

leicht, in Methylalkohol ziemlich, in Alkohol mässig löslich, in Aether unlöslich.

Ebenso lieferte auch der Lutidindicarbonsäurediäthylester (Schmp. 73°), ganz wie der Collidindicarbonsäureester nach Hantzsch¹⁾, im Widerspruch mit der Beobachtung von Schiff und Prosio ein Platindoppelsalz. Eine Probe des Esters, in wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure gelöst und mit 10-procentiger Platinchloridlösung versetzt, lieferte nach mehrstündigem Stehen grosse, goldgelbe Krystalle, die nach dem Reinigen mit Alkohol und Aether den Schmp. 197° besaßen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol änderte sich der Schmelzpunkt nicht.

Vom Lutidindicarbonsäureester, Schmp. 73°, wollen Schiff und Prosio zwei isomere Modificationen beobachtet haben. Wir haben uns vergeblich bemüht, Anhaltspunkte für das Vorhandensein solcher Isomerer zu finden. Die Angabe von Schiff und Prosio, dass aus kochender Lösung eine ölige Modification ausfalle, ist lediglich auf den Umstand zurückzuführen, dass eine kochend bereitete, concentrirte, alkoholische Lösung schon bei Temperaturen eine Ausscheidung giebt, die über dem Schmelzpunkt des Esters liegen. Wird die Lösung genügend verdünnt, so fallen nur Nadeln aus. Aber auch das Oel, welches im obigen Fall ausfällt, liefert beim Erkalten dieselben, wenn auch etwas kleineren Nadeln.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

293 Carl Bülow und Hans Grotowsky: Ueber die aus Phenylacetylacetophenon und dreierwerthigen Phenolen bezw. Orcin entstehenden 1.4-Benzopyranolderivate.

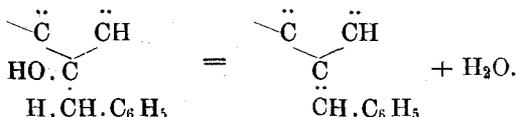
[Mittheilung aus dem Laborat. des chem. Institutes d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 3. Mai 1902.)

Ganz ähnlich wie Resorcin condensiren sich auch die dreierwerthigen Phenole: Pyrogallol, Phloroglucin und Oxyhydrochinon mit Phenylacetylacetophenon zu 2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-dioxy-[1.4-benzopyranolen], in denen also der Benzolrest an dem zum Sauerstoff des 1.4-Pyranolringes paraständigen Kohlenstoffatom 4 hängt. Die ganzen Reihen der von mir hergestellten Verbindungen sind, soweit sie nicht den durch Reduction gewonnenen Benzopyranen angehören, insofern als Anhydroproducte aufzufassen, als eine Wasserabspaltung zwischen der alkoholischen Hydroxylgruppe des heterocyclischen Pyranolringes.

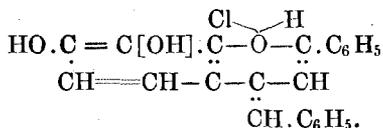
¹⁾ Ann. d. Chem. 215, 23 [1882].

(die bei der Condensation der Componenten am Kohlenstoff 4 intermediär vorhanden sein muss), und der ihm aliphatisch benachbarten Methylengruppe des Benzyls stattfindet. Letzteres geht dabei in den zweiwerthigen Benzalrest über. Dieser Vorgang ist schematisch folgendermaassen formulirt worden:



A) *Condensation mit Pyrogallol.*

Salzsaures 2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyrol].



20 g Phenylacetylacetophenon und 11.3 g Pyrogallol werden unter Erwärmen in 35 cem Eisessig gelöst und in die erkaltete und ständig durch Wasser gekühlte Lösung 3—4 Stunden lang getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet. Die Flüssigkeit färbt sich schnell roth, und bald beginnt dann auch die Ausscheidung der Krystalle des salzsauren Salzes. Die weitere Verarbeitung auf Rohsalz und analysenreine Verbindung erfolgt in derselben Weise, wie wir sie bei dem entsprechenden Resorcinecondensationsproduct beschrieben haben¹⁾.

Krystallisirt man das Salz aus Eisessig, dem etwas Chlorwasserstoffsäure zugefügt worden war, oder aus salzsäurehaltigem Alkohol um, so erhält man es in rothbraunen, glänzenden Nadelchen, die eine Molekel Wasser enthalten.

Die Ausbeute beträgt annähernd 50 pCt. der Theorie. Es ist beständiger als jenes, immerhin ist es aber auch hier angebracht, bald nachdem die Verbindung trocken geworden ist, zu analysiren, wenn man stimmende Resultate haben will.

Das salzsaure 2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyrrol] wird von concentrirter Schwefelsäure unter Salzsäureabspaltung mit gelber Farbe aufgenommen; die Lösung fluorescirt aber nicht. Behandelt man das Salz mit reinem Wasser, so tritt eine mehr oder weniger weit gehende Dissociation in Säure und Base ein. Fügt man zu einer salzsauer alkoholischen Lösung Natriumacetat, so fällt die Base in violettschwarzen Flocken aus, die durch verdünnte, über-

¹⁾ Bülow und Grotowsky, diese Berichte 35, 1519 [1902].

schüssige Natronlauge wieder in Lösung gebracht werden können. Im Capillarrohr erhitzt, zersetzt sich das Chlorhydrat bei etwa 245°.

0.1239 g Sbst.: 0.3147 g CO₂, 0.0530 g H₂O. — 0.2095 g Sbst.: 0.0805 g AgCl.

C₂₂H₁₆O₃.HCl + H₂O. Ber. C 69.02, H 4.96, Cl 9.28.

Gef. » 69.20, » 4.75, » 9.50.

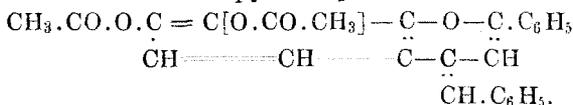
Pikrat des 2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranols]. 2 g des salzsauren Benzopyranols werden in 100 ccm Alkohol gelöst und in die filtrirte, siedende Lösung genügende Mengen einer ebenfalls kochenden zehnpcentigen Pikrinsäurelösung hinzugegeben. Nach kurzer Zeit beginnt bereits die Ausscheidung rothbrauner, glänzender Blättchen, die, abfiltrirt und gewaschen, ohne weiteres analysenrein sind. Das Pikrat ist, wie alle anderen bekannt gewordenen Verbindungen ähnlicher Zusammensetzung, hervorgegangen durch Addition von 1 Mol. Pikrinsäure und 1 Mol. Anhydrobase, ist also, wie besonders hervorgehoben werden mag, frei von Krystallwasser, weshalb wir auch annehmen, dass das Wasser des obigen Salzes ebenfalls als Krystall- und nicht als Constitutions-Wasser aufzufassen ist. Das Pikrat sintert beim Erhitzen allmählich zusammen und schmilzt bei 193°. In indifferenten Lösungsmitteln ist es, wenn überhaupt, dann meist nur unter Zersetzung löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe.

0.1169 g Sbst.: 0.2590 g CO₂, 0.0330 g H₂O. — 0.2085 g Sbst.: 13.9 ccm N (11°, 735 mm).

C₂₈H₁₉O₁₀N₃. Ber. C 60.32, H 3.22, N 7.52.

Gef. » 60.42, » 3.71, » 7.68.

2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-7.8-acetdioxy-[1.4-benzopyranol].

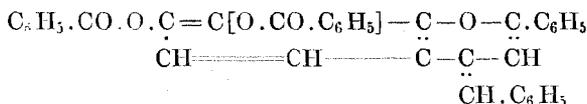


2 g des salzsauren Condensationsproductes und 2 g wasserfreies Natriumacetat werden in 15 ccm Eisessig gelöst und drei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Versetzt man die Lösung dann vorsichtig bis zur noch nicht beginnenden Trübung mit Wasser, so fällt das Acetat beim Erkalten in hellgelben Nadeln aus, die man aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren kann. Sie erweichen, im Capillarrohr erhitzt, bei 156° und schmelzen unter Zersetzung bei 160°, sind gut löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich aber in Ligroin und Wasser und auch, da das Präparat keine freien Hydroxylgruppen mehr besitzt, in verdünnter Natronlauge. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit röthlichgelber Farbe aufgenommen, die Lösung fluorescirt nicht.

0.1543 g Sbst.: 0.4268 g CO₂, 0.0675 g H₂O. — 0.1418 g Sbst.: 0.3930 g CO₂, 0.0660 g H₂O.

C₂₆H₂₀O₅. Ber. C 75.73, H 4.85.
Gef. » 75.44, 75.59, » 4.87, 5.17.

2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-7.8-dibenzoyloxy-[1.4-benzopyranol],



Man löst das salzsaure Condensationsproduct in überschüssigem, zwei procentigem Natriumalkoholat und schüttelt mit tropfenweise zugesetztem Benzoylchlorid in der Kälte nach dem Schotten-Baumann'schen Verfahren. Dabei scheidet sich das Dibenzoat in Flocken aus. Es bildet, aus Eisessig oder Benzol und Ligroin umkrystallisirt, gelbe Nadeln, die bei 176° erweichen und bei 178° unter Zersetzung schmelzen. Das Product ist unlöslich in Wasser, Natronlauge, Aether, Alkohol und Ligroin, sehr schwer löslich in heissem Alkohol und Eisessig, leichter in Benzol und Chloroform. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe aufgenommen, die Lösung fluorescirt nicht.

0.1110 g Sbst.: 0.3270 g CO₂, 0.0475 g H₂O.

C₃₆H₂₄O₅. Ber. C 80.59, H 4.65.
Gef. » 80.33, » 4.75.

2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-7.8-dimethoxy-[1.4-benzopyranol].

2 g des salzsauren Benzopyranolsalzes werden in 20 ccm Methylalkohol, enthaltend 0.2 g Natrium, gelöst und mit 2.2 g Jodmethyl am Rückflusskühler zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit wurden nochmals die gleichen Mengen der genannten Substanzen zur Reactionsflüssigkeit hinzugegeben und weiter erhitzt, bis rothes Lakmuspapier nicht mehr gebläut wurde. Lässt man dann den Kolbeninhalt abkühlen und einige Zeit in der Kälte stehen, so scheiden sich lange Nadeln ab, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein gelbe Farbe besitzen. Die Ausbeute ist nur eine geringe.

2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-7.8-dimethoxy-[1.4-benzopyranol] löst sich in den gebräuchlichen organischen Solventien ziemlich leicht, nicht aber in Ligroin, Natronlauge und Wasser. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit gelber Farbe auf; die Lösung zeigt keine Fluorescenz. Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 141—143°.

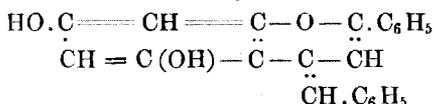
0.0795 g Sbst.: 0.2355 g CO₂, 0.0360 g H₂O.

C₂₄H₂₀O₃. Ber. C 80.89, H 5.62.
Gef. » 80.79, » 5.03.

Bei der Aufspaltung des 2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranols] mit Alkali entstehen, neben unentwirrbaren, schwarzbraunen Zersetzungsproducten, geringe Mengen Acetophenon — unzweifelhaft charakterisirt durch sein Semicarbazon —. Daneben vermochten wir noch Benzoësäure zu isoliren.

B. Condensation mit Phloroglucin.

Salzsaures 2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranol],



Die Combination von 12 g Phenylacetylacetophenon mit 6.5 g gereinigtem¹⁾ Phloroglucin wurde, wie immer, durch gasförmig eingeleitete Salzsäure bewirkt, nachdem die genannten Substanzen in 60 ccm Eisessig gelöst worden waren. Da das salzsaure Phloroglucin-Condensationsproduct weit schwieriger löslich ist, als die entsprechenden Präparate der übrigen, von uns zur Kuppelung angewandten Phenole, so beginnt sehr bald seine Abscheidung in glänzenden, orangeröthen Krystallen. Man lässt das Reaktionsgemisch über Nacht stehen, fügt dann das gleiche Volumen Aether hinzu und arbeitet weiter nach der schon beschriebenen Methode. Das Chlorhydrat lässt sich aus viel mit Salzsäure versetztem Alkohol umkrystallisiren. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es nur schwierig oder gar nicht aufzulösen; dagegen wird es, seiner Natur entsprechend, von Natronlauge in der Kälte leicht aufgenommen; kocht man die Lösung, so verfärbt sie sich, indem Aufspaltung eintritt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich unter Salzsäureentbindung mit gelber Farbe; die Lösung fluorescirt nicht. Im Uebrigen zeigt es die gleichen Eigenschaften wie die vorstehend beschriebene, stellungsisomere Verbindung. Im Capillarrohr erhitzt, wird es langsam dunkler, sintert bei ca. 175° zusammen und schmilzt vollständig unter Zersetzung erst bei 241°.

0.1509 g Sbst.: 0.3822 g CO₂, 0.0685 g H₂O. — 0.2116 g Sbst.: 0.0810 g AgCl.

C₂₃H₁₆O₃.HCl + H₂O. Ber. C 69.02, H 4.71, Cl 9.28.

Gef. » 69.68, » 5.04, » 9.44.

Pikrat des 2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranols]. 1 g des salzsauren Benzopyranols wird unter

¹⁾ Zur Reinigung wird das gewöhnliche käufliche Phloroglucin mit der 6-fachen Menge Eisessig bei etwa 50° zehn Minuten digerirt. Das in Lösung gegangene reine Phloroglucin filtrirt man ab, während man den Rückstand trocknet und zur Wägung bringt.

Zusatz von Natriumacetat in 30 ccm Alkohol gelöst und zu der filtrirten und zum Sieden erhitzten Lösung alkoholische Pikrinsäure-solution hinzugegeben. Beim Erkalten scheidet sich das Pikrat in *orangerothern Nadeln* aus, deren Zersetzungspunkt bei 205° liegt. Es ist zusammengesetzt aus 1 Mol. der Anhydrobase und 1 Mol. Pikrinsäure und enthält kein Krystallwasser, ein Beweis für die Anhydronatur der Benzopyranolbase.

0.1665 g Sbst.: 11.5 ccm N (26° , 729 mm).

$C_{28}H_{19}O_{10}N_3$. Ber. N 7.55. Gef. N 7.40.

2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-5.7-diacetoxy-
[1.4-benzopyranol].

Das Diacetat erhält man in gelblich-weissen Nadeln, wenn man zu der alkalisch-alkoholischen Lösung des 2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-2.7-dioxy-[1.4-benzopyranols] tropfenweise Essigsäureanhydrid hinzufügt und unter guter Kühlung tüchtig durchschüttelt, bis es verschwunden ist. Bequemer aber kann man es gewinnen durch Lösen der Base in einer Mischung von Essigsäureanhydrid mit Pyridin im Verhältniss von 3:22 und gelindem Erwärmen. Fügt man nach Beendigung der Reaction Wasser hinzu, so krystallisirt das Diacetat bei geeigneter Verdünnung aus. Es ist löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Ligroin und Wasser. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit rothgelber Farbe auf; die Lösung zeigt keine Fluorescenz. Der Zersetzungspunkt liegt bei $148-149\frac{1}{2}^{\circ}$.

0.1106 g Sbst.: 0.3060 g CO_2 , 0.0510 g H_2O .

$C_{26}H_{20}O_5$. Ber. C 75.73, H 4.85.

Gef. » 74.46, » 5.12.

2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-5.7-dimethoxy-
[1.4-benzopyranol].

Ein Versuch, den Dimethyläther durch Kochen einer alkalisch-alkoholischen Lösung der Base mit Jodmethyl, also ähnlich demjenigen des Pyrogallolcondensationsproductes darzustellen, schlug fehl. Dagegen führte die folgende Bayer'sche Methode zum Ziele: 1.5 g salzsaures 2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranol] wurden kalt in überschüssiger 10-procentiger Natronlauge gelöst und nach Zugabe jeweils kleiner Mengen von Dimethylsulfat bis zum Verschwinden des Letzteren gut durchgeschüttelt unter gleichzeitiger Wasserkühlung. Dabei nimmt die Flüssigkeit allmählich eine immer hellere Farbe an, während sich ein schwarzes Harz abscheidet, dem man den Aether durch Alkohol entziehen kann. Krystallisirt man ihn aus Letzterem wiederholt um, so gewinnt man ihn in reingelben Nadeln. Gegen organische Lösungsmittel verhält sich das 2-Phenyl-

4-anhydrobenzyl-5.7-dimethoxy-[1.4-benzopyranol] ganz ähnlich wie die entsprechende Diacetylverbindung. Es schmilzt unter Zersetzung zwischen 140° und 142°.

0.1600 g Stbst.: 0.4735 g CO₂, 0.0820 g H₂O.

C₂₄H₂₀O₃. Ber. C 80.89, H 5.62.

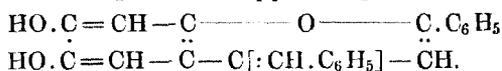
Gef. » 80.71, » 5.69.

Spaltung des 2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-5.7-dioxy-
[1.4-benzopyranols].

10 g des obigen salzsauren Benzopyranols werden in 250 ccm wässriger Kalilauge (1:4) gelöst und im Kolben mit absteigendem Kühler zum Sieden erhitzt. Da die Flüssigkeit stark schäumt, ist Vorsicht nothwendig. Mit den Wasserdämpfen geht ein Oel über, das durch seine physikalischen Eigenschaften und sein *p*-Nitrophenylhydrazon als Acetophenon charakterisirt wurde. Nach halbstündigem Sieden unterbricht man die Destillation und entzieht der alkalischen Flüssigkeit das noch nicht übertriebene Methylphenylketon durch Ausäthern. Ausbeute 1.7 g. Ausserdem konnten aus ihr noch geringe Mengen Benzoëssäure und Phenylelessigsäure isolirt werden, neben einem Körper, dessen Analyse annähernd auf ein Benzoyldioxyphenylketon stimmt. Eine nähere Untersuchung dieser Substanz, die nur in kleiner, für eine einmalige Verbrennung ausreichender Masse entstand, steht noch aus.

C. Condensation mit Oxyhydrochinon.

Salzsaures 2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-6.7-dioxy-
[1.4-benzopyranol],



Das Oxyhydrochinon wurde nach der Vorschrift von Thiele¹⁾ aus Chinon mittels Essigsäureanhydrids und concentrirter Schwefelsäure dargestellt. Dann lösten wir 12 g des erhaltenen Triacetates in 15 ccm Eisessig und leiteten in die Lösung zum Zwecke der Verseifung bei mässiger Wärme eine halbe Stunde Salzsäuregas ein. Nach dem Erkalten wurden 13 g Phenylacetylacetophenon und 25 ccm Eisessig hinzugegeben, das Nichtgelöste durch Erwärmen in Lösung gebracht und nun unter Wasserkühlung sechs Stunden getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet. Lässt man dann über Nacht stehen, so fällt das salzsaure 2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-6.7-dioxy-[1.4-benzopyranol] in kleinen, braunen Kryställchen aus. Ausbeute 60 pCt. der Theorie.

¹⁾ Thiele, diese Berichte 31, 1247 [1898].

Aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt, gewinnt man das Condensationsproduct in braunen, glänzenden Blättchen, die bei 169° unter starkem Aufschäumen schmelzen. Im Verhalten ist es den oben beschriebenen isomeren Verbindungen ähnlich, in Natronlauge aber schwieriger löslich als jene. Schwefelsäure nimmt es unter Salzsäureentbindung mit gelber Farbe auf; die Lösung zeigt schwach grünliche Fluorescenz. Es krystallisirt nach den Ergebnissen der Analyse mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser.

0.1448 g Stbst.: 0.3580 g CO₂, 0.0666 g H₂O. — 0.1457 g Stbst.: 0.3620 g CO₂, 0.0689 g H₂O. — 0.1434 g Stbst.: 0.3545 g CO₂, 0.0670 g H₂O. — 0.2310 g Stbst.: 0.0870 g AgCl.

C₂₂H₁₆O₃.HCl + $1\frac{1}{2}$ H₂O.

Ber. C 67.43,

H 5.11,

Cl 9.09.

Gef. » 67.43, 67.77, 67.48, » 5.11, 5.26, 5.19, » 9.30.

2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-6.7-dioxy-[benzopyranol]-Base.

Zur Darstellung der Base löst man 2 g ihres Chlorhydrates in siedendem Alkohol und giebt eben genügend Natriumacetat-Lösung hinzu. Beim Erkalten scheiden sich rubinrothe, glänzende Kryställchen ab, die für die Analyse nochmals aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Die Farbstoffbase ist in den meisten gebräuchlichen organischen Solventien löslich, unlöslich in Ligroin und Wasser. Ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelb und zeigt schwache, grünliche Fluorescenz. Einen eigentlichen Schmelzpunkt besitzt die Substanz nicht, sie verharzt bei ca. 170°. Diese Base ist die einzige, welche von uns in krystallinischer Form erhalten werden konnte. Sie liegt den Analyseergebnissen zufolge in der reinen Anhydroform vor.

0.1357 g Stbst.: 0.3995 g CO₂, 0.0655 g H₂O.

C₂₂H₁₆O₃. Ber. C 80.49, H 4.90.

Gef. » 80.30, » 5.36.

Sulfat des 2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-6.7-dioxy-[1.4-benzopyranols]. 1 g des salzsauren Condensationsproductes wird in 80 ccm Alkohol gelöst, der Lösung das gleiche Volumen verdünnter Schwefelsäure zugegeben, nochmals das Gemisch erhitzt und dann zum Erkalten hingestellt. Das ausgeschiedene und isolirte Sulfat krystallisirt man aus schwefelsäurehaltigem Alkohol um und erhält es so in rothbraunen Nadeln, die den Analyseergebnissen zufolge mit 3 Mol. Wasser krystallisiren. Mit Wasser behandelt, dissociirt es weniger leicht als das Chlorhydrat. Im Röhrchen erhitzt, beginnt es bei 150° zu schmelzen und ist bei 183° flüssig geworden.

0.3235 g Stbst., bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, verloren: 0.0350 g. — 0.1170 g Stbst.: 0.2370 g CO₂, 0.0560 g H₂O.

C₂₂H₁₆O₃.H₂SO₄ + 3 H₂O. Ber. C 55.00, H 5.0, H₂O 11.25.

Gef. » 55.25, » 5.3, » 10.80.

Das platinchlorwasserstoffsäure Salz des 2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-6.7-dioxy-[1.4-benzopyranols] erhält man aus der alkoholischen Lösung des Chlorhydrates durch Zusatz von alkoholischer Platinchlorid-Lösung als feinkrystallinischen, gelbbraunen Niederschlag.

Das Pikrat des 2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-6.7-dioxy-[1.4-benzopyranols] scheidet sich beim Erkalten in braunrothen Kryställchen aus, wenn man zu einer siedenden Lösung von 1.5 g des Chlorhydrates in 200 ccm Alkohol, die mit genügend Natriumacetat versetzt worden war, eine kochend heisse, alkoholische Lösung von Pikrinsäure hinzugiebt. Es lässt sich nur schwierig umkrystallisiren und dissociirt bei andauernder Behandlung mit viel reinem Wasser, wie alle diese Salze, in Säure und Farbstoff. Beim Erhitzen wird es mit steigender Temperatur immer dunkler und schmilzt unter Zersetzung bei 198°. Es ist zusammengesetzt aus 1 Mol. Anhydrobase und 1 Mol. Pikrinsäure und enthält kein Krystallwasser.

0.1651 g Sbst.: 11.2 ccm N (22°, 740 mm).

$C_{23}H_{19}O_{10}N_3$. Ber. N 7.52. Gef. N 7.47.

2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-6.7-diacetoxy-[1.4-benzopyranol].

2 g des chlorwasserstoffsäuren Salzes und 2 g wasserfreies Natriumacetat werden in 15 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und eine halbe Stunde am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Wasserzusatz fällt das Diacetat aus, welches man aus Essigsäure oder verdünntem Alkohol umkrystallisiren kann. Man erhält es so in Blättchen oder Nadeln von citronengelber Farbe. Es ist in den meisten gebräuchlichen, organischen Solventien löslich; nicht gelöst wird es von Ligroin und, seiner Zusammensetzung entsprechend, von verdünnter Natronlauge. Seine gelbe, concentrirt schwefelsäure Lösung zeigt schwachgrüne Fluorescenz.

0.1075 g Sbst.: 0.2981 g CO_2 , 0.0535 g H_2O .

$C_{26}H_{20}O_5$. Ber. C 75.73, H 4.85.

Gef. » 75.63, » 5.53.

D. Condensation mit Orcin.

Salzsaures 2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-7-(5)-oxy-5-(7)-methyl-[1.4-benzopyranol].

10 g Phenylacetylacetophenon und 6 g Orcin werden in 10 ccm Eisessig unter gelindem Erwärmen gelöst. Dann leitet man unter Wasserkühlung 10 Stunden Salzsäuregas ein, überlässt das Reaktionsgemisch nun 24 Stunden sich selbst, fügt die doppelte Menge Aether hinzu, lässt wiederum mehrere Stunden stehen, saugt dann

erst das nun ziemlich vollständig abgeschiedene Condensationsproduct von der dunkelgefärbten Mutterlauge ab und wäscht mit Aether bis zum Verschwinden des Geruches nach Eisessig aus. Krystallisirt man das Rohproduct aus verdünnter, alkoholischer Salzsäure um, so erhält man das chlorwasserstoffsäure 2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-7-(5)-(7)-methyl-[1.4-benzopyranol] in orangerothern Nadeln mit 4 Molekeln Krystallwasser.

Das Salz dissociirt ziemlich leicht, besitzt aber sonst im Grossen und Ganzen die gleichen Eigenschaften wie die anderen, von uns dargestellten, salzsauren Salze. Zusatz von Natriumacetat fällt aus seiner essigsäuren Lösung die freie Base in braunen Flocken aus. Von Natronlauge wird sie nur, wenn fein vertheilt, aufgenommen; die gelbe, concentrirt schwefelsäure Lösung fluorescirt, wie besonders und im Gegensatz zum Resorcinabkömmling hervorgehoben zu werden verdient, nicht ¹⁾).

0.1455 g Sbst.: 0.3360 g CO₂, 0.0790 g H₂O. — 0.1600 g Sbst.: 0.3715 g CO₂, 0.0855 g H₂O. — 0.2270 g Sbst.: 0.7045 g AgCl.

C₂₃H₁₈O₂.HCl + 4 H₂O. Ber. C 63.52, H 6.22, Cl 8.17.
Gef. » 62.98, 63.32, » 6.03, 5.94, » 8.12.

Das Pikrat des 2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-7(5)-oxy-5(7)-methyl-[1.4-benzopyranols] gewinnt man in analysenreiner Form, wenn man zu einer filtrirten, siedend heissen Lösung von 1.5 g des Chlorhydrates in 150 ccm Alkohol 100 ccm einer kochenden, 10-procentigen, alkoholischen Lösung von Pikrinsäure hinzugiebt. Beim Erkalten scheidet sich das Pikrat krystallinisch aus. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 181°. Es ist zusammengesetzt aus 1 Mol. der Anhydrobase und 1 Mol. Pikrinsäure und enthält kein Krystallwasser.

0.1360 g Sbst.: 9.2 ccm N (24°, 736 mm).

C₂₉H₂₁O₉N₃. Ber. N 7.57. Gef. N 7.34.

Kobaltcyanwasserstoffsäures Salz des 2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-7(5)-oxy-5(7)-methyl-[1.4-benzopyranols] entsteht, wenn man 0.5 g freie Base in 30 ccm warmen Eisessigs löst und dazu Kobaltcyanwasserstoffsäure, nach Baeyer's Vorschrift²⁾ bereitet, hinzugiebt. Nach einiger Zeit krystallisiren kleine, glänzende, rothe Blättchen aus, die abgesaugt und zunächst mit etwas 20-procentiger Salzsäure, dann mit Alkohol gewaschen werden. Im Röhr-

¹⁾ Bei der Condensation entsteht in geringer Menge ein alkoholunlösliches, aber wasserlösliches, gelbes Nebenproduct, welches sich vom Hauptproduct in charakteristischer Weise dadurch unterscheidet, dass seine concentrirt schwefelsäure Lösung eine stark grüne Fluorescenz zeigt. Wahrscheinlich liegt in diesem Präparat eine stellungsisomere Verbindung vor, leider konnten wir eine diesbezügliche Untersuchung aus Mangel an Material nicht durchführen.

²⁾ v. Baeyer, diese Berichte 34, 2687 [1901].

chen erhitzt, werden sie bei 190° missfarben und verharzen bei etwa 200°.

0.1487 g Sbst. gaben 0.0150 g Co.

$C_{79}H_{21}O_2Co + H_2O$. Ber. Co 10.5. Gef. Co 10.1.

2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-7(5)-acetoxy-5(7)-methyl-[1.4-benzopyranol]. Während man bei der Acetylierung der Base mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid in der Siedehitze einen grünen, amorphen Körper erhält, gelangt man zu dem normalen Acetat, wenn man 2 g des Chlorhydrates in 25 ccm Alkohol, enthaltend 0.3 g Natrium, auflöst und nun nach Schotten-Baumann's Methode mittels Essigsäureanhydrid acetyliert, wobei indessen darauf geachtet werden muss, dass keine wesentliche Temperatursteigerung eintritt. Fügt man nach Beendigung der Reaction Wasser hinzu, so scheidet sich das Acetat in Flocken ab, die man aus Alkohol umkrySTALLISIREN kann.

Noch leichter und bequemer und in besserer Ausbeute erhält man es jedoch, wenn man das Chlorhydrat in einer Mischung von Essigsäureanhydrid und Pyridin (3:22) auflöst. Versetzt man nach einigem Stehen mit Wasser, so scheidet sich das Acetat ab. Es bildet in reinem Zustande gelbe Nadeln, die bei 134° schmelzen. In den gebräuchlichen organischen Solventien, mit Ausnahme von Ligroin, ist es ganz gut löslich, von Wasser und Natronlauge wird es nicht aufgenommen. Seine concentrirte, schwefelsaure Lösung zeigt keine Fluorescenz.

0.1400 g Sbst.: 0.4165 g CO_2 , 0.0715 g H_2O .

$C_{25}H_{20}O_3$. Ber. C 81.52, H 5.43.

Gef. » 81.14, » 5.67.

Das der vorstehenden Verbindung entsprechende Benzoylderivat, erhalten aus der Base und Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann's Methode, bildet, aus Alkohol umkrySTALLISIRT, schöne, gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln, deren Zersetzungspunkt bei 134—136° liegt. Das Benzoat ist unlöslich in Alkali und Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in den meisten anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die gelbe, concentrirte, schwefelsaure Lösung zeigt keine Fluorescenz.

0.1398 g Sbst.: 0.4275 g CO_2 , 0.0660 g H_2O .

$C_{30}H_{22}O_3$. Ber. C 83.72, H 5.01.

Gef. » 83.41, » 5.25.

2-Phenyl-4-anhydrobenzyl-7(5)-methoxy-5(7)-methyl-[1.4-benzopyranol]. 2 g salzsaures Pyranol werden in 25 ccm Alkohol, welches 0.3 g Natrium enthält, gelöst, 2 g Jodmethyl hinzugefügt und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction am Rückflusskühler gekocht. Verdünnt man dann die Reactionsflüssigkeit vorsichtig mit Wasser, so fällt der Aether in gelben Krystallen aus, die

aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, in glänzenden Blättchen erhalten werden. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, Natronlauge und Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leichter löslich dagegen in heissem Alkohol und siedendem Eisessig, in Chloroform und Benzol. Schmp. 141—145°.

0.1149 g Sbst.: 0.3555 g CO₂, 0.0655 g H₂O.

C₂₃H₂₀O₃. Ber. C 84.2, H 6.1.

Gef. » 84.4, » 6.3.

294. S. Tanatar: Eine Darstellungsweise der Stickstoffwasserstoffsäure.

(Eingegangen am 12. Mai 1902.)

Sabanejeff hat gezeigt¹⁾, dass bei der Zersetzung des salpetersauren Hydrazins bedeutende Mengen der Säure N₃H entstehen. Ebenso entsteht diese Säure aus Hydrazin und Chlorstickstoff²⁾ nach der Gleichung: N₂H₄ + NCl₃ = 3HCl + HN₃. Soust entsteht diese Säure nicht bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln, weder auf Hydrazin noch auf Hydroxylamin allein. Wird aber ein Gemisch von gleichen Molekülen der Salze des Hydrazins und Hydroxylamins in wässriger Lösung mit Oxydationsmitteln behandelt, so bildet sich mehr oder weniger Stickstoffwasserstoffsäure, je nach der Natur des gebrauchten Oxydationsmittels. Wahrscheinlich verläuft dabei die Reaction nach der Gleichung: N₂H₄ + NH₃O + 2O = 3H₂O + HN₃. Die Oxydation geht in dieser Richtung aber weit besser in saurer Lösung als in alkalischer. Bromwasser, Uebermangansäure, Bleisuperoxyd, Mennige (dieses Letztere beim Kochen) oxydiren das erwähnte Gemisch unter Bildung der Stickstoffwasserstoffsäure, aber die Hauptreaction geht unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung kleiner Mengen (5—10 pCt. der theoretischen) jener Säure. Die besten Ausbeuten erzielt man bei Anwendung des Hydroperoxyds und noch besser der Chromsäure als Oxydationsmittel.

2 g Hydrazinsulfat und 1.5 g Hydroxylaminhydrochlorat habe ich in heissem, mit Schwefelsäure stark angesäuertem Wasser gelöst, 100 ccm 3-procentigen Hydroperoxyds zugesetzt und destillirt, bis das Destillat aufhörte, mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag zu geben, der in Salpetersäure vollständig löslich ist. Dabei geht keine Salzsäure über. Die Oxydation selbst vollzieht sich hauptsächlich

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 20, 21; Chem. Centralblatt 1899 I, 817.

²⁾ S. Tanatar: Eine neue Bildungsweise der Stickstoffwasserstoffsäure. Diese Berichte 32, 1399 [1899].