

nach den Angaben von R. Otto (und H. Casanova, l. c.) »in dem bei 120° getrockneten Salze das Kalium bestimmt.«

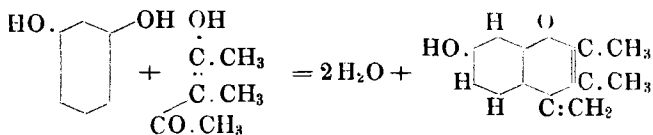
Hrn. C. Pretzell, der verschiedene der beschriebenen Versuche ausgeführt hat, sprechen wir auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aus.

38. Carl Bülow: Ueber das aus Methylacetylaceton und 1.3-Dioxybenzol entstehende Condensationsproduct.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 29. December 1902.)

In einer Reihe von Abhandlungen haben Bülow und seine Mitarbeiter gezeigt, dass 1.3-Diketone sich mit geeigneten mehrwerthigen Phenolen zu Benzopyranolderivaten condensiren lassen, deren Constitution durch Aufspaltung des Moleküls sichergestellt werden konnte. Im weiteren Verfolg dieser Arbeiten musste sich die Frage aufwerfen, ob die in der Methylengruppe alkylsubstituirtten Ketone sich auch als geeignete Ausgangsmaterialien für die Herstellung neuer Combinationsproducte jener Körperklasse würden verwerthen lassen. Ich habe solche Versuche zunächst mit dem symmetrisch gebauten Methylacetylaceton in Angriff genommen und gefunden, dass durch Zusammenschluss dieser Verbindung mit Resorcin das Anhydro-2.3.4-Trimethyl-7-oxy-[1.4 benzopyranol] im Sinne der Gleichung:



entsteht. Es unterscheidet sich von den bis jetzt bekannt gewordenen ähnlichen Verbindungen dadurch, dass das Wasserstoffatom des Kohlenstoffes (3) durch die Methylgruppe ersetzt worden ist. Auf die charakteristischen, allgemeinen Eigenschaften des ihr zu Grunde liegenden Oxybenzopyranols hat diese Substitution keinen bemerkbaren, wesentlichen Einfluss ausgeübt. Die Combination bildet leicht mit Mineralsäuren ziemlich beständige Hydrochlorate, Aurate und Platinate, die zum Theil sehr schön krystallisiren und ein durch seine relative Schwerlöslichkeit ausgezeichnetes Pikrat. Die Lösung des erstgenannten Salzes in wenig Wasser ist rein gelb, beim Verdünnen tritt unter allmählicher Orangefärbung Dissociation ein, die durch Hinzufügen einer ganz geringen Menge freier Salzsäure sofort zurückgedrängt wird. Concentrirte Schwefelsäure nimmt geringe Mengen des

Anhydro-2.3.4-trimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols] farblos auf, die Lösung fluorescirt aber lebhaft blau mit einem Stich in's violette. Versetzt man die ammoniakalische Solution der basischen Verbindung in der Kälte mit Zinkstaub, so wird sie schnell entfärbt, filtrirt man nun sofort vom Reductionsmittel ab, so färbt sich das Filtrat durch Oxydation rasch wieder gelb. Die Lösung zeigt also Kúpeneigenschaft.

Salzsaures Anhydro-2.3.4-trimethyl-7-oxy-
[1.4-benzopyranol].

10 g Resorcin werden in 10 ccm Eisessig gelöst, 10 g Methylacetylaceton und 3 Tropfen Essigsäureanhydrid hinzugefügt und in die farblose Lösung gut getrocknetes Salzsäuregas unter Kühlung in langsamem Strome eingeleitet. Dabei färbt sich die Flüssigkeit allmählich intensiv gelb. Nach ungefähr dreistündigem Einleiten scheidet sich das in der Ueberschrift genannte Salz in citronengelben Nadeln aus. Versetzt man die Mutterlauge mit etwas Aether, so schlägt sich auch das noch in Lösung befindliche Salz zum grössten Theil nieder. Man filtrirt und wäscht den gut abgesaugten Filtrerrückstand zunächst mit salzsäurehaltigem Alkohol-Aether-Gemisch, dann mit salzsäurehaltigem Aether nach und trocknet die Krystallmasse durch Liegenlassen zwischen Filtrirpapier an der Luft. Für die Analyse wird das Präparat aus einem Gemenge von acht Theilen absolutem Alkohol und einem Theil concentrirter Salzsäure umkrystallisirt, und das wieder ausgeschiedene Salz wie oben behandelt.

0.1196 g Sbst.: 0.2615 g CO₂, 0.0675 g H₂O. — 0.1924 g Sbst.: 0.4195 g CO₂, 0.1079 g H₂O. — 0.2511 g Sbst.: 0.1477 g AgCl. — 0.2190 g Sbst.: 0.1227 g AgCl. (!)

C₁₂H₁₂O₂.HCl + H₂O. Ber. C 59.4, H 6.2, Cl 14.6.
Gef. » 59.6, 59.5, » 6.3, 6.2, » 14.6, 13.85. (!)

Die mit einem (!) versehene Chlorbestimmung wurde mit einem Präparat ausgeführt, welches längere Zeit an der Luft zwischen zwei Thontellern gelegen hatte. Es geht aus ihr hervor, dass das salzsaure Salz unter diesen Umständen Salzsäure verliert.

Natriumacetat scheidet aus den Lösungen der Salze die Base in orangefarbenen Flocken ab.

Pikrinsaures Anhydro-2.3.4-trimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]. Zur Darstellung des Pikrates ist es nicht nöthig, von dem reinen salzsauren Condensationsproduct aus Methylacetylaceton und Resorcin auszugehen, sondern man kann sehr wohl die noch nicht mit Aether versetzte Mutterlauge des direct auskrystallisirten salzsauren Anhydro-2.3.4-trimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols] benutzen. Man verdünnt sie mit dem 10-fachen Volumen Alkohol und fügt einen

Ueberschuss fünfprocentiger Pikrinsäurelösung hinzu, mischt gut durch und lässt ruhig stehen. Nach einiger Zeit beginnt die Pikrinsäureverbindung, sich in glitzernden schweren Krystallen abzuschneiden, die schnell zu Boden sinken. Nach vierundzwanzigstündigem Stehenlassen filtrirt man ab, wäscht mit einhalbprocentiger alkoholischer Pikrinsäurelösung, um Dissociation zu vermeiden, nach und trocknet dann das Salz im Exsiccator über Schwefelsäure. Es ist ohne weiteres analysenrein. Will man es umlösen, so geschieht es am besten aus viel siedendem Alkohol, dem eine kleine Menge Trinitrophenol zugesetzt werden muss. Man erhält das Pikrat auf diese Weise in derben, harten, dem regulären System angehörenden Krystallen.

0.1676 g Sbst.: 0.3186 g CO₂, 0.0608 g H₂O. — 0.1716 g Sbst.: 15.9 ccm N (23.1°, 734 mm.)

C₁₈H₁₅O₉N₃. Ber. C 51.80, H 3.6, N 10.07.

Gef. » 51.85, » 4.0, » 10.07.

Platinchlorwasserstoffsäures Anhydro-2.3.4-Trimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]. Löst man das salzsaure Benzopyranolderivat in Wasser, säuert die Lösung mit concentrirter Salzsäure stark an und versetzt nun die kalte Solution mit fünfprocentiger Platinchloridlösung im Ueberschuss, so beginnt nach einigen Minuten das platinchlorwasserstoffsäure Salz sich in schönen, gut ausgebildeten, bräunlich gefärbten Krystallnadeln abzuschneiden. Es wird abgenutscht und mit wenig salzsäurehaltigem Wasser gewaschen.

0.1501 g Sbst.: 0.0370 g Pt.

(C₁₂H₁₂O₂)₂H₂PtCl₆. Ber. Pt 24.8. Gef. 24.65.

Das goldchlorwasserstoffsäure Anhydro-2.3.4-trimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] bildet sich, wenn man die ziemlich stark verdünnte und mit Chlorwasserstoffsäure versetzte Lösung des salzsauren Condensationsproductes bei einer Temperatur von 20—25° mit einem Ueberschuss von Goldchloridsolution versetzt. Es scheidet sich sofort als schwerer, hellgelber, mikrokrystallinischer Niederschlag ab, der wie oben gewaschen und dann im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wurde.

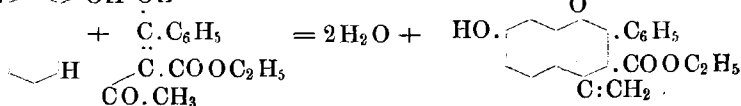
0.2098 g Sbst.: 0.0781 g Au.

C₁₂H₁₂O₂.HAuCl₄. Ber. Au 37.2. Gef. Au 37.3¹⁾.

Ich bin mit Hrn. Ivo Deiglmayr beschäftigt, die bei der Aufspaltung des Anhydro-2.3.4-trimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols] entstehenden Producte zu untersuchen und eine Reihe anderer methylen-substituirtter Acetylacetonabkömmlinge auf ihre Condensationsfähigkeit mit mehrwerthigen Phenolen zu prüfen.

¹⁾ Die gesammten Analysenzahlen verdanke ich meinem Privatassistenten Hrn. Dr. Oberheide.

Im Anschluss an vorstehende Mittheilung will ich noch ganz kurz über das aus Benzoylacettesigester und Resorcin entstehende Condensationsproduct berichten. Jenen Ester kann man auffassen als ein in der Methylengruppe acidylsubstituirtes 1.3-Diketon. Vollzöge sich sein Zusammenschluss mit dem genannten Phenol wie oben bei den alkylsubstituirten Verbindungen, so müsste nach folgender Gleichung



und unter den bei der Bildung der Benzopyranole sonst gültigen Bedingungen 1-Phenyl-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-3-carbonsäureester gebildet werden. Das ist aber nicht der Fall, sondern der Process verläuft auch so nach der von v. Pechmann und Hanke¹⁾ angegebenen Richtung, indem unter Abspaltung von Acetyl ein Cumarinderivat, und zwar das β -Phenylumbelliferon, resultirt.

Die Berechtigung zu einer Wiederholung des Versuches unter veränderten Umständen ist durch die Thatsache begründet, dass in der Doctorarbeit des Hrn. Erwin Hanke aus Stuttgart sich ein grober Rechenfehler befindet, und dass — höchst bedauerlich! — die zwei von dem genannten Herrn ausgeführten Analysen des β -Phenylumbelliferons nicht mit dem richtigen Procentgehalt des Wasserstoffs, sondern mit jenem falsch berechneten Werth übereinstimmen. Dieses wundersame Factum ist um so mehr hervorzuheben, als bereits v. Pechmann und Duisberg²⁾ die richtigen Procent-Zahlen für jene Substanz, deren Bruttoformel $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (Mol.-Gew. 238) ist, angegeben haben. Aus ihr berechnet sich $\text{H} = 4.2$ pCt., während Hr. Hanke $\text{H} = 5.55$ pCt. herausdividirt³⁾ und dem-

¹⁾ v. Pechmann und Hanke, diese Berichte 34, 354 [1901].

²⁾ v. Pechmann und Duisberg, diese Berichte 16, 2126 [1883].

³⁾ Die Gleichung $\text{H} = 5.55$ pCt. ist auf folgende Weise zu Stande gekommen:

$$\begin{array}{r} \text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3: \text{C}_{15} = 180 \\ \quad \quad \quad \text{H}_{10} = 10 \\ \quad \quad \quad \text{O}_3 = 48 \\ \hline \text{Mol.-Gew.} = 238 \end{array}$$

Anstatt mit dem Mol.-Gew. von 238 in das Hundertfache des in der Molekel enthaltenen Wasserstoffes (H_{10}):1000 zu dividiren, hat Hr. Hanke — in einer nicht gerade glücklichen Stunde — mit dem Mol.-Gew. des Kohlenstoffes: $\text{C}_{15} = 180$ die Rechnung $180:1000 = 5.55$ ausgeführt und in einer noch unglücklicheren die oben mitgetheilten Zahlen für Wasserstoff gefunden.

entsprechend bei der Verbrennung findet: 1. H = 5.72 pCt. und 2. H = 5.40 pCt.¹⁾).

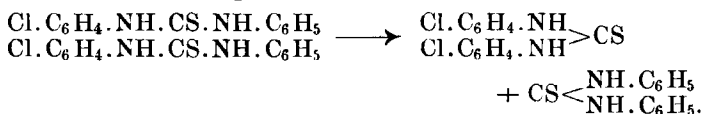
Es liegt auf der Hand, dass nach Erkenntniß dieses so überaus merkwürdigen Zufalls eine Nachuntersuchung der obigen Reaction, die in ihrem Wesen der Bildung des [Anilin-azo]-benzoyl-essigesters aus Benzoldiazoniumchlorid und Benzoylacetessigesters²⁾ entspricht, geboten erschien.

39. Carl Kjellin: Notizen über die Schmelzpunkte der unsymmetrischen Diphenylthioharnstoffe.

(Eingegangen am 2. Januar 1903.)

Durch einige Beobachtungen in der Reihe der Hydroxythioharnstoffe dazu veranlasst, habe ich untersucht, ob man nicht durch Wahl geeigneter Radicale Thioharnstoffe erhalten könnte, welche befähigt wären, in isomeren Formen aufzutreten. Solche Thioharnstoffe ausfindig zu machen, ist mir zwar nicht gelungen; ich habe aber Beobachtungen gemacht, die wohl eine kurze Mittheilung verdienen, wenn nur, um anderen Forschern, welche mit Thioharnstoffen arbeiten, eventuell Mühe zu sparen.

Ich habe die Einwirkungsproducte theils von monohalogenirtem Senföl auf Anilin und theils von Phenylsenföl auf halogenirtes Anilin studirt. Es zeigte sich nun, dass diese Körper, welche wie man erwarten konnte, sich als identisch erwiesen, durch Kochen ihrer alkoholischen Lösungen, mehr oder weniger leicht, in tiefschmelzende Producte übergehen, deren Natur leicht zu irrthümlicher Deutung Veranlassung geben könnte. Nun lag ja von vornherein der Verdacht nicht fern, dass diese Veränderung beim Kochen durch einen Radicalaustausch in folgendem Sinne verursacht wäre, z. B.:



Diese Vermuthung hat sich auch im Laufe der Untersuchung insofern bestätigt, dass sicher Diphenylthioharnstoff entsteht. Dass auch das andere Glied, die dihalogenirten Diphenylthioharnstoffe ent-

¹⁾ Erwin Hanke: Ueber die Condensation von substituirten Acetessigestern mit Phenolen. Inaugural-Dissertation S. 30. Tübingen, Verlag von Franz Pietzker. 1900.

²⁾ C. Bülow und E. Hailer, diese Berichte 35, 923 [1902].