

Eine wässrige gesättigte Lösung von Oxalsäure wirkt in anderer Richtung; ich glaube daher hoffen zu dürfen, den Uebergang zu dem einfachsten Kohlenstoffringe mit Doppelbindung in der Seitenkette doch zu Stande zu bringen.

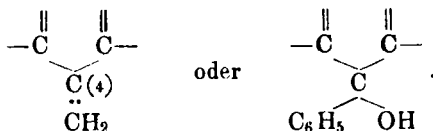
Dem Hrn. Stud. A. Newjadomsky spreche ich für seine Theilnahme an dieser Arbeit meinen Dank aus.

**584. Carl Bülow und Walther von Sicherer:
Ueber neue Benzopyranolderivate aus Benzoylacetaldehyd und
mehrwertigen Phenolen.**

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

(Eingeg. am 18. November 1901; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

Alle seither im hiesigen Laboratorium dargestellten 1.4-Benzopyranolderivate¹⁾ enthalten am Kohlenstoffatom 4 des heterocyclischen Ringes entweder die zweiwerthige Methylengruppe oder aber ein Hydroxyl und den Phenylrest nach Maassgabe des Schemas:



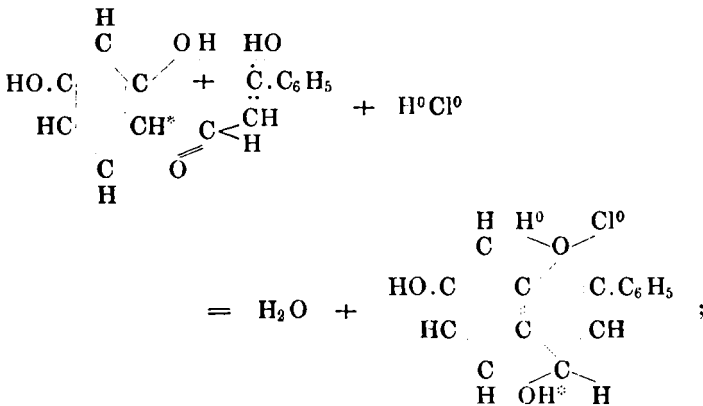
Sie wurden gewonnen durch Condensation von Acetylaceton, Benzoylaceton oder Dibenzoylmethan mit Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin oder Oxyhydrochinon, indem man in die äquimolekularen, eisessigsäuren Lösungen der verschiedenen 1.3-Diketone und Phenole Salzsäuregas einleitete. Die Condensationsproducte fallen nach einiger Zeit in Form ihrer salzsauren Salze aus, deren Bildung durch die basischen Eigenschaften des vierwerthigen Sauerstoffatoms (1) des Pyranolringes bedingt wird²⁾.

Wir haben uns nun bemüht, auch solche Pyranolabkömmlinge zu gewinnen, die am Kohlenstoff (4) an Stelle des Phenylrestes ein Wasserstoffatom enthalten, und konnten dies Ziel erreichen durch Vereinigung von Benzoylacetaldehyd mit obengenannten mehrwertigen Oxybenzolen. Der Condensationsvorgang verläuft bei

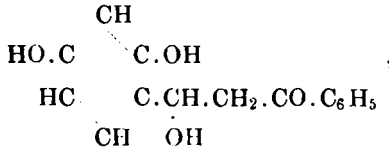
¹⁾ Bülow und Wagner, diese Berichte 34, 1189, 1782 [1901]; Bülow und v. Sicherer, diese Berichte 34, 2368 [1901].

²⁾ Vergl. die in diesem Hefte folgende Abhandlung von Bülow und v. Sicherer.

Anwendung von Resorcin nach folgender, leicht zu verallgemeinernder Gleichung:



denn wir konnten bei der Aufspaltung mit Alkalilauge Acetophenon, Resorcin und Benzoësäure isoliren. Man muss deshalb annehmen, dass bei dieser Reaction zunächst eine Ringsprengung zwischen Sauerstoffatom (1) und Kohlenstoffatom (2) stattfindet, und dass der sich so primär bildende 1-Resorcyl-2-benzoyl-[äthylalkohol] von der Formel



dann weiterhin, wie leicht erklärlich, in die erwähnten Verbindungen zerfällt.

Wenn wir bei der Untersuchung der Spaltungsproducte den zu erwartenden Resorcylaldehyd nicht gefunden haben, so dürfte das auf seiner leichten Zersetzlichkeit beruhen, welche Tiemann und Levy¹⁾, die Entdecker dieses Körpers, bereits hinlänglich kennen lehrten.

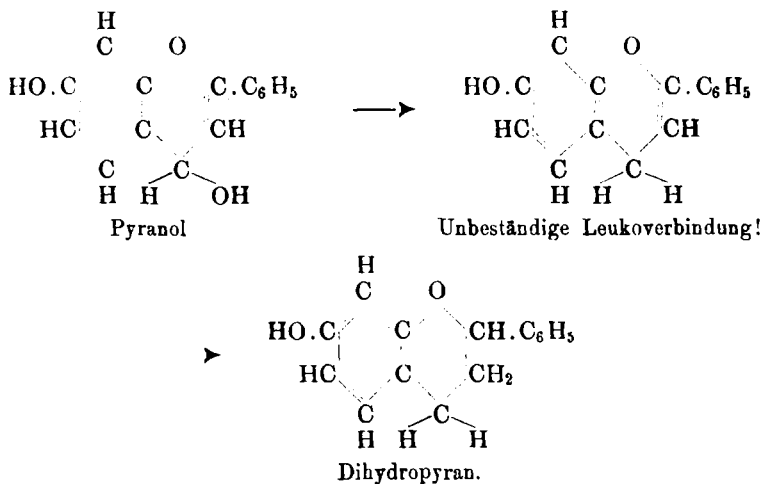
Die 2-Phenyloxy-[1.4-benzopyranole] unterscheiden sich von den entsprechenden 2.4-Diphenylderivaten dadurch, dass nur ihre verschiedenen Sauerstoffsalze in krystallinischer Form erhalten werden konnten. Die Basen und deren Methylirungs- und Acetylirungs-Producte aber sind amorph; sie stimmen also in dieser Eigenschaft mit den Bülow-Wagner'schen Anhydroverbindungen überein.

Was die Fluorescenz der concentrirt schwefelsauren Lösungen anbetrifft, so ähneln die neuen Pyranolabkömmlinge diesbezüglich denjenigen der anderen, schon bekannten Gruppen und somit auch den meisten der natürlichen Pflanzenfarben der Flavonreihe: nur das

¹⁾ Tiemann und Levy, diese Berichte 10. 2212 [1877].

durch Condensation von Benzoylacetaldehyd mit Resorcin erhaltene Salz zeigt auffallend intensive, grüne Fluorescenz; die mit Hilfe von Pyrogallol, Phloroglucin und Oxyhydrochinon gewonnenen Präparate lassen, dem entgegen, diese Eigenschaft nicht, oder nur in äusserst schwachem Maasse, erkennen, und auch bei jenen Erstgenannten verschwindet sie, wenn man die Farbbase durch Reduction in ihre Leukoverbindung überführt.

Die Letzteren, welche man als wirkliche Benzopyranderivate ansehen muss, zeichnen sich durch ihre besonders grosse Neigung zur Rückoxydation durch den Sauerstoff der Luft aus. Beständiger sind die in analysereiner Form zu erhaltenden Acetylalkkömmlinge der durch weitergehende Reduction zu gewinnenden Dihydrobenzopyrane. Der Uebergang von Pyranol zu letztgenannten Producten vollzieht sich den folgenden Formelbildern gemäss:



Darstellung des Benzoylacetaldehyds.

Da die Claisen'sche Vorschrift¹⁾ zur Darstellung von Benzoyl-
aldehyd nicht besonders gute Resultate lieferte, so verfahren wir fol-
gendermaassen: Zu je 35 g trockenen, in 100 g absolutem Aether
suspendirten Natriumalkoholats wurde unter sorgfältiger Kühlung
langsam ein Gemisch von 60 g Acetophenon und 40 g Ameisensäure-
ester hinzugegeben. Nach kurzer Zeit fällt das Natriumsalz des
1.3-Ketoaldehydes in einer Ausbeute von ca. 90 pCt. des angewandten
Acetophenons aus. Es ist verunreinigt durch geringe Mengen amei-
sen-sauren Natriums.

¹⁾ Claisen, diese Berichte 20, 2192 [1887].

Löst man zum Zwecke weiterer Reinigung die Salzmasse in wenig Wasser auf und versetzt mit der genügenden Menge einer concentrirten Kupferacetatlösung, so scheidet sich das dunkel olivengrüne Kupfersalz des Benzoylacetaldehyds in einer Ausbeute von 75 pCt. des verbrauchten Natriumsalzes ab. Man füllt es in einen Scheidetrichter, suspendirt es zunächst gleichmässig in Wasser, übergiesst das Ganze mit Aether und zerlegt das Salz dann durch langsamen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, indem man gleichzeitig gut durchschüttelt. Der ätherische Auszug hinterlässt nach dem Verjagen des Lösungsmittels, wobei vor allen Dingen darauf zu achten ist, dass zuletzt die Temperatur nicht steige, den Aldehyd als gelbliches Oel, und zwar etwa 80 pCt. vom Kupfersalz; denn wir erhielten aus 60 g Acetophenon schliesslich 30—35 g Ketoaldehyd.

Condensationsproduct aus Resorcin und Benzoyl-
acetaldehyd:

2-Phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrat.

7 g Benzoylacetaldehyd wurden gemeinsam mit 4 g Resorcin (molekulare Mengen) in 25 ccm Eisessig gelöst und hierauf bei gewöhnlicher Temperatur drei Stunden gut getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet. Dabei färbt sich die Flüssigkeit schnell dunkel. Lässt man dann bei niedriger Temperatur die gut verschlossene Reactionsflüssigkeit noch einige Zeit stehen, so scheidet sich das salzsaure 2-Phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] in bräunlich-orangefarbenen Krystallen aus. Man nutsch scharf ab, wäscht mit wenig salzsäurehaltigem Eisessig und dann mit Aether nach. Nach dem Trocknen an der Luft schmelzen die Krystalle zwischen 152—153°. Von verdünntem Aetzalkali wird die Substanz mit braunrother Farbe aufgenommen, während ihre concentrirt schwefelsaure Lösung gelblich ist und starke, schön grüne Fluorescenz zeigt.

Salzsaures 2-Phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und salzsäurehaltigem Wasser, unlöslich in Aether und Ligroin. Uebergiesst man das Salz mit reinem Wasser, so tritt Spaltung in Base und Säure ein. Da Versuche zum Umkrystallisiren scheiterten, so wurde das krystallinische, mit Eisessig und Aether gewaschene, lufttrockene Rohproduct analysirt. Es enthält, z. B. im Gegensatz zu dem Condensationsproduct aus Resorcin und Dibenzoylmethan, kein Krystallwasser.

0.1542 g Sbst.: 0.3700 g CO₂, 0.0710 g H₂O. — 0.1216 g Sbst.: 0.0644 g Ag₂Cl.

C₁₅H₁₂O₃.HCl. Ber. C 65.10, H 4.70, Cl 12.83.

Gef. » 65.40, » 5.10, » 13.01.

Versetzt man eine mit Salzsäure angesäuerte, wässrige Lösung des obigen Chlorhydrates in der Wärme mit Natriumacetat, so scheidet sich das freie

2-Phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]

in rothbraunen, amorphen Flocken ab, die in Wasser unlöslich, in den meisten gebräuchlichen, organischen Solventien aber löslich sind. Für die Analyse wird das Präparat sorgfältig ausgewaschen und dann im Wasserstoffstrom bei 80° getrocknet.

0.2083 g Sbst.: 0.5708 g CO₂, 0.0948 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₃. Ber. C 75.00, H 5.00.

Gef. » 74.74, » 5.50.

Aufspaltung des 2-Phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols] durch wässrige Kalilauge.

12 g des salzsauren Condensationsproductes wurden in 250 ccm Wasser suspendirt, 40 g Stangenkali hinzugegeben und das Ganze während einer Stunde unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die zunächst tiefbraune Flüssigkeit wird langsam missfarbig. Dann leitet man bei vorgelegtem Kühler, ohne die Flamme ganz zu entfernen, Wasserdampf ein, bis das übergehende Destillat kein Oel mehr mit sich führt. Letzteres, nach bekannten Methoden isolirt, erweist sich schon durch seinen Geruch als Acetophenon. Es wurde ausserdem identificirt durch Ueberführung in sein *p*-Nitrophenylhydrazon, NO₂.C₆H₄.NH.N:C(CH₃).C₆H₅, vom Schmp. 184°.

0.2135 g Sbst.: 31.2 ccm N (16°, 742 mm).

C₁₄H₁₃O₂N₃. Ber. N 16.44. Gef. N 16.64.

Die im Rundkolben zurückbleibende alkalische Flüssigkeit wird ungefähr mit dem 6-fachen Volumen Wasser verdünnt, der grösste Theil des freien Alkalis zunächst mit Schwefelsäure, der Rest aber mit überschüssig eingeleiteter Kohlensäure abgesättigt, wobei harzige Zersetzungsproducte ausfallen. Man wärmt auf 40 — 45° an, filtrirt, kühlt das Filtrat ab und äthert aus. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleiben 1.5 g eines dicken Oeles, welches, in eisessigsaurer Lösung mit *p*-Nitrophenylhydrazin zusammengebracht, nur Spuren eines nicht weiter untersuchten Condensationsproductes ergab. Andererseits erhielten wir mit ihm aber sämtliche Reactionen des Resorcins, so z. B. mit Eisenchlorid die dunkelviolette Färbung und mit Phtalsäureanhydrid Fluoresceïn. Um das Vorhandensein von *m*-Dioxybenzol zweifelsfrei zu erweisen, wurde der Rest des Oeles in Eisessig gelöst und Brom hinzugefügt, worauf sich Tribromresorcin abschied, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol sofort den richtigen Schmelzpunkt, 111°, zeigte.

Endlich wurde die kohlen-saure, alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt, wiederum die Schmierien durch Filtration entfernt und dann dem sauren Filtrat Benzoësäure entzogen.

Pikrinsaures 2-Phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol], $C_{15}H_{12}O_3 \cdot C_6H_5O_7N_3$. Versetzt man die mit Salzsäure angesäuerte, wässrige Lösung des Hydrochlorates in der Siedehitze mit einer Auflösung von Kaliumpikrat, so scheidet sich das pikrinsaure Benzopyranol in verfilzten Nadeln aus. Man kann sie aus etwas Pikrinsäure enthaltendem Alkohol oder auch aus siedendem Wasser, welches eine geringe Menge von Trinitrophenol enthält, umkrystallisiren und gewinnt so schwach glänzende, tiefgelbe Nadeln, die nach vorangehender Bräunung unter Zersetzung bei $232-234^\circ$ schmelzen. Sie krystallisiren, wie alle seither bekannt gewordenen Pikrate von Benzopyranolen, ohne Krystallwasser.

0.161 g Sbst.: 9.4 ccm N (16° , 730 mm).

$C_{21}H_{15}O_{10}N_3$. Ber. N 8.96. Gef. N 9.07.

Das platinchlorwasserstoffsäure 2-Phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol], $[C_{15}H_{12}O_3]_2 \cdot H_2PtCl_6$, bildet sich durch Zusatz von Platinchloridlösung zur mit Salzsäure stark angesäuerten, möglichst concentrirten, siedenden Lösung des 2-Phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-hydrochlorates. Es scheidet sich in kleinen, derben und orange gelben Spiessen aus, die in Alkohol, Chloroform und Eisessig schwer löslich sind, von kaltem Wasser kaum aufgenommen werden, sich dagegen in siedendem Wasser verhältnissmässig gut lösen. Beim Erhitzen schwärzt sich das Salz bei 240° und schmilzt unter lebhafter Zersetzung bei 244° .

0.1448 g Sbst. (nach dem Glühen): 0.0315 g Pt.

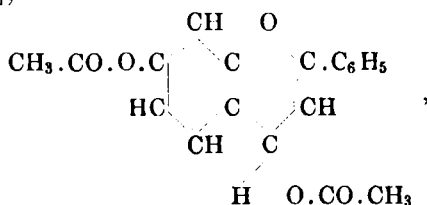
$(C_{15}H_{12}O_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Ber. Pt 21.82. Gef. Pt 21.75.

Das goldchlorwasserstoffsäure 2-Phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol], $C_{15}H_{12}O_3 \cdot HAuCl_4$, entsteht ganz ähnlich dem platinchlorwasserstoffsäuren Salz durch Ausfällen in der Siedehitze, wobei es sich sofort in feinen, glänzenden und braungelben Nadeln abscheidet. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, nicht gut löslich in Alkohol, von Aether aber wird es nur schwierig aufgenommen. Es schmilzt unter Zersetzung bei 178° .

0.1340 g Sbst. (nach dem Glühen): 0.0454 g Au.

$C_{15}H_{12}O_3 \cdot HAuCl_4$. Ber. Au 33.96. Gef. Au 33.87.

Das Diacetylrungsproduct des 2-Phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols],



wird durch fünfstündiges Kochen des salzsauren Condensationsproductes mit Eisessig und überschüssigem Essigsäureanhydrid gewonnen.

Giesst man die Reactionsflüssigkeit unter starkem Rühren langsam in Wasser, so fällt das 2-Phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-diacetat als blass violettgraues, amorphes, in Wasser und Alkali unlösliches Pulver aus. Schon letztere Eigenschaft lässt auf Diacetylierung schliessen. Zur Analyse wurde es noch einmal in einer Mischung von Essigsäure und dessen Anhydrid gelöst, wie oben ausgefällt, gut gewaschen und nun zunächst im Exsiccator, dann aber bei 60° im Wasserstoffstrom getrocknet. Das Product zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt: es beginnt bei 160° zu schmelzen.

0.2059 g Sbst.: 0.5361 g CO₂, 0.0914 g H₂O.

C₁₉H₁₆O₅. Ber. C 70.4, H 4.9.

Gef. » 71.0, » 4.9.

Monomethyläther des 2-Phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols],
C₁₆H₁₄O₃.

3 g salzsaures 2-Phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] wurden mit 15 ccm einer 3-proc., absolut-methylalkoholischen Lösung von metallischem Natrium (3 Mol.) und zwei Mol.-Gew. Jodmethyl sechs Stunden am Rückflusskühler gekocht. Giesst man dann die dunkelgefärbte Lösung in Wasser, so scheidet sich ein braunviolettes, amorphes Pulver aus, das der Analyse nach ein Monomethyläther sein muss. Da es von verdünnter Alkalilauge nur sehr schwierig und in geringen Mengen aufgenommen wird, so darf man wohl schliessen, dass die Methylgruppe das am Kohlenstoffatom 7 sitzende Hydroxyl ätherificirt hat. Die concentrirte schwefelsaure Lösung des Monomethyläthers zeigt keine Fluorescenz.

0.1617 g Sbst. (im Wasserstoffstrom getrocknet): 0.4473 g CO₂, 0.0779 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₃. Ber. C 75.54, H 5.51.

Gef. » 75.38, » 5.35.

Reduction des 2-Phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols] zum
2-Phenyl-7-oxy-[1.4-dihydrobenzopyran].

2 g des Hydrochlorates unseres Condensationsproductes wurden in Eisessig gelöst und 7 Stunden mit überschüssigem Zinkstaub gekocht. Die farblos gewordene Flüssigkeit zeigt ausgesprochene Küpeneigenschaft; beim Stehenlassen an der Luft tritt schnell Braunfärbung ein, weshalb dieses Reductionszwischenstadium nicht in reiner Form gefasst werden konnte. In der wasserhellen Flüssigkeit steckt wahrscheinlich das 2-Phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyran]. Um es in das beständigere Dihydropyranderivat überzuführen und dieses gleichzeitig zu acetylieren, gab man zu obiger Lösung noch 10 ccm Essigsäureanhydrid hinzu und kochte weitere 2 Stunden, bezw. so lange, bis eine mit Wasser verdünnte Probe durch Schütteln mit Luft nicht mehr verändert wurde. Filtrirt man nun vom Zink ab und giesst

die farblose Lösung in mit schwefliger Säure versetztes Wasser, so scheidet sich das 2-Phenyl-7-oxy-[1.4-dihydropyran]-acetat als weisser, amorpher Niederschlag ab. Die neue amorphe Substanz schmilzt, in einer Wasserstoffatmosphäre bei 60° getrocknet, unscharf zwischen 112—114°. Sie ist äusserst leicht löslich in Aether, Benzol und Eisessig, unlöslich in Ligroin und Wasser.

0.1670 g Sbst.: 0.4680 g CO₂, 0.0320 g H₂O. — 0.2106 g Sbst.: 0.5863 g CO₂, 0.1036 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₃. Ber. C 76.12, H 5.9.
Gef. » 76.40, 75.90, » 5.45, 5.5.

Condensationsproduct aus Phloroglucin und Benzoylacet-
aldehyd: 2-Phenyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrat.

Leitet man in eine Lösung von 4 g Phloroglucin und 6.3 g Benzoylactaldehyd gasförmige, getrocknete Salzsäure ein, so fällt bereits nach kurzer Zeit ein ziegelrother, krystallinischer Niederschlag: das salzsaure 2-Phenyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranol] aus. Man saugt ab, wäscht und trocknet und erhält so 85 pCt. der theoretisch möglichen Ausbeute. Da es in allen gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln nur äusserst schwer löslich ist, so konnte es nicht umkrystallisiert werden; für die Analyse musste also das lufttrockne, direct erhaltene Rohproduct verwendet werden.

0.1893 g Sbst.: 0.4319 g CO₂, 0.0772 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₄.HCl. Ber. C 61.53, H 4.44.
Gef. » 62.22, » 4.52.

Die Base erhält man als braunrothes, amorphes Pulver, wenn man ihr Hydrochlorat in warme Natriumacetatlösung einträgt.

Condensationsproduct aus Pyrogallol und Benzoylacet-
aldehyd: 2-Phenyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranol]-chlor-
hydrat.

13 g Pyrogallol und 15 g Benzoylactaldehyd wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und während 4 Stunden ein langsamer Strom gasförmiger Salzsäure eingeleitet. Während sonst stets schön krystallinische Producte erhalten wurden, schied sich in diesem einen Falle ein schmieriges Product ab, das, auf Thonteller gestrichen, nach einiger Zeit erhärtete. Trotz aller Bemühungen konnte es aber nicht in eine krystallinische Form gebracht werden.

Es wurde deshalb auf die freie Base das

2-Phenyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranol]

verarbeitet, die, aus der salzsauren Lösung durch Natriumacetat ausgefällt und entsprechend behandelt, als dunkelbraunes, amorphes Pulver erhalten wurde. Es löst sich leicht in verdünnten Aetzalkali-

laugen mit tief violettbrauner Farbe. Für die Analyse musste das Präparat im Wasserstoffstrom getrocknet werden.

0.1900 g Sbst.: 0.4907 g CO₂, 0.0792 g H₂O. — 0.1916 g Sbst.: 0.4925 g CO₂, 0.0844 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₄. Ber. C 70.31, H 4.68.
Gef. • 70.43, 70.10, » 4.63, 4.88.

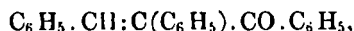
Die Arbeit über die Synthese von Pyranolderivaten mit Hilfe der verschiedenartigsten 1.3-Diketone soll nicht nur in der seither gekennzeichneten Weise durch synthetischen Aufbau und analytischen Abbau fortgesetzt, sondern auch den so charakteristischen Sauerstoffsalzen dieser Gruppe von Verbindungen besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden.

586. Hans Stobbe und Karl Niedenzu: Die beiden stereoisomeren Benzaldehydesoxybenzoïne.

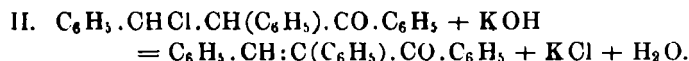
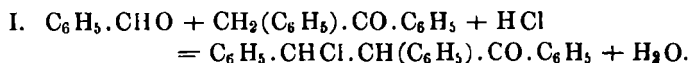
[Mittheilung aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 11. November 1901.)

Als Ausgangsmaterial für eine demnächst zu publicirende Untersuchung haben wir das Benzaldehydesoxybenzoïn,



nach dem Verfahren von Klages und Knoevenagel¹⁾ durch Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf ein Gemenge von Benzaldehyd und Desoxybenzoïn und nachfolgende Zersetzung des primär gebildeten Chlorbenzyldehydesoxybenzoïns dargestellt:



Da wir bei der Bereitung dieser Substanzen sehr bald constatiren konnten, dass unsere Beobachtungen in mehreren Punkten von denen der genannten Forscher abwichen, haben wir diesen Process etwas eingehender studirt.

Condensation von Desoxybenzoïn und Benzaldehyd mit gasförmiger Salzsäure.

Klages und Knoevenagel leiten in ein Gemisch äquivalenter Mengen Desoxybenzoïn und Benzaldehyd unter Kühlung wiederholt Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Sie berichten, dass

¹⁾ Diese Berichte 26, 447 [1893].