experimenteller Theil.

#### 2-(2'.3'.4'-Trimethoxyphenyl)-4-methyl-5-oxy-7-keto-[1.4-benzopyranol]-hydrochlorid.

In eine lauwarme Lösung von 10 g Phloroglucin und 20 g 2.3.4-Trimethoxybenzoyl-aceton in 60 ccm Eisessig leitet man bis zur Sättigung getrocknetes Chlorwasserstoffgas ein. Die zuerst gelbe Flüssigkeit färbt sich rasch roth und erstarrt alsbald zu einem Brei dunkelgelber, glänzender Krystalle. Man überlässt nun die Reactionsflüssigkeit sechs Stunden bei 0° sich selbst, fügt dann ein gleiches Volumen Aether hinzu, mischt beide gut durcheinander, lässt das Gemisch abermals einige Zeit bei niedriger Temperatur stehen und nutschts alsdann den ausgeschiedenen Krystallbrei ab. Er wird mit Aether gewaschen. Ausbeute fast quantitativ. Für die Analyse krystallisirt man die Verbindung aus heissem Alkohol, dem eine geringe Menge concentrirter Salzsäure zugesetzt worden war, um. Man erhält sie so in seideglänzenden, langen, dunkelgelben Nadeln, die, der Analyse zufolge, ein Molekül Krystallwasser und ein Molekül Salzsäure enthalten. Sie werden wie oben gewaschen und vor der Verbrennung einen Tag über Schwefelsäure stehen gelassen.

Das salzsaure 2-(2'.3'.4'-Trimethoxyphenyl)-4-methyl-5-oxy-7-keto-[1.4-benzopyranol] spaltet sich beim Lösen in Wasser zum Theil hydrolytisch. Diese Erscheinung wird durch Zusatz von etwas Säure zurückgedrängt. Es löst sich schwer in salzsäurehaltigem Wasser, leicht in mit Salzsäure versetztem, heissem Alkohol, desgleichen in Eisessig und endlich auch in Pyridin, hierin aber nicht mit gelber, sondern mit braunrother Farbe, da durch das basische Lösungsmittel dem Sauerstoffsalz die Säure entzogen wird. Concentrirte Schwefelsäure nimmt das Hydrochlorid unter Salzsäureabspaltung reingelb auf; die Lösung zeigt keine Fluorescenz. Aus der wässrigen oder verdünnt-alkoholischen Solution fällt Natriumacetat die freie Base. Sie ist in schwacher Natronlauge nur wenig und mit rother Farbe löslich, leichter und mit vertiefter Nuance in Ammoniak. Kocht man sie einige Zeit mit stärkerer Lauge, so wird der Benzopyranolkern unter Verfärbung gesprengt.

Das Hydrochlorid färbt sich beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen langsam dunkler und schmilzt bei 218—219° unter Zersetzung.

0.1622 g Sbst.: 0.3429 g CO<sub>2</sub>, 0.0836 g H<sub>2</sub>O. — 0.2367 g Sbst.: 0.0861 g AgCl.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>·HCl·H<sub>2</sub>O. Ber. C 57.51, H 5.34, Cl 8.94.  
Gef. » 57.66, » 5.72, » 8.99.

Sulfate des 2-(2'.3'.4'-Trimethoxyphenyl)-4-methyl-5-oxy-7-keto-[1.4-benzopyranols].

Durch zweimaliges Umkrystallisiren des Hydrochlorids aus Alkohol, der 10 pCt. Schwefelsäure enthält, entsteht ein Sulfat in Form von orangegelben Nadeln mit einem Molekül Alkohol. Sie werden abgenutzt und mit Aether gewaschen. Das Sulfat ist schwer löslich in Wasser, wobei die bekannten Dissociationserscheinungen auftreten. Leichter löst es sich in heissen, verdünnten Säuren, in Alkohol und in Eisessig. Sein Schmelzpunkt liegt bei 216—217°. Der Krystallalkohol wird durch längeres Erhitzen auf 100° ausgetrieben.

0.3039 g Sbst.: 0.1469 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.7729 g Sbst. verloren 0.0719 g Alkohol.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O. Ber. SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 20.16, Alkohol 9.46.  
Gef. » 20.31, » 9.30.

Wendet man zum Umkrystallisiren des Hydrochlorids 25-procentige, alkoholische Schwefelsäure an, so bildet sich ein Sulfat, welches 2 Mol. Schwefelsäure enthält. Die Mutterlauge wird durch Waschen der abfiltrirten Krystallisation mit Aether entfernt. Das Salz bildet kleine, orange gefärbte Nadelchen, die durch Liegenlassen an der Luft Feuchtigkeit anziehen. Sie schmelzen bei 155—156° zu einer rothen Flüssigkeit.

0.2348 g Sbst.: 0.1993 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> + 2 Mol. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ber. SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 36.43. Gef. SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 35.66.

Pikrat. 0.5 g des Hydrochlorids wurden unter Zusatz von wenig Salzsäure in 500 ccm kochenden Wassers gelöst und zu der heissen Flüssigkeit eine concentrirte Solution von 0.5 g Pikrinsäure in Alkohol hinzugegeben. Das Pikrat fällt sofort in feinen, orangefarbenen Nadelchen aus. Für Analysenzwecke krystallisirt man es aus Alkohol, der etwas Pikrinsäure (ca. 1 pCt.) enthält, um. Man gewinnt es auf diese Weise in glänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Sie lösen sich leicht in Pyridin, schwerer in Eisessig und Alkohol, kaum in Aether und Benzol.

Im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, färbt sich das Pikrat von 100° an roth, bei 195° ist es fast schwarz und bei 219—220° schmilzt es unter Zersetzung.

0.1765 g Sbst.: 12 ccm N (19°, 727 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>O<sub>13</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 7.36. Gef. N 7.6.

2-(2'.3'.4'-Trimethoxyphenyl)-4-methyl-5-oxy-7-keto-[1.4-benzopyranol].

Löst man 1 g des Hydrochlorids unter Zusatz von etwas Salzsäure in 2 L siedendem Wasser und giebt langsam heisse Natriumacetatsolution hinzu, so trübt sich alsbald die Lösung, und die Base

scheidet sich in mikroskopisch kleinen, braunrothen Nadelchen ab, die beim Trocknen im Vacuumexsiccator 1 Mol. Krystallwasser behalten. Sie sind in Wasser kaum, dagegen in Alkohol, Eisessig und Pyridin leicht löslich; von Benzol werden sie nur wenig, von Aether garnicht aufgenommen. Im Röhrchen erhitzt, erweichen sie bei 140—145° zu einer zähen Masse.

0.1560 g Sbst.: 0.3605 g CO<sub>2</sub>, 0.0803 g H<sub>2</sub>O. — 0.1889 g Sbst.: 0.4365 g CO<sub>2</sub>, 0.0937 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O. Ber. C 63.33, H 5.55.  
Gef. » 63.03, 63.02, » 5.73, 5.55.

Condensationsproduct des 2-(2'.3'.4'-Trimethoxyphenyl)-4-methyl-5-oxy-7-keto-[1.4-benzopyranols] mit Hydroxylamin.

4 g des Benzopyranolhydrochlorids und 0.8 g salzsaures Hydroxylamin wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und unter Zusatz von Natriumbicarbonat einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Die anfangs rothbraune Flüssigkeit wird bald heller. Wenn eine weitere Entfärbung nicht mehr beobachtet werden kann, filtrirt man vom ausgeschiedenen Chlornatrium und dem überschüssig zugesetzten Bicarbonat ab und verdünnt das Filtrat mit der mehrfachen Menge heissen Wassers. Dadurch scheidet sich eine gelb gefärbte Verbindung aus. Sie wird abgenutscht, in Alkohol aufgenommen, die Lösung mit Thierkohle gekocht, dann filtrirt und durch Zusatz von heissem Wasser das Hydroxylamin-Condensationsproduct in krystallinischer Form zur Abscheidung gebracht.

Es bildet gelbliche, sechseckige Blättchen, die analysirt für Stickstoff zunächst noch Zahlen liefern, welche um fast 1 pCt. zu hoch liegen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird die Verbindung analysenrein. Schmp. 132—136°.

0.1736 g Sbst.: 6.6 ccm N (21°, 731 mm.)

C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N. Ber. N 3.9. Gef. N 4.2.

Condensationsproduct des 2-(2'.3'.4'-Trimethoxyphenyl)-4-methyl-5-oxy-7-keto-[1.4-benzopyranols] mit Phenylhydrazin.

2 g. unseres salzsauren Benzopyranolderivates wurden in 30 ccm Alkohol gelöst, etwas mehr als die berechnete Menge Phenylhydrazin und Natriumacetat im Ueberschuss hinzugegeben, und die Flüssigkeit einige Zeit am Rückflusskühler gekocht. Färbt sie sich nicht mehr heller, so filtrirt man sie in heisses Wasser ein und nutscht nach mehrtägigem Stehenlassen die abgeschiedenen orangefarbenen Flocken ab.

Durch Umkrystallisiren aus sehr wenig siedendem Alkohol, worin das Condensationsproduct leicht löslich ist, gewinnt man es in schwach

gefärbten Blättchen, welche bei 113—114° schmelzen. Der Analyse zufolge sind 2 Mol. Phenylhydrazin mit 1 Mol. der Base in Reaction getreten.

0.1393 g Sbst.: 13 ccm N (11°, 731 mm).

$C_{31}H_{30}O_4N_4$ . Ber. N 10.7. Gef. N 10.8.

### Entalkylierung.

Hydrochlorid des 2-(2'.3'.4'-Trioxyphenyl)-4-methyl-5-oxy-7-keto-[1.4-benzopyranols].

3 g der salzsauren 2.3.4-Trimethoxybenzoylacetone-Phloroglucin-Condensation wurden mit 25 ccm concentrirter Salzsäure einen halben Tag im Einschlussrohr auf 150—180° erhitzt. Nach dem Erkalten lässt man das entstandene Chlormethyl abblasen und erhitzt zur Vervollständigung der Entalkylierung nochmals auf gleiche Temperatur.

Das Reactionsproduct wird mit salzsäurehaltigem Alkohol und mit Aether gewaschen. Es ist ohne weiteres analysenrein.

Das Salz krystallisirt in fleischrothen, blättrigen Nadeln, löst sich kaum in kaltem Weingeist, nur sehr wenig in heissem Eisessig, leichter in Pyridin und ist in den übrigen gebräuchlichen organischen Solventien so gut wie unlöslich. Verdünnte Aetzalkalien und Ammoniak nehmen es mit dunkelrother Farbe leicht auf. Aus diesen Lösungen scheidet im Ueberschuss zugefügte Essigsäure die Base in amorpher Form aus. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen färbt sich das Salz langsam dunkler und schmilzt bei 288°.

0.1705 g Sbst.: 0.3394 g  $CO_2$ , 0.070 g  $H_2O$ . — 0.2244 g Sbst.: 0.0926 g Ag Cl.

$C_{16}H_{12}O_6 \cdot H_2O \cdot HCl$ . Ber. C 54.16, H 4.24, Cl 10.02.

Gef. » 54.29, » 4.57, » 10.20.

2-(2'.3'.4'-Trioxyphenyl)-4-methyl-5-oxy-7-keto-[1.4-benzopyranol].

Man löst 1 g des feinst verriebenen salzsauren Salzes in der Kälte in wenig verdünntem Ammoniak, fügt 2 L siedendes Wasser hinzu und versetzt die kochende Flüssigkeit nach und nach mit einem Ueberschuss heisser Essigsäure. Lässt man dann auf geeignete Weise ganz langsam erkalten, so scheidet sich die Base in mikroskopisch kleinen Nadelchen von dunkelbraunrother Farbe mit grünem Oberflächenschimmer ab. Arbeitet man nicht nach angegebener Methode, so fällt das Präparat in amorphen, schlecht filtrirbaren Flocken aus.

2-(2'.3'.4'-Trioxyphenyl)-4-methyl-5-oxy-7-keto-[1.4-benzopyranol] ist in Wasser und Eisessig schwer, in Alkohol und Pyridin leichter, garnicht in Benzol und Aether, aber leicht löslich in verdünnten Aetz-

alkalien und in Ammoniak. Bei 300° ist es noch nicht geschmolzen. Für die Analyse wurde es bei 105° getrocknet, ohne bei dieser Temperatur sein Krystallwasser zu verlieren.

0.1380 g Subst.: 0.3203 g CO<sub>2</sub>, 0.0513 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 64.00, H 4.00.

Gef. » 63.30, » 4.14.

**313. H. Bucherer: Bemerkungen zu der Abhandlung der HHrn. N. Zelinsky und G. Stadnikoff: Ueber eine einfache, allgemeine synthetische Darstellungsmethode für α-Aminosäuren.**

[Mittheilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 15. Mai 1906.)

Am Schluss ihrer oben genannten, im Heft 7 dieser Berichte, S. 1722 ff., erschienenen Abhandlung weisen die HHrn. N. Zelinsky und G. Stadnikoff unter Bezugnahme auf die von A. Grolée und mir kürzlich (Heft 5 dieser Berichte, S. 986 ff.) veröffentlichte Arbeit: »Ueber Nitrile arylirter Glycine«<sup>1)</sup> darauf hin, dass wir zwar das gleiche Thema wie sie bereits vor ihnen »berührt« haben, dass aber »das Ausgangsmaterial und die Bedingungen, die sie bei ihrer Arbeit einhielten, sich bedeutend von denen in unserer Arbeit unterscheiden«.

Auf Grund dieser meines Erachtens nicht zutreffenden Auffassung der Sachlage halten sie sich für berechtigt, sich »mit der weiteren Anwendung der in Frage kommenden synthetischen Methode« zu beschäftigen, »um die Grenzen ihrer Anwendbarkeit« zu ermitteln.

Die russischen Forscher mögen mir gestatten, sie durch die nachfolgenden Feststellungen davon zu überzeugen, dass der von ihnen auf S. 1725 aufgestellte Satz: »In der neueren Literatur befinden sich keine Angaben, welche die von uns vorgeschlagene, sehr einfache Synthese der α-Aminosäuren betreffen« sich nicht aufrecht erhalten lässt, sondern einem Irrthum entspringt, der allerdings bei ausländischen Fachgenossen, denen die deutsche Patentliteratur nicht ohne weiteres zugänglich ist, doppelt entschuldbar ist.

Am 28. Januar 1902 (also vor mehr als 4 Jahren!) habe ich unter B. 30903 ein deutsches Patent angemeldet, betreffend ein »Verfahren zur Darstellung von Säurenitrilen«. Die Anmeldung wurde am 7. März 1904 ausgelegt und das Patent am 5. December 1904

<sup>1)</sup> Ausführlichere Mittheilungen siehe A. Grolée: Ueber Nitrile arylirter Glycine. Dissertation Dresden, genehmigt 18. December 1905.