

her an der Grünfärbung des geglühten Zinkoxydes kenntlich war. Zur Bestimmung dieses Bestandtheiles wurde das geglühte und gewogene Zinkoxyd in Salzsäure gelöst, mit Natriumacetat versetzt und die essigsäure Lösung in Kaliumnitritlösung eingetragen. Das ausgeschiedene Kaliumkobaltnitrit wird in der üblichen Weise zur Kobaltbestimmung verwendet. Aus dem elektrolytisch abgeschiedenen Nickel derselben, nach der Schwefelwasserstoffmethode analysirten Legirung wurde das Kobalt nach der Extractionsmethode abgetrennt. Beide Male wurden, wie folgende Zahlen zeigen, übereinstimmende Werthe erhalten.

Argentan III.

Schwefelwasserstoffmethode:	Cu 64.17,	Zn 17.89,	Ni 17.73,	Co 0.40.
	» —	» 17.92,	» 17.67,	» —
Ausschüttelungsmethode:	» 64.22,	» 18.05,	» 17.63,	» 0.36.
	» —	» 17.96,	» 17.69,	» —

Abgesehen von dieser einen, selten vorkommenden Complication, scheint uns das Ausschüttelungsverfahren unzweifelhaft den Vorzug zu verdienen vor den bisher angewendeten Methoden zur Trennung von Zink und Nickel. Bei mindestens gleicher Genauigkeit arbeitet es in der Ausführung wesentlich zuverlässiger und ausserordentlich viel schneller als das Schwefelwasserstoffverfahren, das sehr aufmerksame Beaufsichtigung verlangt und vor allem auch die mühsame Filtration des Schwefelzinks mit sich bringt.

Berlin N., 21. November 1901. Wissenschaftlich-Chemisches Laboratorium.

**588. Carl Bülow und Walther von Sicherer:**

**Ueber Dioxyderivate des 2.4-Diphenyl-[1.4-benzopyranols],  
ein Beitrag zur Kenntniss des vierwerthigen Sauerstoffs.**

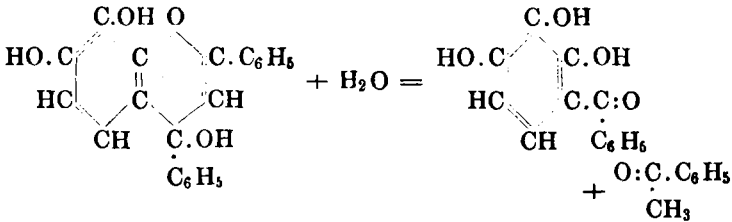
[Aus dem Laboratorium des chemischen Instituts der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 7. November 1901.)

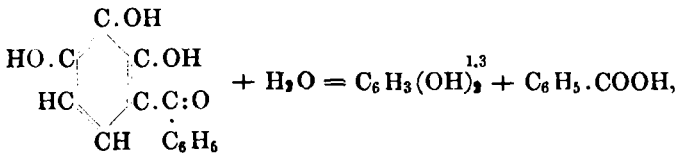
Im weiteren Verlauf unserer Untersuchungen über die Condensation von Phenolen mit Dibenzoylmethan haben wir gefunden, dass sich auch die trivalenten Phenole: Pyrogallol, Phloroglucin und Oxyhydrochinon mit dem genannten 1.3-Diketon zu drei verschiedenen 2.4-Diphenyl-dioxy-[1.4-benzopyranolen] condensiren lassen, die sich in ihrer Constitution durch die relative Stellung der in der Molekel vorhandenen freien Hydroxylgruppen unterscheiden; in ihren Eigenschaften und Reactionen aber ähneln sie, wie voranzusehen war,

nicht nur einander, sondern auch den entsprechenden Bülow-Wagner-schen Anhydrobenzopyranolverbindungen<sup>1)</sup>.

Bei der Aufspaltung mit Kali zerfällt z. B. das neue 2.4-Diphenyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranol], wenn auch viel weniger glatt, als das früher von uns beschriebene Monoxyderivat, in Acetophenon, 1.2.3-Trioxybenzophenon, Pyrogallol und Benzoesäure. Die Zerlegung muss also im Sinne folgenden Schemas vor sich gegangen sein:



und



woraus umgekehrt wieder auf die Richtigkeit der angenommenen Constitutionsformel des Condensationsproductes geschlossen werden kann.

Das Vorhandensein von drei freien Hydroxylgruppen in allen unseren Dioxybenzopyranolabkömmlingen wurde durch Ueberführung in ihre Triacetate bewiesen; ebenso wie die gesammten, bis jetzt bekannt gewordenen Kuppelungskörper von 1.3-Diketonen mit Phenolen, so liefern auch die neuen Repräsentanten der Gruppe wohlcharakterisirte Salze. Wir haben von allen die Chlorhydrate und die Pikrate, von dem Pyrogallolabkömmling auch das platinchlorwasserstoffsäure Salz in gut ausgebildeten Kristallen erhalten, die theilweise recht beständig sind und nur durch Behandlung mit viel Wasser in ihre Componenten zerfallen. Auch die 2.4-Diphenyl-dioxy-[1.4-benzopyranole] zeigen demnach ausgesprochen basischen Charakter.

Nun ist neuerdings wiederholt<sup>2)</sup> darauf hingewiesen worden, dass bereits Ad. v. Baeyer<sup>3)</sup> ein Sulfat des Fluoresceins, Emil Fischer<sup>4)</sup>

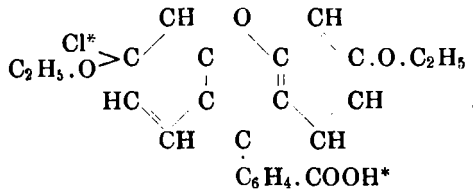
<sup>1)</sup> Bülow und Wagner, diese Berichte 34, 1189, 1782 [1901].

<sup>2)</sup> H. Rupe, Chemie der natürlichen Farbstoffe 1900, 21, und Baeyer und Villiger, diese Berichte 34, 2679 [1901].

<sup>3)</sup> Ad. v. Baeyer, Ann. d. Chem. 183, 28.

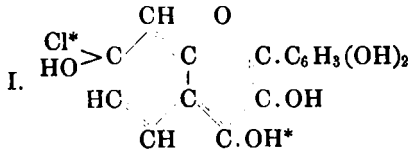
<sup>4)</sup> Emil Fischer, Ann. d. Chem. 183, 69.

ein Chlorhydrat des Orcinptaleins, und Nietzki und Schröder<sup>1)</sup> von dem farblosen Fluoresceindiäthyläther eine in stark gelb gefärbten Nadeln krystallisirende Salzsäure-Verbindung erhalten haben. Die letztgenannten Forscher ertheilen ihr die »chinoide« Form:

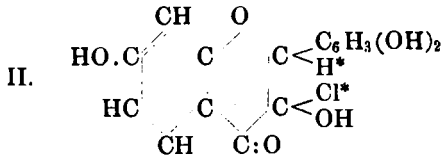


während A. G. Perkin<sup>2)</sup> für die salzartigen Verbindungen der in der Natur vorkommenden Flavonabkömmlinge zwei Constitutionsformeln, die chinoide (I) und die nichtchinoide (II) dicitirt.

Demgemäss wäre das Fisetinchlorhydrat entweder folgendermaassen:

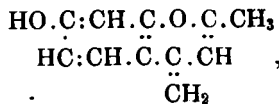


oder aber



zu formuliren.

Als Bülow und Wagner versuchten, diese Anschauungen auf die Chlorhydrate ihrer Basen, z. B. auf dasjenige des Anhydro-2.4-dimethyl-[1.4-benzopyranols] von der Formel:



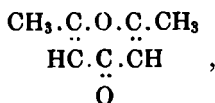
zu übertragen, schlossen sie die erstere Formulirung des Salzes als wenig wahrscheinlich aus; denn bei der Anlagerung von Salzsäure an die Kohlenstoffatome 4 und 7 hätte nicht nur die complicirte Verschiebung der doppelten Bindungen im Benzopyranolkern, sondern auch die Wiederumwandlung der Methylene- in die Methyl-Gruppe vor sich gehen müssen, ein Vorgang, der bei der lockeren Bindung zwischen

<sup>1)</sup> Nietzki und Schröder, diese Berichte 28, 477 [1895].

<sup>2)</sup> A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. 69, 1439—1447.

Base und Säure zu complicirt erscheint, um besonders plausibel zu sein. Aus diesem Grunde neigten sie mehr der Ansicht zu, dass die Salzbildung durch Anlagerung von Wasserstoff und Chlor an die Kohlenstoffatome 2 und 3 unter Aufhebung der doppelten Bindung zwischen beiden zu Stande kommen, ein Vorgang, der vor jenem nur die grössere Wahrscheinlichkeit für sich hatte. Da aber experimentelle Beweise für diese Annahme nicht zu erbringen waren, so wurden in den folgenden Publicationen die »salzartigen Verbindungen« auch in den Ueberschriften der diesbezüglichen Capitel nur als »Additions-producte« bezeichnet.

Im Jahre 1899 hatten Collie und Tickle<sup>1)</sup> die halogenwasserstoffsäuren, platinchlorwasserstoffsäuren, pikrinsäuren etc. Salze des Dimethyl-γ-pyrons der Formel:



hergestellt, und die Natur derselben durch die Annahme zu erklären versucht, dass in ihnen der Sauerstoff sich Säuren gegenüber vierwerthig verhalte; und zwar soll das Brückensauerstoffatom des Pyronkernes wahrscheinlich das wirksamere der beiden vorhandenen sein. Ausser den genannten Autoren stellten Kehlmann<sup>2)</sup> und Willstätter<sup>3)</sup> mit guten Gründen versehene Formeln für bestimmte Verbindungen auf, in denen der Sauerstoff als vierwerthiges Element fungirt.

Unter Hinweis auf diese Autoren haben Ad. v. Baeyer und Victor Villiger (l. c.) in einer hochinteressanten Arbeit über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs die Frage nach seiner gelegentlichen Vierwerthigkeit auf's neue aufgegriffen und »nicht nur die Beobachtungen jener Forscher bestätigen können, sondern auch gefunden, dass das einfache Sauerstoffatom in allen Formen, in denen es in der organischen Chemie vorkommt, zur Salzbildung befähigt ist, und dass es nicht nur in günstigen Fällen, wie Collie und Tickle meinen, gelingt, wohlcharakterisirte Sauerstoffsalze zu erhalten, sondern mit wenigen Ausnahmen immer, wenn man nur die richtigen Säuren wählt und unter geeigneten Bedingungen arbeitet.« Sie erbringen durch reiches experimentelles Material den Beweis, dass der Sauerstoff thatsächlich ebenso zwei- und vierwerthig auftritt wie der Stickstoff in dem Ammoniak drei- und in den Ammoniumsalzen fünfwerthig ist.

Auf diese Belege fussend, können wir nicht anstehen, die ganze Reihe der bis jetzt im hiesigen Laboratorium hergestellten Salze der

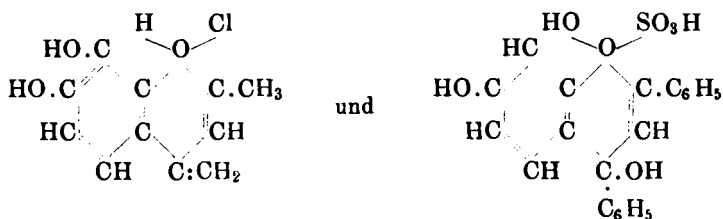
<sup>1)</sup> Collie und Tickle, Chem. Soc. Tr. 75, 710 [1899].

<sup>2)</sup> Kehlmann, diese Berichte 32, 2601 [1899].

<sup>3)</sup> Willstätter, diese Berichte 33, 1636 [1900].

Anhydrobenzopyranole und Benzopyranole mit Hilfe des vierwerthigen Sauerstoffs zu erklären, wodurch gleichzeitig die noch offene Frage eine definitive Erledigung findet, ob das Brückensauerstoffatom oder aber dasjenige der Keto-Gruppe des Dimethylpyrons sich bei der primären Salzbildung activ betheiligt. Denn während in der Collie-Tickle'schen Verbindung die Möglichkeit vorliegt, dass auch das Letztere Ursache der Salzbildung sein könne, fällt für unsere Anhydrobenzopyranolderivate dieser Zweifel aus. In ihnen kommt die in Rede stehende Eigenschaft, wenn überhaupt, so unbedingt nur dem Ersteren zu, da es ja das einzige, im Pyranolkern vorhandene Sauerstoffatom ist. Und wenn man dann bedenkt, wie sehr die Diphenyl-oxy-[1.4-benzopyranol]-Salze und diejenigen des Dimethylpyrons den genannten Anhydroverbindungen ähneln, so darf man den Schluss ziehen, dass auch in ihnen das entsprechende Sauerstoffatom der Träger der basischen Eigenschaften ist.

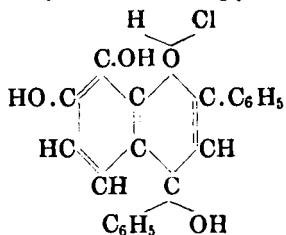
Es wären demnach z. B. das salzsaure Anhydro-2.4-dimethyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranol] und das saure schwefelsaure 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] durch die Constitutionsbilder:



zu charakterisiren, eine Formulirung, welche die Vorstellung über den leichten Zerfall der Salze in Säure und Base ohne Weiteres plausibel erscheinen lässt, da das vierwerthige Sauerstoffatom stets die Tendenz zeigen wird, sich durch inneren Kräfteausgleich seiner »Kryptovalenzen« wieder in das zweiwerthige zurück zu verwandeln.

#### Experimenteller Theil.

2.4-Diphenyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranol]-hydrochlorid,



Man löst 8 g Pyrogallol und 10.4 g Dibenzoylmethan in 40 ccm erwärmtem Eisessig auf, kühlt die Flüssigkeit von aussen durch

Eiswasser ab und leitet nun während acht Stunden einen langsamen Strom bestens getrockneten Chlorwasserstoffgases in die Lösung ein. Sofort beginnt sie, braunroth zu werden; die Intensität der Farbe nimmt mehr und mehr zu, bis endlich die Ausscheidung des salzsauren Condensationsproductes beginnt. Nach weiterem zwölfstündigem Stehen haben sich 14.5 g, d. h. ungefähr 80 pCt. der Theorie, desselben in violettbraunen, würflichen Krystallen abgesetzt, die, aus verdünntem, mit Salzsäure angesäuertem Alkohol umkrystallisirt, in filzigen, bordeauxfarbigen, etwas kupferglänzenden Nadeln anschliessen. Man wäscht sie zuerst mit schwach saurem Alkohol, dann mit salzsäurehaltigem und zuletzt mit reinem, absolutem Aether und trocknet sie an der Luft. Sie sind ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol, Eisessig, stark verdünnter Salzsäure und unlöslich in Aether und Ligroin, werden aber von ätzalkalischen Flüssigkeiten leicht mit braunrother und von concentrirter, reiner Schwefelsäure, unter Salzsäureentwicklung, mit gelber Farbe aufgenommen. Es ist bemerkenswerth, dass die letztgenannte Lösung auch hier, und in Uebereinstimmung mit analog liegenden Fällen, so gut wie keine Fluorescenz zeigt. Oxydirend wirkende Mittel zerstören das Pyranol, während es durch reducirend wirkende in seine Leukoverbindung übergeführt werden kann.

Das Pyrogallolcondensationsproduct enthält kein Krystallwasser; mit der Base hat sich aber eine Molekel Salzsäure vereinigt, die sich bei längerem Liegen an der Luft oder im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure theilweise abspaltet. Ebenso tritt Dissociation ein, wenn man das Chlorhydrat mit viel Wasser erwärmt; quantitative Untersuchungen über den Grad der Zerlegung sind indessen bis jetzt noch nicht ausgeführt worden.

0.1370 g Sbst. (im Exsiccator getrocknet): 0.3560 g CO<sub>2</sub>, 0.0685 g H<sub>2</sub>O  
 — 0.1385 g Sbst. (lufttrocken): 0.3477 g CO<sub>2</sub>, 0.0595 g H<sub>2</sub>O. — 0.1548 g Sbst.: 0.0640 g AgCl.

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>.HCl. Ber. C 68.38, H 4.61, Cl 9.64.  
 Gef. » 70.87, 68.44, » 5.54, 4.76, » 10.02.

#### 2.4-Diphenyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranol].

Fügt man zu der mit einer Spur von Salzsäure versetzten, wässrig-alkoholischen Lösung des obigen Chlorhydrates einen Ueberschuss von 10-procentiger Natriumacetatflüssigkeit, so fällt die Base zunächst in dunklen, amorphen Flocken aus, die sich nach zwölfstündigem Stehen in mikrokrySTALLINISCHE violette NÄDELCHEN verwandelt haben. Sie sind so gut wie unlöslich in Wasser und Ligroin, ziemlich gut löslich dagegen in Alkohol, Eisessig und anderen, gebräuchlichen, organischen Solventien.

0.1925 g Sbst.: 0.5368 g CO<sub>2</sub>, 0.0860 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 75.90, H 4.8.  
 Gef. » 76.05, » 4.9.

Aufspaltung des 2.4-Diphenyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranols].

5 g des salzsauren Condensationsproductes wurden mit 100 g einer 10-procentigen Kalilauge in der früher beschriebenen Weise einer langsamen Destillation unterworfen, wobei mit den Wasserdämpfen 0.4 g Acetophenon, d. h. ca. 25 pCt. der Theorie, übergingen. Es wurde in bekannter Weise identificirt.

Der Destillationsrückstand wurde mit Wasser stark verdünnt und das Alkali zum grösseren Theil zunächst mit Salzsäure, der Rest dann aber durch Kohlensäure abgesättigt, wobei eine reichliche Menge unangegriffenen, aber verunreinigten Farbstoffes ausfiel. Dem Filtrat konnten durch häufiges Ausschütteln mit Aether 0.6 g Pyrogallol (ca. 30 pCt. der Theorie) entzogen werden, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle bei 131° schmolz und alle sonstigen Eigenschaften des genannten Trioxybenzols zeigte.

Ein anderes Mal wurde die Aufspaltung so vorgenommen, dass wir 7 g salzsaures 2.4-Diphenyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranol] mit einem halben Liter Alkohol, in welchem 21 g Natrium aufgelöst worden waren, sechs Stunden am Rückflusskühler kochten. Aus der Reaktionsflüssigkeit konnten wir 0.2 g eines stark nach Hyazinthen duftenden Oeles isoliren, dessen *p*-Nitrophenylhydrazon, aus Alkohol umkrystallisirt, in rothbraunen Spiessen erhalten wurde, deren Schmelzpunkt bei 164—165° lag. Die bei dessen Verbrennung erhaltenen analytischen Zahlen deuten darauf hin, dass in jenem Oel 1.2.3-Trioxybenzophenon, (OH)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, enthalten ist.

0.1241 g Sbst.: 0.2807 g CO<sub>2</sub>, 0.0567 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 62.4, H 4.1.  
 Gef. » 61.7, » 5.0.

Leider konnte, aus Mangel an Material, die diesbezügliche Untersuchung nicht zu einem zweifelsfreien Abschluss gebracht werden.

Die gewonnenen Spaltungsproducte lassen erkennen, dass die Zerlegung des vorliegenden Benzopyranolderivates bei weitem nicht so glatt verläuft wie etwa diejenige des von Bülow und Wagner<sup>1)</sup> dargestellten und untersuchten Anhydro-2.4-dimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols]. Denn während aus diesem, seiner Constitution entsprechend, in sehr guter Ausbeute Resacetophenon und Aceton entstehen, liefert Ersteres nur in verschwindend kleiner Menge das Pyrogallolaceto-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1200 [1901].

phenon neben Acetophenon; jenes scheint eben nicht besonders beständig gegen den Einfluss siedender Alkalilauge zu sein, sondern dabei in Pyrogallol und Benzoësäure zu zerfallen, wobei wiederum der zerstörende Einfluss des Luftsauerstoffes auf die alkalische Lösung des 1.2.3-Trioxybenzols berücksichtigt werden muss.

Pikrinsaures 2.4-Diphenyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranol]. — Fügt man zu einer schwach mit Salzsäure angesäuerten, wässrigen Lösung des Dioxypyranolderivates eine wässrige Kaliumpikratsolution, so fällt das Salz in braunvioletten, glänzenden Nadelchen aus. Man filtrirt sie von der noch heissen Mutterlauge ab und krystallisirt sie zur Analyse aus siedendem Alkohol um, dem eine kleine Menge Trinitrophenol zugesetzt worden war. Einen eigentlichen Schmelzpunkt besitzt das Pikrat nicht, es beginnt beim Erhitzen im Capillarrohr bei 200° zu erweichen und bei 242° unter Zersetzung zu schmelzen. Im Uebrigen ähnelt es in seinen Eigenschaften sehr den schon früher beschriebenen analogen Verbindungen.

0.1565 g Sbst.: 10.6 ccm N (17°, 731 mm).

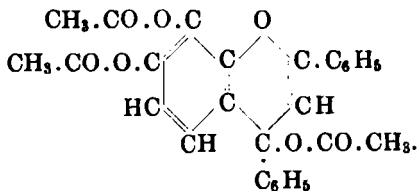
$C_{27}H_{19}O_{11}N_3$ . Ber. N 7.48. Gef. N 7.55.

Platinchlorwasserstoffsäures 2.4-Diphenyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranol]. — Versetzt man eine siedend heisse, mit Salzsäure angesäuerte, wässrige Lösung des Condensationsproductes tropfenweise mit der eben hinreichenden Menge Platinchloridsolution, so fällt das obige platinchlorwasserstoffsäure Benzopyranolsalz in kupferfarbenen, glänzenden, verfilzten Nadelchen aus, die beim Erhitzen im Capillarrohr etwa bei 150° zu erweichen beginnen und bei 178° geschmolzen sind. Das Salz ist in kaltem Wasser, Aether und Ligroin so gut wie unlöslich und wird auch von heissem Alkohol und Chloroform nur verhältnissmässig schwer aufgenommen.

0.1579 g Sbst.: 0.0282 g Pt.

$C_{49}H_{34}O_8PtCl_6$ . Ber. Pt 18.07. Gef. Pt 17.86.

Triacetylirungsproduct des 2.4-Diphenyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranols].



Kocht man 1 Theil unseres Dioxybenzopyranols 6 Stunden am Rückflusskühler mit der doppelten Menge Eisessig, dem berech-



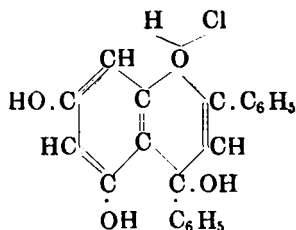
neten Gewicht Essigsäureanhydrids und etwas Natriumacetat, so kann man das Reactionsendproduct durch vorsichtigen Zusatz von heissem Wasser zur sauren Lösung in feinkrystallinischer Form ausfällen. Aus siedendem Pyridin umkrystallisirt, erhält man das 2.4-Diphenyl-7.8-diacetoxy-[1.4-benzoacetypyranol] in schwarzbraunen, kurzen Prismen, aus Alkohol in feinen, braunvioletten Nadelchen. Dass alle drei im Molekül vorhandenen Hydroxylgruppen acetyliert worden sind, ergibt sich ohne Weiteres aus der Unlöslichkeit des Productes in ätzenden Alkalilösungen. Von Alkohol und Eisessig wird das triacetylierte Benzopyranolderivat ziemlich gut aufgenommen, sodass sich diese Mittel am besten zum Umkrystallisiren eignen; concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe, die Solution fluorescirt nicht; einen eigentlichen Schmelzpunkt zeigt das Präparat nicht, es zersetzt sich unter vorhergehender Schwärzung oberhalb 230°.

0.1482 g Sbst.: 0.3821 g CO<sub>2</sub>, 0.0666 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 70.74, H 4.83.

Gef. • 70.31, » 4.96.

#### 2.4-Diphenyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranol]-hydrochlorat.



In die durch Eiswasser von aussen abgekühlte Lösung von 8 g gereinigten Phloroglucins und 10.4 g Dibenzoylmethan in 50 ccm Eisessig, welche sich in einem dünnwandigen, reagenzcyylinderähnlichen Glasgefäss befand, wurde 5 Stunden ein langsamer Strom trocknen Chlorwasserstoffgases eingeleitet. Nach eintägigem Stehenlassen im Eisschrank krystallisirt das salzsaure Condensationsproduct obiger Formel in einer Ausbeute von 60 — 65 pCt. der Theorie in derberen, die ganze Flüssigkeit erfüllenden Nadeln aus. Man nutsch ab, wäscht mit salzsäurehaltigem absolutem Alkohol nach und krystallisirt das noch feuchte Salz aus etwas verdünntem, heissem Spirit, dem einige Volumprocente concentrirter Chlorwasserstoffsäure zugesetzt worden waren, um. Es wird auf diese Weise in festen prismatischen, glänzenden, rothen Krystallen erhalten, die von Alkalilaugen leicht mit rothbrauner, von concentrirter Schwefelsäure mit

gelber Farbe aufgenommen werden. Letztgenannte Lösung fluorescirt nicht, was in diesem Falle als auffallend erscheinen möchte, da sich die Substanz von dem in Schwefelsäure stark fluorescirenden 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] nur durch eine weitere, metaständige Hydroxylgruppe unterscheidet. Das Salz ist unlöslich in Aether und sehr schwer löslich in mit Salzsäure angesäuertem Wasser, Alkohol und Eisessig, aus welchem Grunde auch keine pikrinsauren, platinchlorwasserstoffsäuren oder sonstigen Salze hergestellt wurden. Bei längerem Liegen an der Luft oder im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure verliert es Salzsäure. Behandelt man es mit viel reinem Wasser, so tritt ebenfalls Dissociation ein, da sich im Filtrat freie Salzsäure nachweisen lässt. Der Dissociationsgrad wurde noch nicht festgestellt. Einen Schmelzpunkt besitzt das Hydrochlorat nicht; es färbt sich beim stärkeren Erhitzen langsam dunkel und zersetzt sich bei einer Temperatur über 260°.

0.2483 g Subst., längere Zeit im Exsiccator getrocknet: 0.6387 g CO<sub>2</sub>, 0.1023 g H<sub>2</sub>O. — 0.2135 g Subst., mit Alkohol und Aether gewaschen, eben lufttrocken: 0.5330 g CO<sub>2</sub>, 0.0871 g H<sub>2</sub>O. — 0.1589 g Subst., lufttrocken: 0.3994 g CO<sub>2</sub>, 0.0649 g H<sub>2</sub>O. — 0.1703 g Subst., lufttrocken: 0.0685 g AgCl.

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>.HCl. Ber. C 68.38, H 4.61, Cl 9.63.  
 Gef. » 71.12, 68.10, 68.54, » 4.59, 4.54, 4.53, » 9.86.

#### 2.4-Diphenyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranol].

Da das salzsaure Salz der Base im Gegensatz zu den ähnlichen, bis jetzt dargestellten Verbindungen, sich durch seine Schwerlöslichkeit auszeichnet, so wird in diesem Falle die Base in der Weise abgetrennt, dass man es direct mit Natriumacetatlösung aufkocht, den Niederschlag abfiltrirt, auswäscht und aus genügend siedendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält die Base so in ponceaufarbigem, kleinen, würfelförmigen Krystallen, deren Eigenschaften mit denjenigen der obigen stellungsisomeren Verbindung im Grossen und Ganzen übereinstimmen.

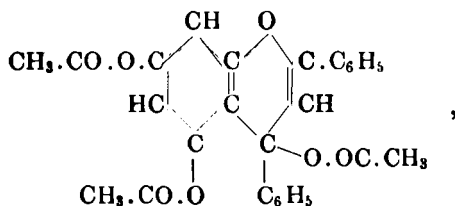
0.2840 g Subst.: 0.7911 g CO<sub>2</sub>, 0.1280 g H<sub>2</sub>O. — 0.1684 g Subst.: 0.4670 g CO<sub>2</sub>, 0.0758 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 75.90, H 4.80.  
 Gef. » 75.96, 75.63, » 5.00, 5.00.

Versuche zur Aufspaltung der Base mit wechselnden Mengen 10-procentiger Kalilauge blieben so gut wie erfolglos, da Acetophenon und Benzoësäure, neben unverändertem Ausgangsmaterial, nur spurenweise erhalten werden konnten, während hingegen beim Schmelzen mit Aetzkali im Silbertiegel zwar sehr deutlich der Geruch nach Acetophenon auftrat, aus der Schmelze aber bisher nur unentwirrbare

Schmierer gewonnen wurden, sodass es uns in diesem Falle nicht gelungen ist, den unumstösslichen Constitutionsbeweis für die Verbindung zu erbringen. Wir behalten uns vor, später noch einmal auf diesen Punkt zurückzukommen.

Triacetylderivat des  
2.4-Diphenyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranols].



wurde durch sechstündiges Kochen des salzsauren Salzes im oben angegebenen Mengenverhältniss mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat am Rückflusskühler gewonnen und aus seiner Lösung durch langsamen Zusatz heissen Wassers ausgefällt. Man krystallisirt das 2.4-Diphenyl-5.7-diacetoxy-[1.4-benzoacetypyranol] aus Alkohol, besser aber noch aus Nitrobenzol um und erhält es so in schwarzbraunen Prismen, die sich oberhalb 200° allmählich zersetzen. Die Verbindung ist unlöslich in Aetzlaugen, von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit gelber Farbe aufgenommen. Im übrigen ähnelt sie auch sonst der obigen stellungsisomeren 7.8-Verbindung.

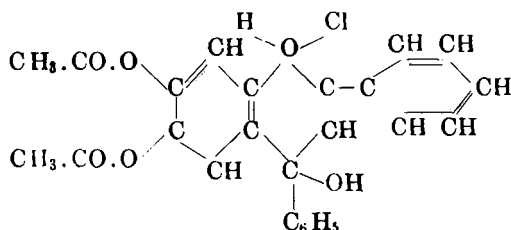
2.4-Diphenyl-5.7-dioxy-8-nitroso-[1.4-benzopyranol].

Fügt man zur eisessigsäuren Lösung des salzsauren Phloroglucincondensationsproductes unter gutem Rühren tropfenweise eine concentrirte äquimolekulare Lösung von Natriumnitrit, so scheidet sich das Nitrosoderivat in braunen krystallinischen Flocken ab, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, feine rothbraune Nadelchen bilden. Sie sind in Wasser unlöslich, werden dagegen von Alkohol, Eisessig und verdünnten Alkalien mit braunrother, von concentrirter Schwefelsäure aber mit gelber Farbe aufgenommen. Leitet man Kohlendioxid in die alkalische Lösung, so fällt die Nitrosoverbindung wieder unverändert aus. Sie zersetzt sich, ohne einen Schmelzpunkt zu zeigen, beim Erhitzen über 230°.

0.1561 g Sbst.: 5 ccm N (19°, 732 mm). — 0.2086 g Sbst.: 6.6 ccm N (16°, 730 mm).

$C_{21}H_{15}O_5N$ . Ber. N 3.87. Gef. N 3.58, 3.60.

2.4-Diphenyl-6.7(?)-dioxy-[1.4-benzopyranol]-hydrat-  
chlorid,



Das Oxyhydrochinon, bezw. dessen Triacetat wurde nach der schönen Methode von Thiele<sup>1)</sup> aus Chinon mittels Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure gewonnen. Zur Condensation mit Dibenzoylmethan benutzten wir das Triacetat, welches durch die die Kuppelung bewirkende Salzsäure langsam verseift wird.

Versuch I. 6 g Triaceto-oxyhydrochinon, entsprechend 3 g Oxyhydrochinon, wurden gemeinsam mit 4 g Dibenzoylmethan in 30 ccm Eisessig gelöst und 9 Stunden Salzsäuregas in die durch Eiswasser von aussen gekühlte Flüssigkeit eingeleitet. Dabei färbt sie sich langsam grünlich-braun, scheidet aber das Condensationsproduct erst nach längerem Stehen in der Kälte, eventuell unter Reiben der Wände mit einem Glasstab, als ockergelben Niederschlag ab, der wie wiederholt angegeben, bearbeitet wird. Wir erhielten bei diesem Versuche nur 40 pCt. der Theorie an salzsaurem Salz.

Versuch II. 6 g Triaceto-oxyhydrochinon wurden in 15 ccm Eisessig gelöst und dann in diese Lösung bei Wasserbadtemperatur trockenes Salzsäuregas eingeleitet, wodurch das Triacetat verseift wurde. Kühlt man nun ab, fügt 4 g Dibenzoylmethan hinzu und verfährt weiterhin wie bei Versuch I, so erhält man eine Ausbeute von 70 pCt. der Theorie des salzsauren Condensationsproductes.

Wie die anderen bekannten Benzopyranolsalze, so giebt auch dieses bei längerem Liegen an der Luft oder im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure einen Theil seines Chlorwasserstoffes ab und dissociirt beim Behandeln mit reinem Wasser. Löst man das Rohproduct in heissem, Salzsäure haltendem Eisessig und lässt langsam abkühlen, so krystallisirt das salzsaure Salz des Diphenyldioxybenzopyranols in glänzenden, ockergelben Täfelchen, deren Ecken abgestumpft sind. Es ist unlöslich in Aether, Ligroin und Benzol, ziemlich schwer löslich in Wasser und Eisessig, verhältnissmässig leicht löslich aber in Chloroform und Alkohol. Von ätzenden Alkalilaugen wird es mit rothbrauner, von concentrirter Schwefelsäure mit gelber

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 311, 341 und diese Berichte 31, 1247 [1898].

Farbe aufgenommen. Letztere Lösung zeigt schwach grüne Fluorescenz, eine Eigenthümlichkeit, die uns zur Aufstellung der obigen Formel, trotz entgegenstehender Bedenken, veranlasste. Beim Erhitzen im Capillarrohr wird es zunächst roth, beginnt bei 250° sich zu zersetzen und schmilzt dann, unter lebhaftem Aufschäumen, bei 272°.

0.1758 g Sbst.: 0.4463 g CO<sub>2</sub>, 0.0733 g H<sub>2</sub>O. — 0.2635 g Sbst.: 0.6645 g CO<sub>2</sub>, 0.1109 g H<sub>2</sub>O. — 0.2279 g Sbst.: 0.0916 g AgCl.

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>.HCl. Ber. C 68.38, H 4.61, Cl 9.63.  
Gef. » 69.20, 68.75, » 4.61, 4.68, » 9.92.

Analyse I wurde ausgeführt mit einem Salz, welches längere Zeit an der Luft gelegen war und deshalb bereits etwas Salzsäure verloren hatte; zu II und III sind eben lufttrockne, vorher mit absolutem Aether gewaschene Verbindungen genommen worden.

#### 2.4-Diphenyl-6.7-dioxy-[1.4-benzopyranol]

wird erhalten, wenn man die wässrig-alkoholische Lösung des Salzes mit Natriumacetat umsetzt. Krystallisirt man den so gewonnenen, intensiv rothen Niederschlag aus siedendem Alkohol um, so erhält man dicke, rubinrothe Prismen, deren allgemeine Eigenschaften mit denjenigen der 5.7-Dioxybase fast völlig übereinstimmen.

0.1359 g Sbst.: 0.3797 g CO<sub>2</sub>, 0.0585 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 75.9, H 4.8.  
Gef. » 76.2, » 4.7.

Die Aufspaltung des 2.5-Diphenyl-6.7-dioxy-[1.4-benzopyranols] durch 10-procentige Kalilauge liess sich auch hier, wie bei der stellungsisomeren, durch Condensation von Phloroglucin mit Dibenzoylmethan erhaltenen Base, nur unvollkommen durchführen, da ausser unverändertem Ausgangsmaterial, Acetophenon und Benzoësäure, andere, den Verlauf der Spaltung charakterisirende, chemische Individuen nicht isolirt werden konnten.

Das durch Ueberreiben mit Wasserdampf gereinigte und schon durch den Geruch als Methylphenylketon sich charakterisirende Oel wurde identificirt durch Ueberführung in sein Semicarbazon. Zu dem Zwecke wurde Semicarbazidchlorhydrat in wenig Wasser gelöst, genügend Natriumacetat und etwas Eisessig hinzugesetzt und dann das Acetophenon dazu gegossen. Löst sich Letzteres nicht vollkommen, so fügt man etwas Eisessig hinzu. Nach kurzem Stehen erstarrt die Mischung zu einem weissen Krystallbrei. Krystallisirt man das Rohproduct aus Alkohol um, so gewinnt man das Semicarbazon in weissen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 162°.

0.1683 g Sbst.: 34.4 ccm N (16°, 742 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. N 23.73. Gef. N 23.87.

Die Darstellung des pikrinsauren Salzes des 2.4-Diphenyl-6.7-dioxy-[1.4-benzopyranols] vollzieht sich nach dem

gewöhnlichen Schema, indem man zur siedend heissen, eisessigsäuren Lösung des salzsauren Oxyhydrochinoncondensationsproductes eine gleichfalls heisse Lösung von pikrinsäurem Kalium hinzufügt. Der braun-gelbe Niederschlag wird abfiltrirt, mit pikrinsäurehaltigem Wasser gewaschen und aus pikrinsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält die Verbindung auf diese Weise in rothen Nadelchen, die bei 220° erweichen und bei 236° unter lebhafter Zersetzung schmelzen. Das Salz ist unlöslich in kaltem, etwas löslich in siedendem Wasser, wobei gleichzeitig Dissociation stattfindet, und schwer löslich in Aether, Alkohol und Eisessig.

0.1472 g Subst.: 9.8 ccm N (16°, 730 mm).

$C_{27}H_{19}O_{11}N_3$ . Ber. N 7.48. Gef. N 7.44.

### 589. J. Koppel und E. C. Behrendt: Sulfit und Sulfate des vierwerthigen Vanadins.

(Eingegangen am 22. November 1901).

Das vierwerthige Vanadin bildet bekanntlich sowohl mit Säuren als auch mit Basen salzartige Verbindungen; es ist also ein amphoterer Elektrolyt, allerdings von besonderer Eigenart. Als Kation nämlich tritt es, soweit bisher bekannt, nur in Form des Radicals  $VO^+$ , des Vanadyls auf, welches dem Uranylion  $UO_2^{++}$  analog ist; ein monomolekulares Anion des vierwerthigen Vanadins scheint überhaupt nicht existenzfähig zu sein, denn für die bisher untersuchten wasserlöslichen Vanadite<sup>1)</sup> ist die Zusammensetzung  $R'_2V_4O_9 + aq$  ermittelt, woraus man etwa auf eine der Metawolframsäure analoge Vanadinverbindung schliessen könnte, da man diese Körper ihrer ganzen Natur nach nicht als saure Salze betrachten kann. Das Fehlen eines nur ein Atom Vanadin enthaltenden Anions legt den Gedanken nahe, dass das Oxyd des vierwerthigen Vanadins nur sehr schwach saure Eigenschaften besitzt, und dass erst durch eine Condensation mehrerer Moleküle die Acidität so gesteigert wird, dass Salzbildung mit Basen erfolgen kann. Eine Aufklärung dieser bisher nur andeutungsweise bekannten Affinitätsverhältnisse scheint ermöglicht zu sein durch die Anwendung physikalisch-chemischer Methoden, aus denen bisher für das Studium anorganischer amphoterer Elektrolyte noch kein Nutzen gezogen ist.

Es sind jedoch die beiden Verbindungsreihen des vierwerthigen Vanadins nur so unzureichend untersucht, dass es vor dem Beginne

<sup>1)</sup> Dieser Name scheint consequenter zu sein als die bisher übliche Bezeichnung Hypovanadate.