

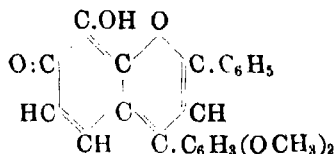
601. Carl Bülow und Gustav Riess: Chinoide Benzopyranolabkömmlinge aus 3.5-Dimethoxybenzoylacetophenon. II.

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

(Eingegangen am 15. October 1903.)

Vor kurzem<sup>1)</sup> sind Reihen verschiedener Benzopyranolsalze dargestellt worden, in denen die zu Grunde liegende Base chinoïden Charakter besitzt. Indessen war bis jetzt noch kein Beispiel aufgefunden, durch welches der directe Beweis geliefert worden wäre, dass die freien, nicht mit Säure verbundenen 7-Oxybenzopyranolabkömmlinge in Chinonform existiren; denn die in Betracht kommenden Verbindungen ergaben Analysenergebnisse, wonach sie entweder als Chinone + Wasser oder aber auch als phenolische Carbinole gedeutet werden konnten.

In dem neuen, von uns dargestellten Pyrogallol-3.5-Dimethoxybenzoylacetophenon-Condensationsproduct haben wir nun einen krystallinischen Körper aufgefunden, dem seiner sichergestellten, procentischen Zusammensetzung wegen nur die Formel



zuertheilt werden kann. Demgemäss besteht auch das Pikrat aus einem Molekül dieser chinoïden Base und einem Molekül Pikrinsäure, und das Chlorid, welches ein Molekül Wasser mehr hat als Säure und Base zusammengenommen, muss Letzteres, im Einklang mit jenem Befunde, als Krystallwasser enthalten.

## II. Condensation mit Pyrogallol.

Hydrochlorid des 4.7-Anhydro-2-phenyl-4-(3'.5'.dimethoxy)-phenyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranols].

14.2 g Dimethoxybenzoylacetophenon und 6.3 g Pyrogallol werden in 40.0 g Eisessig gelöst und in die Lösung 5 Stunden lang getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet. Dabei färbt sich die Lösung dunkelroth, und erst nach längerem Stehen scheiden sich braune Krystalle ab, die sich stark vermehren, wenn man zur Reaktionsflüssigkeit das gleiche Volumen Aether hinzufügt, durchrührt und das Gemisch wohl-

<sup>1)</sup> Bülow und Wagner, diese Berichte 36, 1941 [1903]; Bülow und Riess, diese Berichte 36, 2292 [1903].

verschlossen einen Tag lang in der Kälte stehen lässt. Dann saugt man das Salz ab, wäscht es mit salzsäurehaltigem Alkohol und zum Schluss mit Aether nach. Die Ausbeute beträgt 75 pCt. der Theorie.

Krystallisirt man das Chlorid aus verdünntem, angesalzsäuertem Alkohol um, so scheidet sich das chlorwasserstoffsäure Pyranol in glänzenden, rothbraunen Nadelchen aus. Beim längeren Liegenlassen an der Luft verliert es einen Theil der Säure, weswegen wiederum eine Krystallwasserbestimmung nicht durchführbar ist. In Alkohol und Eisessig ist es weit schwerer löslich als das entsprechende Resorcin-Condensationsproduct. Versetzt man die rothbraune, alkoholische Lösung mit Natriumacetat, so wird die Farbe tiefblau; verdünnt man mit Wasser, so scheidet sich die Base in Flocken aus, Bisulfitzusatz entfärbt die Solution augenblicklich. In Pyridin löst sich das Salz der basischen Eigenschaften des Lösungsmittels wegen sofort mit blauer Farbe auf, in concentrirter Schwefelsäure mit rothbrauner. Diese Lösung fluorescirt nicht.

0.1152 g Sbst.: 0.2726 g CO<sub>2</sub>, 0.0486 g H<sub>2</sub>O. — 0.1654 g Sbst.: 0.0562 g AgCl.

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>.HCl.H<sub>2</sub>O. Ber. C 64.41, H 4.66, Cl 8.28.  
Gef. » 64.54, » 4.68, » 8.34.

#### 4.7 - Anhydro-2-phenyl-4-(3'.5'-dimethoxy)phenyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranol].

1 g des vorstehend beschriebenen salzsauren Salzes und 1 g Natriumacetat werden in 200 ccm siedenden Alkohols (96 pCt.) gelöst, dann giebt man eine geringe Menge kochenden Wassers hinzu und filtrirt. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich glänzende, blauschwarze Nadelchen aus, welche abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen werden. Das im Vacuumexsiccator gut getrocknete Präparat ist analysenrein. Es löst sich ziemlich schwer in Alkohol, leicht und mit tiefblauer Farbe in Benzol und Chloroform, garnicht in Ligroin, sowie Wasser und verdünnter Natronlauge. Der Schmelzpunkt der Base liegt zwischen 225° und 230°.

0.1472 g Sbst.: 0.3984 g CO<sub>2</sub>, 0.0670 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 73.80, H 4.82.  
Gef. » 73.82, » 5.05.

Um das reine pikrinsaure Salz zu erhalten, versetzt man die heisse Lösung von 1 g des Hydrochlorids in 300 ccm Alkohol (96 pCt.) mit 20 ccm Pikrinsäuresolution (1:15) und lässt langsam erkalten. Nach 24-stündigem Stehenlassen hat sich das Pikrat in kleinen, zu Gruppen vereinigten Nadelchen abgeschieden, die mit pikrinsäurehaltigem Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuumexsiccator

über Schwefelsäure getrocknet werden. Es löst sich ziemlich schwer in Alkohol und Eisessig, dissociirt mit Wasser zusammengebracht, ist unlöslich in Aether und schmilzt unter Zersetzung bei 215—218°.

0.1140 g Sbst.: 0.2428 g CO<sub>2</sub>, 0.0376 g H<sub>2</sub>O. — 0.1116 g Sbst.: 0.2368 g CO<sub>2</sub>, 0.0400 g H<sub>2</sub>O. — 0.1454 g Sbst.: 8.6 ccm N (13°, 735 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 57.71, H 3.5, N 6.96.  
Gef. » 58.00, 57.87, » 3.6, 3.9, » 6.77.

### III. Condensation mit Phloroglucin.

Aus 9.9 g 3.5-Dimethoxybenzoylacetophenon und 5.7 g reinem Phloroglucin, gelöst in 50 ccm Eisessig, erhält man nach bekannter Methode das salzsaure Condensationsproduct als orangefarbenen Krystallbrei. Das abgesaugte Salz wird wie gewöhnlich mit Alkohol und Aether ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 75 pCt. der Theorie. Es wird von concentrirter Schwefelsäure mit rothgelber, von verdünnten Alkalien mit braunrother Farbe aufgenommen und löst sich ausserdem noch in Alkohol und Eisessig, weniger gut in Chloroform und Aceton, fast nicht in Aether, Benzol und Ligroin. Zur Analyse wurde es aus salzsäurehaltigem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in glänzenden, ziegelrothen Nadelchen erhalten, welche sich bei etwa 205° zersetzen.

0.1428 g Sbst.: 0.3252 g CO<sub>2</sub>, 0.0708 g H<sub>2</sub>O. — 0.1622 g Sbst.: 0.0508 g AgCl.

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>.HCl.2H<sub>2</sub>O. Ber. C 61.80, H 5.14, N 7.95.  
Gef. » 62.10, » 5.5, » 7.74.

Die dem salzsauren Salz zu Grunde liegende Base, das

#### 2-Phenyl-4-(3'.5'-dimethoxy)phenyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranol],

wird gewonnen, indem man jenes unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in Alkohol löst, die siedend heisse Lösung mit überschüssigem Natriumacetat versetzt, filtrirt und langsam erkalten lässt. Dabei krystallisirt die Base in zu Gruppen vereinigten, braunrothen, derben Nadelchen aus. Sie schmilzt bei 215—220°, ist ziemlich leicht in verdünnten Alkalien, in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, schwer in Aether löslich und wird von Ligroin fast garnicht aufgenommen.

0.1292 g Sbst.: 0.3346 g CO<sub>2</sub>, 0.0612 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>.H<sub>2</sub>O. Ber. C 70.40, H 5.10.  
Gef. » 70.64, » 5.26.

Zur Darstellung des pikrinsauren Anhydrobenzopyranols löst man 1 g des Hydrochlorates in einer Mischung von 140 ccm

Alkohol (96 pCt.), 10 ccm Wasser und einigen Tropfen concentrirter Salzsäure und giebt zur filtrirten, siedendheissen Lösung 20 ccm Pikrinsäuresolution (1:15). Das Pikrat scheidet sich in zinnoberrothen Nadelchen oder als krystallinisches Pulver aus. Man saugt ab, wäscht es mit Aether, dem eine geringe Menge Pikrinsäure zugesetzt worden ist, aus und trocknet es im evacuirten Exsiccator. Für die Analyse wurde es noch einmal aus pikrinsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt. Das Pikrat ist in Alkohol, Chloroform und Aceton verhältnissmässig leicht, schwerer in Benzol löslich; Aether nimmt es nur in ganz geringer Menge, Ligroin überhaupt nicht auf.

Es schmilzt bei 205° unter Zersetzung.

0.1454 g Sbst.: 8.5 ccm N (14°, 738 mm).

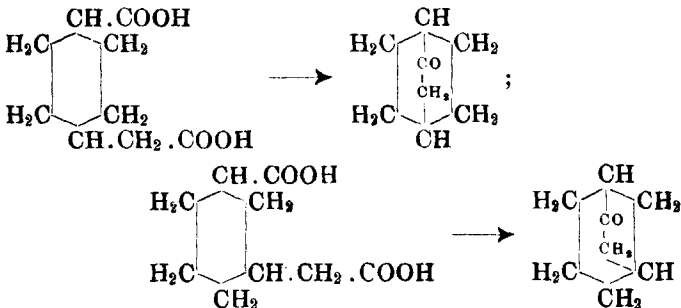
$C_{23}H_{18}O_5 \cdot C_6H_7(NO_2)_3 \cdot OH$ . Ber. N 6.96. Gef. N 6.67.

602. Gust. Komppa und T. Hirn:  
Synthese einer bicyclischen Ringverbindung.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 13. October 1903; mitg. in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

Das grosse Interesse, welches die ringförmigen Verbindungen mit Brückenbindung in mehr als einer Hinsicht beanspruchen — und nicht zum wenigsten durch ihre Beziehungen zur Campher- und Terpen-Gruppe — hat dem Einen von uns schon vor mehreren Jahren Veranlassung gegeben, Versuche anzustellen, diese durch möglichst einfache und durchsichtige Reactionen zu synthetisiren. Zu diesem Zwecke liess er einige seiner Mitarbeiter Homoisophtalsäure und Homoterephtalsäure zu hydriren versuchen: diese Hexabydrosäuren sollten dann beim Destilliren mit Kalk bicyclische Ketone geben:



Erst vor kurzem ist uns aber die Hexahydriren der genannten Homoisophtalsäure gelungen, und die erhaltene Säure gab wirklich bei