

Meine Analyse:	Analyse von Dr. Fritz Frank:
Kautschuk 27.90 pCt.	28.57 pCt.
ZnS 41.61 »	40.07 »
HgS 24.23 »	23.70 »
S	7.33 »
Wasser } Differenz	Wasser 0.33 »
	100.00 pCt.

Diese Analysen zeigen eine für technische Zwecke genügende Uebereinstimmung. Die Differenzen erklären sich wahrscheinlich aus der ungleichartigen technischen Mischung.

Zu bemerken ist noch, dass man das Nitrosit, welches mit Aceton gelöst ist, durch absoluten Aether ausfällen kann; jedoch ist diese Fällung nicht quantitativ, und man darf aus der Menge des wiedergewonnenen Nitrosits nicht auf die ursprünglich vorhandene Kautschukmenge Rückschlüsse ziehen.

Vielleicht kann die angegebene Methode in der geschickten Hand eines technischen Analytikers zu einem wirklich brauchbaren Verfahren der Analyse von Kautschukwaren ausgearbeitet werden.

Hrn. Dr. Arthur Bibergeil danke ich herzlichst für seine geschickte Unterstützung.

### 346. Carl Bülow und Herm. Wagner: Ueber die 2-Phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-4-carbonsäure und das aus ihr entstehende $\alpha$ -Lacton.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

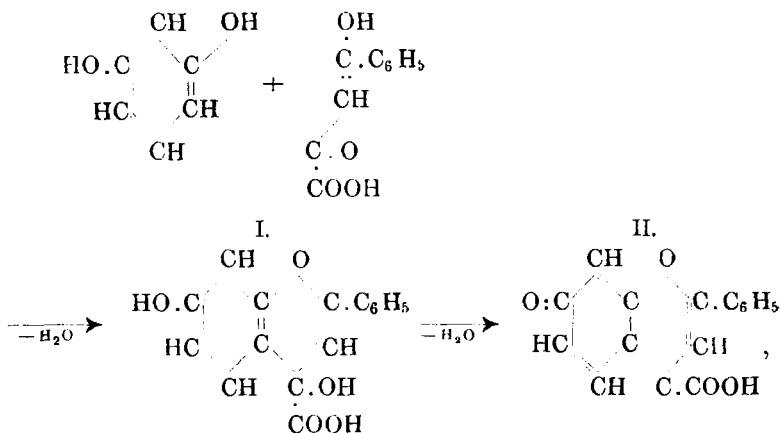
(Eingegangen am 11. Juni 1903.)

Während bei den früheren Versuchen zur Darstellung von Benzopyranolen aus geeigneten Phenolen und 1.3-Diketonen von Letzteren nur solche zur Anwendung gelangten, in denen die den Ketogruppen benachbarten, endständigen Glieder der Kette Methyl, Phenyl oder Benzyl waren, berichten wir heute über die entsprechende Condensation der 1.3-Diketo-4-carbonsäuren und ihrer Ester. Diese Untersuchung hat, wie wir vorausschicken wollen, zu einigen besonders interessanten Ergebnissen geführt, betreffend die Chinonnatur der neuen Benzopyranolcarbonsäureabkömmlinge und die Ueberführung dieser in  $\alpha$ -Lactone.

Durch die schönen Claisen'schen Arbeiten sind die Benzoylbrenztraubensäure,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH$ , und ihr Aethylester leicht zugängliche Körper geworden. Legt man sie unter dem

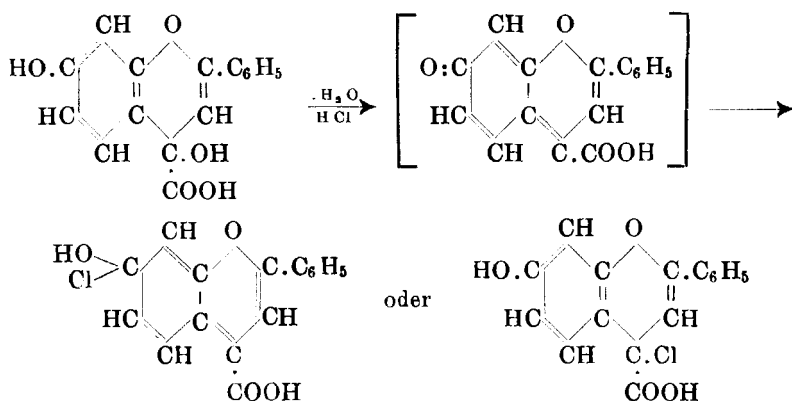
Einfluss wasserentziehender Mittel mit Resorcin zusammen, so verläuft die Reaction in ähnlicher Weise wie bei der Condensation der gewöhnlichen 1.3-Diketone. Während nun aber das Kuppelungsproduct des Esters seinem ganz allgemeinen Verhalten nach sich nicht wesentlich von den seither bekannten Benzopyranolabkömmlingen unterscheidet, weist die ihm entsprechende freie Säure eine charaktergemässe Veränderung der Eigenschaften auf.

Die Benzoylbrenztraubensäure vereinigt sich mit Resorcin nach dem Schema:



wobei besonders darauf aufmerksam zu machen ist, dass die Verbindung I in freiem Zustande existirt, während die chinoide Form II ihren Salzen zu Grunde liegt. Durch die im weiteren Verlauf der Arbeit gegebene Constitutionsbestimmung ist erwiesen, dass die Carboxylgruppe — nicht die Phenylgruppe — zum Pyranolriugsauerstoff in *p*-Stellung steht. Ihre Anwesenheit verleiht dem ganzen Molekül ausgesprochen sauren Charakter, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung leicht von Soda-, ja beim Erwärmen selbst von verdünnter, wässriger Natriumacetat-Lösung aufgenommen wird.

Dem gegenüber ist die Thatsache besonders auffallend, dass der Benzopyranolcarbonsäure — gleich wie den früher beschriebenen Oxybenzopyranolen — die Fähigkeit zukommt, mit stärkeren Säuren salzartige Verbindungen zu bilden. Diese Erscheinung im Verein mit der Beobachtung, dass alle bis jetzt untersuchten Oxybenzopyranole, deren Phenolwasserstoff durch Alkyl- oder Acyl-Reste ersetzt worden ist, keine Säureadditionsproducte mehr zu bilden im Stande sind, lassen neben der Bülow-v. Sicherer'schen noch eine andere Anschauung zu, die unter voller Berücksichtigung des Voranstehenden ihren Ausdruck in den Formelbildern:



findet.

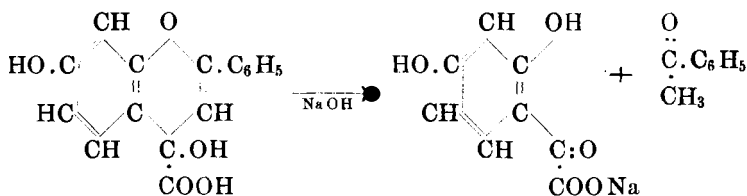
Das chemische Verhalten dieser Säureadditionsproducte ist demjenigen der bereits beschriebenen Oxybenzopyranole ähnlich: schon durch Behandlung mit Wasser spalten sie sich mehr oder weniger weitgehend hydrolytisch in ihre Componenten.

Aus dem unbeständigeren, salzsauren Salz gewinnt man leicht das pikrinsaure, welches aus einem Molekül der chinoïden Base und einem Molekül Pikrinsäure zusammengesetzt ist.

Wie aus der Benzoylbrenztraubensäure, so bildet sich eine ganz analoge Verbindung durch Combination von benzoylbrenztraubensäurem Aethyl mit Resorcin. Ihrer Esternatur gemäss, wird sie nicht, wie jene, von verdünnter Sodalösung aufgenommen. Die freie Base ist amorph.

Zur Ermittlung der Constitution der Oxybenzopyranolcarbonsäure bedienen wir uns der bereits erfolgreich angewandten Methode der Spaltung durch Alkalihydroxyd und beschriften ausserdem noch einen neuen Weg, indem wir durch Oxydation das Pyranolderivat in das entsprechende, seiner inneren Zusammensetzung nach bekannte, v. Kostanecki'sche Oxybenzopyron überführten.

Zerlegt man die Phenyl-oxy-[1.4-benzopyranol]-4-carbonsäure durch Kochen mit Natronlauge, so zerfällt sie in Acetophenon und Dioxibenzoylameisensäure:

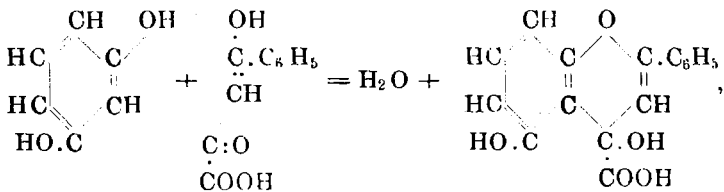


Dass man zu diesen, durch die letzten Formeln gekennzeichneten Endproducten gelangen würde, liess sich insofern wohl voraussagen, als bei den verschiedenen, seither mit Hülfe von Resorcin gewonnenen Benzopyranolen die Condensation selber noch stets in eindeutiger Weise verlaufen war: Der zu den Hydroxylgruppen in *o*- und *p*-Stellung stehende Wasserstoff des 1.3-Dioxybenzols, dessen zugehöriger Kohlenstoff (4) durch doppelte Bindung mit dem benachbarten, hydroxylhaltenden (3) vereinigt ist, war nach den bisherigen Untersuchungen der wohlcharakterisirten Spaltungsproducte noch immer in Reaction getreten. Demgemäss sollte in unserer Oxybenzopyranolcarbonsäure die phenolische Hydroxylgruppe am Kohlenstoff (7) sitzen und folglich bei der Spaltung die noch unbekannte 2.4-Dioxybenzoylameisensäure entstehen.

Diese Annahme experimentell zu beweisen, hatte einen besondern Grund.

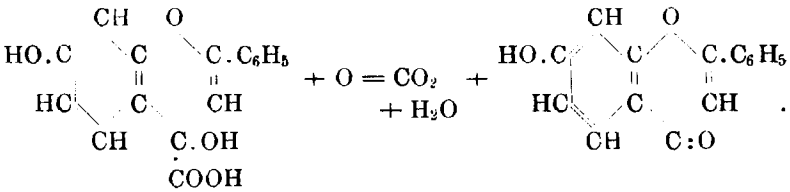
Während nämlich die seither untersuchten, sich vom Resorcin ableitenden Benzopyranole sammt und sonders ihren concentrirt-schwefelsauren Lösungen eine stark blaue bis grüne Fluorescenz verleihen, zeigen die Resorcin-Benzoylbrenztrauben-Säure- und -Säureester-Combinationen diese Erscheinung durchaus nicht.

Dieser besonderen Eigenthümlichkeit unserer neuen Präparate konnten zwei Möglichkeiten zu Grunde liegen: Entweder ist Kohlenstoffverketung zwischen der Ketocarbonsäure und dem Phenol in anderer als der bisher beobachteten Weise vor sich gegangen, d. h. nach folgender Formulirung:



oder aber es ist die Fluorescenz, ohne dass sich die relative Stellung der phenolischen Hydroxylgruppe geändert hat, durch die Anwesenheit der Carboxyl- bzw. Carbäthoxyl-Gruppe ausgelöscht worden.

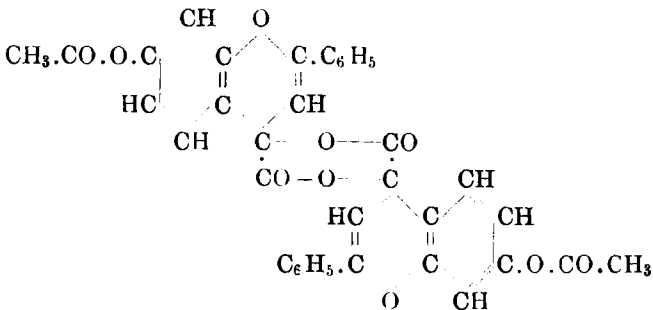
Um nun die Stellung jener OH-Gruppe am Benzolkern des Benzopyranols und damit gleichzeitig die Constitution der oben genannten Dioxybenzoylameisensäure zu bestimmen, haben wir unsere Carbonsäure einer Abbaureaction unterworfen. Behandelt man ihre eisessigsäure Lösung unter geeigneten Bedingungen mit Chromsäureanhydrid, so entsteht unter Entweichen von Kohlensäure in guter Ausbeute das entsprechende 2-Phenyl-7-oxy-1.4-benzopyron:



Die constitutionelle Zusammensetzung dieses Körpers ist aber durch die Untersuchungen v. Kostanecki's (diese Berichte 31, 703 [1898]) eindeutig bestimmt. Daraus folgt, dass die Resorcin-Benzoylbrenztraubensäure-Condensation in normaler Weise verlaufen ist, und dass dem Reactionsproduct die rationelle Bezeichnung: 2-Phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] 4-carbonsäure beigelegt werden muss. Die Ursache der mangelnden Fluorescenz ihrer concentrirten schwefelsauren Lösung ist also auf die auslöschende Wirkung der im Molekül vorhandenen Carboxylgruppe zurückzuführen.

Der neuen Carbonsäure entspricht in seiner Constitution das aus 1.3-Dioxybenzol und Benzoylbrenztraubensäureester gewonnene Kuppelungsproduct; denn lässt man auf dieses und auf jene Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in der Wärme einwirken, so ergibt sich die überraschende Thatsache, dass aus den beiden verschiedenen Präparaten ein und dasselbe, schön krystallisirende Endproduct in guter Ausbeute und reiner Form erhalten werden kann. Aus den gefundenen Analysenzahlen berechnet sich seine Bruttoformel zu  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_5$ , entsprechend einem Molekulargewicht von 308.

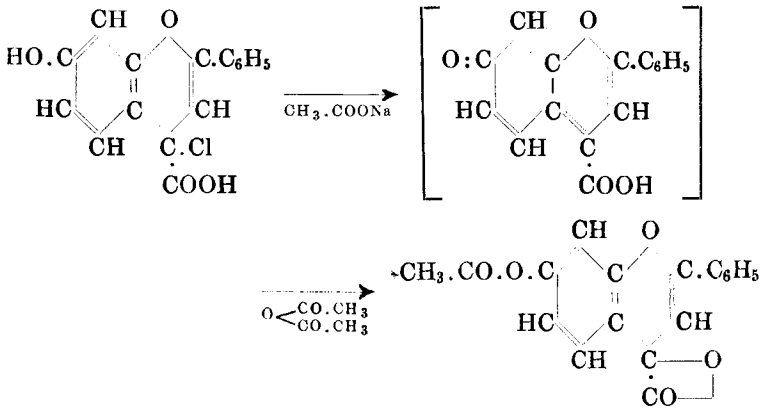
Von den beiden zu dieser Formel passenden und somit discutirbaren Möglichkeiten des Reactionsvorganges haben wir, unter Zugrundelegung der procentischen Zusammensetzung, es zunächst für nicht unwahrscheinlich gehalten, dass, nachdem die phenolische Hydroxylgruppe acetylirt worden ist, durch extramolekulare Anhydri-sirung zwischen den Glykolsäure- bzw. Glykolsäureester-Gruppen zweier Moleküle Glykolidbildung im Sinne der Formulirung erfolgt



sei. Da einem so zusammengesetzten Körper die Verbindungszahl 616 zukommt, so musste eine Molekulargewichtsbestimmung von entscheidender Bedeutung sein. Weil indessen auf Grund mehrerer Bestimmungen ziemlich genau nur die Hälfte dieser Zahl gefunden wurde, so erwies sich diese Annahme als falsch.

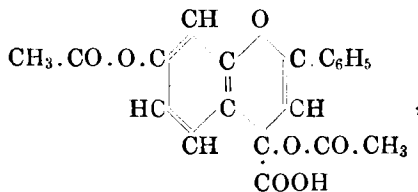
Unter Berücksichtigung des ermittelten Molekulargewichtes und der berechneten Bruttoformel kann der erwähnte chemische Vorgang nur in der Weise gedeutet werden, dass nach Acetylierung der Hydroxylgruppe 7 eine intramolekulare Wasser- bzw. Alkohol-Abspaltung unter Bildung eines  $\alpha$ -Lactonringes vor sich gegangen ist.

Die Reaction wird durch die folgende Formulierung wiedergegeben, da das Chlorwasserstoffadditionsproduct unter Ausschluss von Wasser der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat unterworfen worden war;



Ein mit Letzterem völlig übereinstimmendes Product wird erhalten durch Acetylierung der 2-Phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-4-carbonsäure mittels Essigsäureanhydrids in Pyridinlösung.

Unterwirft man dagegen den Ester, unter Ausschluss von Wärme, einer ähnlichen Behandlung, so erhält man ein Präparat von syrupösem Habitus: das normale Diacetylderivat, den 2-Phenyl-7-acetoxy-[1.4-acetobenzopyranol]-4-carbonsäureäthylester von der Zusammensetzung



dessen Neigung zur Lactonbildung indessen so gross ist, dass es durch Kochen mit Anhydrid und Natriumacetat unschwer in das obige Lacton übergeführt werden kann.

Gegen Benzoylchlorid verhalten sich die Benzopyranolcarbonsäure einerseits und ihr Ester andererseits ganz analog wie gegen Acetylierungsmittel. Unterwirft man die Erstere in Pyridinlösung der Einwirkung von Benzoylchlorid, so wird eine vorzüglich krystallisierende Substanz erhalten, welche sowohl in ihren Eigenschaften, als auch in ihrer Zusammensetzung dem acetylierten Phenyloxy-[1.4-benzopyranol]-4-lacton ähnlich ist. Aus dem zweiten aber gewinnt man wiederum ein syrupförmiges Benzoylierungsproduct, welches als das normale Dibenzoylderivat zu betrachten ist.

Wie die Benzoylbrenztraubensäure und ihr Ester sich mit Resorcin zu Benzopyranolcarbonsäurederivaten kuppeln lassen, so auch Orcin, Phloroglucin, Pyrogallol und Oxyhydrochinon. Die Präparate sind hergestellt, indessen noch keiner genaueren Untersuchung unterworfen worden.

**Combinationsproduct aus Resorcin und Benzoylbrenztraubensäure: 2-Phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-4-carbonsäure,  $C_{16}H_{12}O_5$ .**

9.9 g Resorcin und 17.3 g Benzoylbrenztraubensäure werden in 100 ccm Eissig unter Erwärmen gelöst. In diese Lösung leitet man bei einer Temperatur von 60–80° zwei Stunden lang Chlorwasserstoffgas ein und lässt dann das Reaktionsgemisch nach Zusatz von Aether einen Tag im Eisschrank stehen. Nach dieser Zeit hat sich das Salzsäureadditionsproduct in vorzüglicher Ausbeute als orangerothes, krystallinisches Pulver abgeschieden. Das Hydrochlorid ist in kaltem Wasser fast garnicht, in heissem nur wenig löslich, wird dagegen leicht von siedendem Alkohol, dem eine entsprechende Menge Natriumacetat zugesetzt worden war, mit braunrother Farbe aufgenommen. Auch in wässriger Natriumacetatlösung löst sich die Verbindung beim Erwärmen ziemlich gut auf, besser noch in Natronlauge, Soda und Ammoniak. Fügt man zur wässrigen Acetatlösung essigsaures Blei, so entsteht ein bordeauxfarbiger, mit Zinnsalz ein stumpf braunrother Niederschlag.

Um die freie Säure zu gewinnen, versetzt man die möglichst concentrirt hergestellte Lösung des salzsauren Salzes in siedendem, wässrigem Natriumacetat mit Essigsäure und lässt langsam erkalten. Dabei scheidet sich die 2-Phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-4-carbonsäure in orangefarbigem Krystallblättchen und analysenreiner Form ab.

Nach den Verbrennungszahlen kommt der Verbindung die normale, den Triphenylmethanfarbstoffen entsprechende Carbinolformel zu.

0.1288 g Sbst.: 0.3201 g CO<sub>2</sub>, 0.0508 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 67.6, H 4.2.

Gef. » 67.8, » 4.4.

Wegen der leichten Zersetzlichkeit des Hydrochlorides wurde zur Bestimmung der Zusammensetzung der Säureadditionsproducte dasjenige der Pikrinsäure verwendet, welches leicht gewonnen werden kann, wenn man eine concentrirte Lösung der salzsauren Verbindung mit der aequimolekularen Menge einer heissen concentrirt-alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt und nun das Gemisch zum Krystallisiren hinstellt. Das ausfallende Additionsproduct ist ein schön krystallinischer, orangefarbiger Körper. Seiner procentischen Zusammensetzung nach besteht es aus einem Molekül der chinoiden Anhydroverbindung der 2-Phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-4-carbonsäure und einem Molekül Pikrinsäure.

0.1337 g Sbst.: 0.2624 g CO<sub>2</sub>, 0.0342 g H<sub>2</sub>O. — 0.1402 g Sbst.: 0.2745 g CO<sub>2</sub>, 0.0368 g H<sub>2</sub>O.

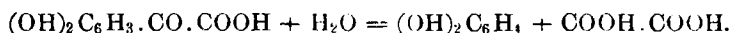
[C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>] = C<sub>22</sub>H<sub>13</sub>O<sub>11</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 53.3, H 2.6.

Gef. » 53.5, 53.4, » 2.8, 2.9.

(C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>12</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 51.4, H 2.9.)

Spaltung der 2-Phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-4-carbonsäure durch Kalilauge.

Um die Aufspaltung der Verbindung durchzuführen, wurden 5 g des rohen Condensationsproductes mit 15 g in Wasser gelösten Kalis in einem kurzhalsigen Rundkolben der Destillation unterworfen. Der Zerfall des Pyranols geht erst vor sich, wenn die Lauge durch Abdampfen ziewlich concentrirt geworden ist, dadurch gekennzeichnet, dass nun mit den Wasserdämpfen Acetophenon übergeht, welches sich im Kühler in Form öligler Tröpfchen abscheidet und leicht am Geruch und seinen sonstigen Eigenschaften (*p*-Nitrophenylhydrazon) identificirt werden kann. Dem alkalischen Rückstand entzieht man, nach Ueberführung des Aetzalkalis in primäres Kaliumcarbonat durch Ausschütteln mit Aether Resorcin, welches als Spaltungsproduct der neben Acetophenon entstandenen Dioxybenzoylameisensäure auftreten muss:



Ist die wässrige Lösung erschöpft, so übersättigt man sie mit Mineralsäure bis zur deutlich sauren Reaction und behandelt sie aufs neue zu verschiedenen Malen mit Aether. Verjagt man den Letzteren,



so hinterbleibt eine zunächst krystallisationsunfähige Masse. Behandelt man sie mit heissem Wasser, so geht ein Theil in Lösung, während der grösste Theil der schmierigen Zersetzungsproducte als in Wasser unlöslich zurückbleibt. Dampft man die filtrirte, wässrige Lösung im Vacuum ein und krystallisirt den Rückstand acht Mal aus Wasser um, so erhält man 0.3 g reine Dioxybenzoylameisensäure. Sie krystallisirt aus Wasser in undurchsichtigen, citronengelben, krystallwasserhaltigen Prismen, welche beim längeren Liegen im Exsiccator verwittern. Die Säure wurde für die Verbrennung bei 105° getrocknet; sie schmilzt bei 194°.

0.0912 g Sbst.: 0.1771 g CO<sub>2</sub>, 0.0273 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 52.7, H 3.3.

Gef. » 52.9, » 3.4.

Dass in dieser Dioxybenzoylameisensäure sich die beiden OH-Gruppen in 2- und 4-Stellung befinden, haben wir, wie in der Einleitung auseinandergesetzt worden ist, durch Ueberführung der 2-Phenyl-oxy-[1.4-benzopyranol]-4-carbonsäure in das seiner Constitution nach durchaus erforschte 2-Phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyron] erwiesen. Zu diesem Zwecke wird die Pyranolcarbonsäure in heissem Eisessig gelöst und mit einer eben genügenden Menge eisessigsaurer Chromsäureresolution versetzt, wobei die Reaction sich unter heftiger Kohlensäureentwicklung abspielt. Aus seiner Lösung kann das entstandene Benzopyron durch Wasserzusatz in krystallinischem Zustande und in einer Ausbente von ca. 50 pCt. abgeschieden werden. Krystallisirt man es aus verdünntem Alkohol um, so gewinnt man das 2-Phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyron] in Form glänzender, weisser, bei 240° schmelzender Nadeln, deren farblose Lösung in concentrirter Schwefelsäure starke, blaue Fluorescenz zeigt.

Zur weiteren Identificirung wurde das Präparat in das bereits ebenfalls von v. Kostanecki hergestellte Monoacetylderivat vom Schmp. 129—130° übergeführt, sodass damit jeglicher Zweifel an der völligen Uebereinstimmung der beiden auf ganz verschiedenen Wegen gewonnenen Producte fällt.

#### Acetylringsproduct:

#### 2-Phenyl-7-acetoxy-[1.4-benzopyranol]-4-carbonsäure- $\alpha$ -Lacton.

Die Acetylrung der 2-Phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-4-carbonsäure wurde nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführt. Beide ergaben ein und dasselbe Präparat.

a) 2 g des direct gewonnenen Hydrochlorids wurden mit einer Lösung von 3 g entwässertem Natriumacetat, 10 g Essigsäureanhydrid und 10 g Eisessig 15 Minuten lang gekocht. Das Farbstoffsalz löst

sich zunächst mit brauner Farbe auf, die nach kurzem Kochen und unter Abscheidung von Chlornatrium in Gelb umschlägt. Nach einer Viertelstunde ist die Reaction beendet, worauf man noch 10 ccm Eisessig hinzugiebt und dann die Lösung zum Krystallisiren hinstellt. Zur vollständigen Ausfällung wird später noch etwas Wasser hinzugegeben, und das abgeschiedene Rohproduct aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt. Man erhält das  $\alpha$ -Lacton auf diese Weise in glänzenden, citronengelben, blättrigen Krystallen vom Schmp. 157.5—158°.

b) Ganz dasselbe Acetylringsproduct wird gewonnen, wenn man auf die in Pyridin gelöste 2-Phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-4-carbonsäure in der Kälte Essigsäureanhydrid einwirken lässt und das Reactionsgemisch nach einigem Stehenlassen in Wasser gießt. Nach einmaligem Umkrystallisiren besitzt das Präparat den oben angegebenen Schmelzpunkt.

0.1115 g Subst.: 0.2867 g CO<sub>2</sub>, 0.0410 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 70.1, H 3.9.

Gef. » 70.1, » 4.1.

Der Bruttoformel C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> entspricht das Molekulargewicht 308. Eine diesbezügliche Bestimmung, nach dem Eykmann'schen Verfahren ausgeführt, lieferte die Zahl 295.

### 2-Phenyl-7-benzoyloxy-[1.4-benzopyranol]-4-carbonsäure-lacton.

Mittels der Pyridinmethode wurde ein dem oben beschriebenen Acetylringsproducte vollkommen analoges Benzoyl- $\alpha$ -lacton vorstehender Zusammensetzung erhalten, indem unter Kühlung zu der in Pyridin gelösten Benzopyranolcarbonsäure Benzoylchlorid hinzugegeben wurde. Das durch Wasser ausgeschiedene Rohproduct wird aus Alkohol umkrystallisirt und schmilzt nun unter Zersetzung bei 192°. In seinem ganzen Verhalten und in seinem Aussehen ist es dem Acetyl- $\alpha$ -lacton täuschend ähnlich.

Eine von Hrn. Dr. Feuchter ausgeführte Verbrennung ergab die folgenden Zahlen:

0.1414 g Subst.: 0.3856 g CO<sub>2</sub>, 0.0502 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 74.6, H 3.8.

Gef. » 74.4, » 4.0.

C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 71.1, H 4.1.

Condensationsproduct aus Resorcin und Benzoylbrenztraubensäureester: 2-Phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-4-carbonsäureäthylester.

9.9 g Resorcin und 19.8 g Benzoylbrenztraubensäureester wurden in 35 ccm Eisessig gelöst und in diese Lösung in der Kälte zwei

Stunden lang sorgfältig getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet. Fügt man etwas Aether hinzu und lässt das Ganze einen Tag lang in der Kälte stehen, so hat sich der salzsaure Benzopyranolcarbonsäureester in krystallinischer Form abgeschieden. Das mit Aether gewaschene und an der Luft getrocknete Product bildet ein krystallinisches Pulver, welches im durchfallenden Licht orangeroth ist und im reflectirten bronzefarbig glänzt. In Alkohol löst sich die Verbindung nach Zusatz von etwas Natriumacetat beim Erwärmen sehr leicht mit bordeauxrother Farbe auf. Sie ist ferner wegen ihrer freien Hydroxylgruppe mit gleicher Farbe leicht löslich in Natronlauge und in Ammoniakflüssigkeit, unlöslich dagegen in Soda und Natriumacetatlösung.

Im Gegensatz zu der freien 2-Phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-4-carbonsäure ist der Ester eine amorphe Verbindung. Zu seiner Darstellung wird das krystallinische Hydrochlorid unter Zusatz einer entsprechenden Menge Natriumacetat in Alkohol gelöst, und aus dieser Lösung der Ester durch Wasser ausgefällt. Er ist nach längerem Trocknen im Wasserstoffstrom bei 40° ein braunviolettes Pulver, dessen durch die Analyse gefundene procentische Zahlen in der Mitte zwischen der Carbinol- und der chinoiden Form liegen.

0.1068 g Sbst.: 0.2815 g CO<sub>2</sub>, 0.0484 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 69.2, H 5.1.

Gef. » 71.9, » 5.1.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 73.5, H 4.7.

Da das Umkrystallisiren des Hydrochlorids sich nicht gut durchführen liess, so haben wir auch in diesem Falle zur Erforschung der Säureadditionsproducte das der Pikrinsäure verwendet. Es wird gewonnen, wenn man die concentrirt-alkoholische Lösung des Hydrochlorids mit einer entsprechenden Menge heisser Pikrinsäurelösung versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Pikrat in glänzenden, dunkelrothen Kryställchen aus. Sie bestehen aus einem Molekül der chinoiden Anhydroverbindung mit einem Molekül Pikrinsäure.

0.1551 g Sbst.: 0.3129 g CO<sub>2</sub>, 0.0463 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>O<sub>11</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 55.06, H 3.25.

Gef. » 55.03, » 3.34.

#### Acylirungsproducte des 2-Phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-4-carbonsäureesters.

Im Gegensatz zu der dem Ester entsprechenden Säure, welche sowohl durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in Pyridinlösung, als auch durch ein Acetanhydrid-Natriumacetat-Gemisch dasselbe End-

product liefert, giebt dieser, je nachdem man die eine oder die andere Acetylierungsmethode anwendet, zwei vollkommen von einander verschiedene Verbindungen.

Kocht man eine Mischung von 2 g des salzsauren Salzes, 3 g Natriumacetat und 10 g Eisessig fünfzehn Minuten lang unter Rückfluss, so erhält man nach geeigneter Behandlung und Reinigung ein schön krystallisirendes Product vom Schmp. 157.5—158°. Es erwies sich auch sonst als in jeder Beziehung identisch mit dem aus der Benzopyranolcarbonsäure gewonnenen 2-Phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-4-carbonsäure- $\alpha$ -Lacton.

0.1302 g Sbst.: 0.3355 g CO<sub>2</sub>, 0.0488 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 70.1, H 3.9.  
Gef. » 70.3, » 4.2.

Das normale Diacetylierungsproduct wird erhalten, wenn man den Ester in Pyridin im Verhältniss von 3.5 zu 25.0 löst und in der Kälte 12 g Essigsäureanhydrid in kleinen Portionen hinzufügt. Nach kurzer Zeit wird die Lösung in Wasser gegossen. Rührt man tüchtig um, so setzt sich an den Gefässwandungen ein gelblicher, zäh-ölicher Körper ab, der durch Abgiessen der Mutterlauge von ihr getrennt und zunächst noch mehrere Male mit Wasser gewaschen wird. Dann nimmt man ihn in Aether auf, wäscht die ätherische Lösung ebenfalls noch mehrere Male mit reinem Wasser, trocknet sie zunächst über Chlorcalcium, lässt den grössten Theil des Lösungsmittels an der Luft und endlich den Rest im Vacuumexsiccator verdampfen. Es hinterbleibt ein gelblicher Syrup, aus welchem sich nach mehrtägigem Stehenlassen gelbliche Nadeln als Nebenproduct abscheiden. Zur Trennung beider nimmt man den Syrup mit Aether auf, filtrirt, verdampft, lässt den Rückstand wiederum tagelang stehen und wiederholt diese Operation zur Trennung der gelben Kryställchen vom Syrup so oft, bis die Ersteren so gut wie ganz verschwunden sind, was nach 5—6-maligem Umlösen erreicht ist. Die Menge der krystallinischen Verbindung ist im Verhältniss zur Menge des Syrups gering. Krystallisirt man jene aus Alkohol oder Eisessig um, so resultiren Krystalle vom Schmp. 157.5—158°. Sie sind also identisch mit dem oben beschriebenen  $\alpha$ -Lacton. Der nach dieser Methode gereinigte Syrup ist den Analysenergebnissen zufolge der sowohl in der phenolischen, als auch in der carbinolischen OH-Gruppe acetylrte 2-Phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-4-carbonsäure-ester und demgemäss zu bezeichnen als 2-Phenyl-7-acetoxy-[1.4-acetbenzopyranol]-4-carbonsäureäthylester.

0.1419 g Sbst.: 0.3531 g CO<sub>2</sub>, 0.0666 g H<sub>2</sub>O. — 0.1323 g Sbst.: 0.3296 g CO<sub>2</sub>, 0.0630 g H<sub>2</sub>O.

$C_{22}H_{20}O_7$ . Ber. C 66.7, H 5.0.  
Gef. » 67.88, 67.96, » 5.25, 5.32.

Der etwas zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt der Substanz dürfte darauf zurückzuführen sein, dass das syrupförmige Diacetylirungsproduct nicht völlig frei von dem  $\alpha$ -Lacton war.

Gegen Benzoylchlorid ist das Verhalten des in Pyridin gelösten Esters ein ganz analoges wie gegen Essigsäureanhydrid. Die Reaction verläuft in gleicher Weise, und die Isolirung des ebenfalls syrupösen Dibenzoylirungsproductes wird ebenso ausgeführt, wie dies soeben für den Diacetyl ester eingehend beschrieben worden ist.

Eine von Hrn. Dr. Feuchter ausgeführte Verbrennung des zähen, schwach röthlich gefärbten 2-Phenyl-7-benzoyloxy-[1.4-benzoylbenzopyranol]-4-carbonsäureäthylesters ergab die folgenden, annähernd stimmenden Zahlen:

0.1755 g Stbst.: 0.4654 g  $CO_2$ , 0.0770 g  $H_2O$ .

$C_{30}H_{20}O_7$ . Ber. C 73.2, H 4.1.  
Gef. » 72.3, » 4.9.

### 347. Giacomo Ciamician und P. Silber: Berichtigung.

Hr. M. M. Richter macht uns freundlichst darauf aufmerksam, dass wir leider in unserer letzten Mittheilung über chemische Lichtwirkungen (diese Berichte 36, 1577 [1903]) übersehen haben, dass das von uns erhaltene Triphenylglykol,  $(C_6H_5)_2C(OH).CH(OH).C_6H_5$ , bereits beschrieben worden ist. Der Körper wurde von A. Gardeur (Centralblatt 1897, II 662) dargestellt, welcher für denselben den Schmp.  $164^0$  angiebt; wir fanden  $168^0$ . Der genannte Forscher theilt ferner mit, dass sich die Verbindung beim längeren Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt, was wir bei unserem Präparate nicht beobachtet hatten. Es ist indessen wohl möglich, dass wir das Erhitzen nicht lange genug haben andauern lassen; die Identität der beiden Körper ist deshalb sehr wahrscheinlich. Wir werden bei Gelegenheit darauf wieder zurückkommen.

Bologna, 29. Mai 1903.