

275. Carl Bülow und Ivo Deiglmayr:

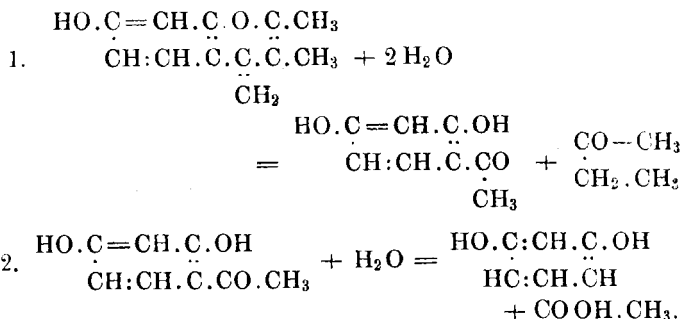
Beitrag zur Kenntniss 3-alkylsubstituierter Benzopyranole.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 12. April 1904.)

Zu Anfang vorigen Jahres hat Bülow über das aus Methylacetylaceton und 1.3-Dioxybenzol entstehende Condensationsproduct berichtet¹⁾, welches sich von den vorher bekannt gewordenen ähnlichen Verbindungen, den 2.4-substituirten Benzopyranolderivaten, dadurch unterscheidet, dass in ihm auch noch der Wasserstoff des Ringkohlenstoffatoms 3 durch die Methylgruppe ersetzt worden ist. Seiner wahrscheinlichen Zusammensetzung entsprechend wurde diesem ersten Repräsentanten einer neuen Reihe von Körpern die Bezeichnung 2.3-Dimethyl-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] beigelegt. Ausser seinem Pikrinsäure-Abkömmling konnten noch verschiedene mineral-saure Sauerstoffsalze dargestellt werden.

Zur weiteren Charakterisirung der Kuppelung wurden die freie Base und ihr Acetylringsproduct gewonnen, und endlich deren Constitution durch Aufspaltung mittels Aetzkalis festgestellt. Dabei erhielten wir Methyläthylketon, Resacetophenon, Resorcin und Essigsäure. Die Zersetzung ist demnach verlaufen im Sinne der Gleichungen:



Um die Verallgemeinerung der Reaction der Condensirbarkeit des methylsubstituirten Acetylacetons mit geeigneten Phenolen zu beweisen, haben wir es weiterhin mit Orcin, *o*-Oxyhydrochinon, Pyrogallol und Phloroglucin zusammengelegt und charakteristische Derivate der neuen Kuppelungsproducte hergestellt.

¹⁾ Bülow, diese Berichte 36, 190 [1903].

Experimenteller Theil.

2.3-Dimethyl-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol].

1.5 g des chlorwasserstoffsäuren Benzopyranols wurden in 300 ccm einer einprocentigen Salzsäure gelöst und nun bei einer Temperatur von 65—70° mit überschüssiger, heisser, verdünnter Natriumacetatlösung versetzt. Nach dem Erkalten filtrirt man den hier und da glitzernden, rothen Niederschlag ab, wäscht ihn mit reinem Wasser völlig aus und krystallisirt ihn aus schwach verdünntem Alkohol zwei Mal um. Nur, wenn man gerade die richtige Concentration trifft und ganz langsam erkalten lässt, erhält man die Base als mikrokrystallinisches, ziegelrothes Pulver, sonst in amorphen Flocken. Für die Analyse wurde sie im Toluolbade bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

2.3-Dimethyl-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] löst sich leicht in Aethyl- und Methyl-Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, schwerer in Benzol, sehr schwer in Aether und nicht in Ligroin. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe aufgenommen; in starker Verdünnung zeigt die Lösung blaviolette Fluorescenz. Die schwach ätzalkalische Solution ist orangegeb.

0.1507 g Sbst.: 0.4223 g CO₂, 0.0865 g H₂O. — 0.1483 g Sbst.: 0.4160 g CO₂, 0.0854 g H₂O.

C₁₂H₁₂O₂. Ber. C 76.59, H 6.38.

Gef. » 76.43, 76.50, » 6.37, 6.39¹⁾.

2.3-Dimethyl-4-anhydromethyl-7-acetoxy-[1.4-benzopyranol].

2 g salzsauren Salzes, 6 g Essigsäureanhydrid und 3 g geschmolzenes und entwässertes Natriumacetat werden in 70 ccm Eisessig so lange vorsichtig unter langsamer Erhöhung der Temperatur erwärmt, bis gerade eben Farbumschlag der gelben Lösung in grün erfolgt ist. (Lässt man längere Zeit kochen, so bekommt man unentwirrbare, harzige Schmierer!) Dann kühlt man sie in Eiswasser ab, fügt tropfenweise so viel Wasser hinzu, bis weiterer Zusatz Trübung hervorrufen würde, erwärmt wieder, filtrirt und lässt nun das Filtrat in der Kälte längere Zeit stehen. Man nimmt die abgeschiedene, isolirte, amorphe, moosgrüne Masse in Eisessig auf, fällt durch Wasserzusatz zum grössten Theil wieder aus und wiederholt diese Operation noch zwei Mal. Das abgenutzte, nicht krystallinische, schwach gelblich-

¹⁾ Die sämmtlichen, in dieser Arbeit von Hrn. Ivo Deiglmayr ausgeführten Analysen wurden mit Hülfe des von ihm construirten und beschriebenen Apparates (Diese Berichte 35, 1978 [1902]) auf automatischem Wege gemacht.

grün gefärbte Präparat wird gut ausgewaschen und zunächst im Exsiccator über Schwefelsäure, dann, fein verrieben, im Wasserstoffstrom bei 60° getrocknet.

2.3-Dimethyl-4-anhydromethyl-7-acetoxy-[1.4-benzopyranol] ist in den meisten gebräuchlichen organischen Solventien löslich.

0.1235 g Sbst.: 0.3297 g CO₂, 0.0758 g H₂O. — 0.1481 g Sbst.: 0.3362 g CO₂, 0.0835 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₃. Ber. C 73.04, H 6.09.
Gef. » 72.81, 72.96, » 6.35, 6.26.

Aufspaltung des 2.3-Dimethyl-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols] durch Alkalilauge.

12 g des salzsauren 2.3-Dimethyl-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols] werden in 180 ccm Wasser aufgeschlämmt und 150 g einer zwanzigprocentigen Kalilauge hinzugegeben. Die Mischung wird in einem 1 L fassenden Rundkolben vorgenommen, da sie bei der nun folgenden Destillation (unter stetem Ersatz des verdampfenden Wassers) zu starkem Schäumen neigt.

Man destillirt so lange, bis das Destillat geruch- und geschmacklos übergeht, was nach etwa drei Stunden der Fall ist. Es stellt eine nicht gefärbte, ätherisch riechende Flüssigkeit dar, die zunächst der fractionirten Destillation unterworfen wurde. Das zwischen 77—98° Uebergehende (2.3 ccm) wurde gesondert aufgefangen. Aus ihm kann man das bei 81° siedende Methyl-äthyl-keton herausholen. Zu seiner Identificirung und Charakterisirung wurde es nach bekannter Methode in essigsaurer Lösung in sein *p*-Nitrophenylhydrazon: NO₂.C₆H₄.NH.N:C[CH₃].CH₂.CH₃, übergeführt.

Das aus verdünntem Alkohol zwei Mal umkrystallisirte Präparat bildet glitzernde, goldgelbe Nadeln, die bei 119.5—120° schmelzen. Es löst sich kaum in Wasser, mehr oder weniger gut in Aceton, Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, Ligroin und Methylalkohol.

0.0689 g Sbst.: 0.1473 g CO₂, 0.0389 g H₂O.

C₁₀H₁₃O₂N₃. Ber. C 57.97, H 6.28.
Gef. » 58.32, » 6.27.

Zum directen Vergleiche wurde aus reinem Kahlbaum'schen Methyläthylketon die nämliche Verbindung nach demselben Verfahren hergestellt. Sie stimmt mit der obigen völlig überein, nur fanden wir ihren Schmelzpunkt um eine Kleinigkeit höher, nämlich 120—120.5°.

0.1368 g Sbst.: 0.2913 g CO₂, 0.0791 g H₂O.

C₁₀H₁₃O₂N₃. Ber. C 57.97, H 6.28.
Gef. » 58.07, » 6.42.

Der im Rundkolben verbleibende alkalische Rückstand wurde mit soviel verdünnter Schwefelsäure versetzt, dass noch ein kleiner Theil des Alkalis unabgesättigt blieb. Es wurde durch längeres Einleiten von Kohlensäure in die Flüssigkeit völlig abgestumpft und in Bicarbonat umgewandelt. Die dadurch in Freiheit gesetzten phenolischen Spaltungsproducte extrahirte man durch sechsmaliges Ausschütteln mit Aether, filtrirte die ätherische Lösung, trocknete sie und verdampfte das Lösungsmittel. Der Rückstand erstarrt beim Stehenlassen in der Kälte vollständig innerhalb 24 Stunden.

Um geringe Mengen anhaftender Feuchtigkeit aus ihm zu entfernen, streicht man ihn auf porösen Thon und behandelt den trocknen Rest mehrmals mit geringen Mengen eiskalten Wassers, bis von ihm fast nichts mehr gelöst wird. Das nicht Gelöste wird dann aus siedendem, schwach salzsäurehaltigem Wasser unter Zusatz von wenig Thierkohle vier Mal umkrystallisirt. Man erhält auf diese Art glänzend weisse, lange Nadeln, die, im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, bei 142—143° schmelzen. Ihre verdünnte wässrige Lösung giebt, mit einem Tropfen Eisenchlorid versetzt, die charakteristische weinrothe Färbung des von Nencki-Sieber¹⁾ beschriebenen Resacetophenons, mit dem unser Spaltungsproduct auch sonst völlig übereinstimmt.

0.1380 g Sbst.: 0.3185 g CO₂, 0.0655 g H₂O.

C₈H₈O₃. Ber. C 63.2, H 5.3.

Gef. » 62.9, » 5.3.

In den wässrigen Auszügen befindet sich Resorcin. Es wurde nicht als solches isolirt, sondern in saurer Lösung nach bekannter Methode in Dinitrosoresorcin übergeführt. Zu bemerken ist, dass sich Letzteres durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt, und dass sein Verpuffungspunkt nicht, wie Alb. Fritz²⁾ angiebt, bei 115°, sondern zwischen 163° und 166° liegt. Zum Vergleich aus reinstem, krystallisirtem Resorcin hergestelltes Dinitrosoresorcin zeigte dieselben Eigenschaften: es fing an, sich bei etwa 140° zu bräunen, war wie jenes bei etwa 158° vollkommen dunkel und verpuffte lebhaft bei 164—166°. Es krystallisirt mit ½ Molekül Wasser.

Die mit Aether extrahirte, ursprünglich alkalische Lösung, welche nun neben schwefelsaurem und doppelkohlensaurem Kalium auch noch die durch Zusetzung freigewordene Essigsäure als Salz enthält, wurde zur Trockne gedampft, feinst verrieben und mit siedendem absolutem Alkohol extrahirt. Man filtrirt, verdampft den Alkohol und prüft den

¹⁾ Nencki-Sieber, Journ. für prakt. Chem. [2] 23, 147.

²⁾ Fritz, diese Berichte 8, 632 [1875].

verbleibenden kleinen Rest auf Essigsäure. Ihr Vorhandensein konnte mit Hilfe der Kakodylreaction zweifelsfrei erwiesen werden.

Salzsaures 2.3.5-Trimethyl-4-anhydromethyl-7-oxy-
[1.4-benzopyranol].

10 g Methylacetylaceton und 10 g Kahlbaum'sches Orcin werden in 10 ccm Eisessig unter Erwärmung gelöst; in diese Lösung leitet man — anfangs unter Kühlung, später bei gewöhnlicher Temperatur — getrocknetes Salzsäuregas in langsamem Strome neun Stunden lang ein. Dabei färbt sich die Flüssigkeit tief rothbraun, indem sie gleichzeitig zäh wird. Man lässt das Reactionsgefäss nun mehrere Tage in Eis stehen, nutschts dann den ausgeschiedenen Krystallbrei gut ab, wäscht ihm mit salzsäurehaltigem Aether sorgfältig nach und krystallisirt das Salz aus salzsäurehaltigem Alkohol oder stark verdünnter Chlorwasserstoffsäure um. Für die Analyse wurde es zuerst mit Alkohol-Aether-Gemisch, dann mit Aether (chlorwasserstoffhaltig!) gewaschen und auf einem Uhrglase zwischen zwei Thontellern sechs Stunden getrocknet, dann verbrannt. Es enthält auf ein Mol. Base ein Mol. Salzsäure und ein Mol. Wasser, die es beim längeren Liegenlassen an der Luft zum Theil verliert. Das salzsaure 2.3.5-Trimethyl-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] bildet feine citronengelbe Nadeln, die sich im Schmelzpunktsbestimmungsröhrchen bei einer Temperatur von 192—196° zersetzen. Es ist leicht löslich in Aethyl- und Methyl-Alkohol, schwerer in Chloroform und Eisessig und nicht in Aceton, Aether, Benzol und Ligroïn. Concentrirte Schwefelsäure nimmt das Salz unter Salzsäureentwicklung mit gelber Farbe auf. Die Lösung fluorescirt schwach bläulich.

0.1310 g Sbst.: 0.2922 g CO₂. 0.0798 g H₂O. — 0.1429 g Sbst.: 0.0802 g AgCl.

C₁₃H₁₇O₃Cl. Ber. C 60.82. H 6.62, Cl 13.84.
Gef. » 60.83, » 6.76, » 13.91.

Das pikrinsaure Salz des Orcin-Methylacetylaceton-Condensationsproductes entsteht, wenn man 1 g des salzsauren Salzes in soviel siedendem Alkohol löst, dass es beim Erkalten völlig in Lösung bleibt und zu dieser abermals zum Kochen erhitzten Solution 1 g Pikrinsäure in 8 g Alkohol hinzusetzt. Um die Lösung langsam erkalten zu lassen, stellt man das Gefäss in eine grosse Schaafe mit heissem Wasser und bekommt so das Pikrat in gelben Nadeln, die, wie gewöhnlich behandelt, für die Analyse im Toluolbade bei 105° getrocknet werden. Es löst sich leicht in Aceton, Alkohol und Eisessig, schwieriger in Benzol und Chloroform und nicht in Aether und Ligroïn und zersetzt sich bei 180—185°.

0.1402 g Sbst.: 0.2716 g CO₂, 0.530 g H₂O. — 0.1435 g Sbst.: 12.6 ccm N (19°, 734 mm).

C₁₀H₁₇O₃N₃. Ber. C 52.90, H 3.94, N 9.74.
Gef. » 52.83, » 4.20, » 9.77.

2.3-Dimethyl-4-anhydromethyl-6.7-dioxy-[1.4-benzopyranol].

Zur Condensation wendet man das nach der Vorschrift von Thiele¹⁾ aus Chinon hergestellte und aus Alkohol umkrystallisirte, schmelzpunktne Oxyhydrochinontriacetat an. Man löst 18 g desselben (entsprechend 9 g Oxyhydrochinon) in 30 ccm Eisessig und leitet in der Wärme gut getrocknetes Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Durch dieses Verfahren wird das Triacetat verseift. Dann giebt man 10 g Methylacetylaceton hinzu und leitet wiederum mehrere Stunden lang Salzsäure ein. Die anfänglich fast farblose Flüssigkeit wird allmählich tief rothbraun. Da sich aus der dicklich gewordenen Flüssigkeit keine Krystalle abschieden, wurde sie zunächst in nicht zuviel absolutem Alkohol aufgenommen, einige Tropfen ganz concentrirte Salzsäure hinzugefügt und das Gemisch mit etwas Aether versetzt. Dadurch wird das salzsaure Benzopyranol gefällt. Man behandelt es nach der vorstehend beschriebenen Methode und krystallisirt es aus salzsäurehaltigem, heissem Wasser um, wodurch man es in seidglänzenden, hellgelben Nadeln gewinnt. Sie enthalten 2½ Mol. Wasser und 1 Mol. Salzsäure, welches sie beim Liegen an der Luft zum Theil verlieren. Deswegen muss die Analyse baldmöglichst nach Herstellung des Präparates ausgeführt werden. Eine directe Krystallwasserbestimmung ist desselben Grundes halber nicht möglich.

Das salzsaure 2.3-Dimethyl-4-anhydromethyl-6.7-dioxy-[1.4-benzopyranol] löst sich in Aethyl- und Methyl-Alkohol, Aceton und Chloroform, den Lösungen schwache Fluorescenz ertheilend, ausserdem leicht und ohne Fluorescenz in Eisessig, schwer in Benzol und nicht in Aether und Ligroin. Es zersetzt sich bei 255—265°.

I. 0.1413 g Sbst.: 0.2634 g CO₂, 0.0785 g H₂O. — 0.1325 g Sbst.: 0.0683 g AgCl.

II. 0.1568 g Sbst.: 0.2929 g CO₂, 0.0930 g H₂O. — 0.1417 g Sbst.: 0.0724 g AgCl.

Analyse I wurde nach einstündigem, II nach mehrstündigem Liegenlassen der mit Aether gewaschenen Substanz ausgeführt.

C₁₂H₁₂O₃.HCl + 2½ H₂O.

Ber. C 50.44, H 6.30, Cl 12.44.

Gef. » 50.84, 50.94, » 6.17, 6.59, » 12.74, 12.63.

¹⁾ Thiele, Ann. d. Chem. 311, 331 und diese Berichte 31, 1247 [1898].

Das pikrinsaure 2.3-Dimethyl-4-anhydromethyl-6.7-dioxy-[1.4-benzopyranol] wird auf ganz ähnliche Weise dargestellt wie dies beim Orcincondensationsproduct beschrieben worden ist. Auch dieses Pikrat kann man krystallinisch in gelben Nadeln gewinnen, wenn man die alkoholische Lösung sehr langsam erkalten lässt. Das Salz enthält, in Uebereinstimmung mit den schon bekannten Pikraten der Benzopyranolderivate, kein Krystallwasser. Für die Analyse wurde es im Toluolbade noch besonders getrocknet. Das pikrinsaure Salz löst sich in den meisten gebräuchlichen Solventien.

0.1472 g Sbst.: 0.2687 g CO₂, 0.0466 g H₂O.

C₁₈H₁₅O₁₀N₃. Ber. C 49.88, H 3.49.

Gef. » 49.79, » 3.51.

Condensation von Pyrogallol und Methylacetylaceton:
Salzsaures 2.3-Dimethyl-4-anhydromethyl-7.8-dioxy-
[1.4-benzopyranol]

5 g Methylacetylaceton und 5 g Pyrogallol werden in 15 cem Eisessig plus 5 Tropfen Essigsäureanhydrid gelöst. Man leitet unter anfänglicher Kühlung 2½ Stunden trocknes Salzsäuregas ein. Nach vierundzwanzigstündigem Stehenlassen hat sich das Hydrochlorid ausgeschieden. Für die Analyse krystallisirt man es zweimal aus salzsäurehaltigem Alkohol um und erhält nur sichere und stimmende Verbrennungszahlen, wenn das abgenutzte Salz zuerst mit absolutem Alkohol, dann mit absolutem Aether, welche beide etwas Salzsäure aufgenommen haben, gewaschen wird, und wenn man das so gereinigte, lufttrockne Salz eine halbe Stunde später verbrennt, da es besonders leicht einen Theil seiner Chlorwasserstoffsäure beim Liegenlassen oder im Exsiccator verliert. Es krystallisirt mit einem Molekül Wasser.

0.1594 g Sbst.: 0.3251 g CO₂, 0.0849 g H₂O. — 0.1707 g Sbst.: 0.3479 g CO₂, 0.0973 g H₂O. — 0.1625 g Sbst.: 0.0916 g AgCl.

C₁₂H₁₃O₃.HCl + H₂O. Ber. C 55.7, H 5.8, Cl 13.82.

Gef. » 55.63, 55.58, » 5.92, 6.10, » 13.94.

Die Chlorbestimmungen können in der Weise ausgeführt werden, dass man das Hydrochlorid in warmer, stark verdünnter Salpetersäure löst und nun das Chlor mit Silbernitrat ausfällt. Die Condensation an sich verläuft sehr glatt, die Ausbeuten sind vorzüglich, und auch das Umkrystallisiren geht ohne wesentliche Verluste vor sich.

Das salzsaure Salz bildet orangerothe Nadelchen, die sich in concentrirter Schwefelsäure citronengelb (keine Fluorescenz!), in Natroulauge blauschwarz, im Ammoniak carminroth lösen. Die alkalischen Lösungen verändern schnell ihre Farbe. Wässrige Lösungen

spalten je nach Temperatur und Verdünnung das Salz in sich ausscheidende Base und freie Säure; die Dissociation wird durch Zusatz von Salzsäure zurückgedrängt. Erhitzt man es, so zersetzt es sich um 240° herum.

Das pikrinsaure 2.3-Dimethyl-4-anhydromethyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranol] entsteht durch Vermischen der siedenden alkoholischen Lösungen des Hydrochlorids und der Pikrinsäure. Es wurde aus triäthylphenolhaltigem Alkohol umkrystallisirt und für die Analyse längere Zeit im evacuirten Exsiccator getrocknet. Es bildet schöne, dunkelorange-rothe Nadeln, die sich bei 195—200° zersetzen, sich sehr leicht in Aceton, leicht in Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in Benzol und nicht in Aether und Ligroin lösen.

0.1540 g Sbst.: 0.2820 g CO₂, 0.0489 g H₂O. — 0.1520 g Sbst.: 12.9 ccm N (11.6°, 733 mm).

C₁₈H₁₅O₁₀N₃. Ber. C 49.8, H 3.49, N 9.7.

Gef. » 49.91, » 3.52, » 9.8.

Farbbase des Pyrogallol-Condensationsproductes.

Fällt man aus kalten, verdünnt salzsauren Lösungen des 2.3-Dimethyl-4-anhydromethyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranols] die Farbbase mittels überschüssigen Natriumacetats, so scheidet sie sich in amorpher, nur schwierig zu trocknender Form ab. Sie bildet ein dunkelcarminrothes Pulver, welches für die Analyse zunächst immer wieder auf's neue zerrieben im Exsiccator und zuletzt noch im Sandbade bei 80° getrocknet werden muss. Es nimmt überwiegend krystallinische Form an, wenn man die siedend heissen, sehr verdünnten Lösungen der beiden genannten Substanzen mit einander vermischt und das Gemisch äusserst langsam erkalten lässt. Ein Theil der Verbindung fällt auch so, und trotz aller Vorsicht, amorph aus. Demgemäss lassen die Analysen an Genauigkeit etwas zu wünschen übrig. Die Base löst sich sehr leicht in Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform, Nitrobenzol und Pyridin, schwer, bezw. nicht in Aether, Essigester und Ligroin.

0.1963 g Sbst.: 0.5043 g CO₂, 0.0992 g H₂O. — 0.2398 g Sbst.: 0.7430 g CO₂, 0.1529 g H₂O.

C₁₂H₁₂O₃. Ber. C 70.58, H 5.88.

Gef. » 70.07, 69.93, » 5.61, 5.86.

2.3-Dimethyl-4-anhydromethyl-7.8-diacetoxy-[1.4-benzopyranol].

2 g salzsaures Salz werden in eisessigsaurer Lösung mit 2 g wasserfreien und geschmolzenen Natriumacetates und 4 ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Dann erwärmt man langsam auf 80°, bis die anfangs rothe Farbe in hellgelb umgeschlagen ist, fügt etwas Wasser

hinzu und lässt über Nacht stehen. Die ausgeschiedene, amorphe und abfiltrirte Substanz wird in Alkohol gelöst, zum grössten Theil wieder durch Wasser ausgefällt, abgenutscht, abermals gelöst und gefällt und nun nach sorgfältigem Auswaschen zuerst im evacuirten Exsiccator feinst verrieben über Schwefelsäure, zuletzt im Wasserstoffstrom bei 40–50° getrocknet. Trotz der mannigfachsten Versuche gelang es nicht, das Diacetat in eine krystallinische Form überzuführen. Im Capillarrohr erhitzt, sintert es bei 135° zusammen und ist bei 148° geschmolzen.

2.3-Dimethyl-4-anhydromethyl-7.8-diacetoxy-[1.4-benzopyranol] löst sich in Eisessig mit grüner Farbe, ferner in Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform und Essigester, aber nicht in Aether und Ligroin. Im Gegensatz zur nicht acetylirten Base wird es von verdünnter Aetzalkalilauge nicht aufgenommen; concentrirte Schwefelsäure löst es mit schwachgelber Farbe, ohne dass Fluorescenz auftritt.

0.1775 g Sbst.: 0.4302 g CO₂, 0.0915 g H₂O. — 0.1536 g Sbst.: 0.3735 g CO₂, 0.0777 g H₂O.

C₁₆H₁₈O₅. Ber. C 66.67, H 5.59.
Gef. » 66.10, 66.32. » 5.72, 5.62.

Condensation von Phloroglucin mit Methylacetylaceton:
Salzsaures 2.3-Dimethyl-4-anhydromethyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranol].

Man löst 5 g Methylacetylaceton und 5 g gereinigtes Phloroglucin in der Wärme in möglichst wenig Eisessig, giebt einige Tropfen Essigsäureanhydrid hinzu und leitet Salzsäuregas ein. Das nach 24-stündigem Stehen ausgeschiedene Hydrochlorid wird wie gewöhnlich bearbeitet. Für die Analyse krystallisirt man es aus salzsäurehaltigem Alkohol um und wäscht das abgesaugte Product mit Aether nach. Es besteht aus einem Molekül Base, einem Molekül Salzsäure und einem Molekül Wasser.

Salzsaures 2.3-Dimethyl-4-anhydromethyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranol] bildet feine, bräunlich gelbe Nadelchen ohne bestimmten Schmelzpunkt. Es ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und verdünnter Natronlauge, nur schwierig in Chloroform und nicht in Aceton, Aether, Benzol und Ligroin. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es unter Salzsäureentwicklung mit hellgelber Farbe und ohne Fluorescenz auf.

0.2355 g Sbst.: 0.4810 g CO₂, 0.1278 g H₂O. — 0.1405 g Sbst.: 0.0793 g AgCl. (Die Chlorbestimmung wurde ausgeführt durch Lösen des Salzes in verdünnter Salpetersäure und Fällung mittels Silbernitrat.)

C₁₂H₁₅O₄Cl. Ber. C 55.7, H 5.8, Cl 13.8.
Gef. » 55.7, » 6.02, » 13.95.

Das pikrinsaure 2.3-Dimethyl-4-anhydromethyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranol] wird am besten nicht in Alkohol, sondern folgendermaassen bereitet: Man löst 1.5 g Hydrochlorid in salzsäurehaltigem, kaltem Wasser bis zur Sättigung und giebt dazu eine ebenfalls kalt gesättigte, wässrige Pikrinsäurelösung im Ueberschuss, nachdem beide Lösungen bis zum Sieden erhitzt worden waren. Nach kurzer Zeit scheiden sich gelbrothe Nadeln ab, die für die Analyse zweimal aus pikrinsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt wurden. Man trocknet sie im Toluolbade bei 105° bis zur Gewichtskonstanz. Das Salz ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Benzol, Eisessig und Pyridin, etwas schwerer in Aether und Essigester, nicht in Chloroform und Ligroin.

0.1455 g Sbst.: 0.2663 g CO₂, 0.0460 g H₂O. — 0.1378 g Sbst.: 0.2522 g CO₂, 0.0438 g H₂O. — 0.1503 g Sbst.: 13.1 cem N (18°, 738 mm).

C₁₈H₁₅O₁₀N₃. Ber. C 49.88, H 3.49, N 9.7.
Gef. » 49.92, 49.91, » 3.51, 3.53, » 9.8.

2.3-Dimethyl-4-anhydromethyl-5.7-dioxy- [1.4-benzopyranol].

Die Farbstoffbase wird aus der methylalkoholischen Lösung ihres Chlorhydrates durch Hinzufügen überschüssiger 25-procentiger Natriumacetatlösung als feiner, amorpher, gelblicher Niederschlag gefällt. Abgesaugt, gut gewaschen, zuerst im Exsiccator, dann 8 Stdn. im Wasserstoffstrom bei 100° getrocknet, ist er für die Analyse genügend vorbereitet; denn es gelingt nur äusserst schwierig und bei Anwendung grosser Flüssigkeitsmengen und langsamster Abkühlung, ein mikrokrySTALLINISCHES Präparat zu bekommen. Das Benzopyranol löst sich leicht in Aethyl- und Methyl-Alkohol, Eisessig und Pyridin, schwer in Aceton, Benzol und Chloroform, nicht in Aether und Ligroin, in concentrirter Säure mit hellgelber Farbe und ohne Fluorescenz.

0.17225 g Sbst.: 0.4094 g CO₂, 0.0992 g H₂O. — 0.1498 g Sbst.: 0.3559 g CO₂, 0.0865 g H₂O.

C₁₂H₁₂O₃ + H₂O. Ber. C 64.86, H 6.30.

Gef. » 64.82, 64.79, » 6.39, 6.41.

Das Diacetat des 2.3-Dimethyl-4-anhydromethyl-5.7-dioxy-[1.4-pyranols] wird ganz ähnlich wie dasjenige des Phloroglucincondensationsproductes erhalten. Es ist amorph, von moosgrünlicher Farbe, ohne scharfen Schmelzpunkt, löst sich in Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform, kaum in Aether und nicht in Ligroin.

0.1346 g Sbst.: 0.3276 g CO₂, 0.0787 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₅. Ber. C 66.67, H 5.59.

Gef. » 66.38, » 5.85.