

Ein Versuch, die Base abzuschneiden, misslang, da sie schmierig ausfiel und sich durch Umkrystallisiren nicht reinigen liess. Löst man jedoch ein Gemisch von Cotarnin und Vanillin in wenig Alkohol und setzt alkoholisches Kali zu, so scheiden sich nach einiger Zeit lange, blassgelbe Nadeln aus, die wahrscheinlich die noch nicht näher untersuchte Base darstellen. Gold- und Platin-Salz lassen sich nicht herstellen. Charakteristisch ist folgende Reaction: Fügt man zu der gelben Lösung des Chlorhydrats Ammoniak, so färbt sie sich tief roth. Diese Färbung verschwindet nach kurzer Zeit, und die Lösung wird wasserhell.

Cotarnin und Protocatechualdehyd.

Die beiden Componenten werden in gleicher Weise wie oben beschrieben mit alkoholischem Kali behandelt. Aus der salzsauren Lösung schieden sich beim Erkalten feine, goldglänzende Nadeln aus, die mit verdünnter Salzsäure gewaschen wurden und den Schmp. 159–160° zeigten, nachdem sie sich bei 154° hellgelb gefärbt hatten.

0.1852 g Sbst.: 0.3830 g CO₂, 0.0772 g H₂O.

C₁₉H₁₉NO₆. HCl + H₂O. Ber. C 55.39, H 5.40.

Gef. » 56.40, » 4.63.

Die bei etwa 100° getrocknete Substanz war etwas heller gefärbt und hatte wohl schon einen Theil ihres Krystallwassers abgegeben. Auch hier gelang es nicht, die Base, sowie das Gold- oder Platin-Salz herzustellen; jedoch giebt dieser Körper mit Ammoniak dieselbe charakteristische Rothfärbung.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.

298. Carl Bülow: Ueber eine neue Condensationsreaction des Phtalyl-benzoylacetons.

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

(Eingegangen am 3. Mai 1904.)

Aus Benzoylbrenztraubensäure, sowie aus ihrem Ester und mehrwerthigen Phenolen hatten Bülow und Wagner¹⁾ Benzopyranol-derivate gewonnen, in denen, wie mit Sicherheit erwiesen werden konnte, die Carboxyl- bzw. Carbäthoxyl-Gruppe an Ringkohlenstoffatom 4 hängt. Während Verbindungen letzterer Art sich in ihrem ganzen Verhalten nicht wesentlich von den schon früher bekannt gewordenen Benzopyranolen unterscheiden, zeigen die ihnen entsprechen-

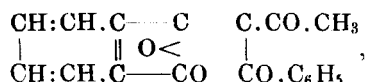
¹⁾ Bülow und Wagner, diese Berichte 36, 1941 [1903].

den Säuren eine naturgemässe Veränderung der chemischen Eigenschaften. Die freie COOH Gruppe verleiht den Molekülen ausgesprochen sauren Charakter, dadurch gekennzeichnet, dass sie nicht nur von Soda, sondern beim Erwärmen selbst von wässriger Natriumacetatlösung aufgenommen werden.

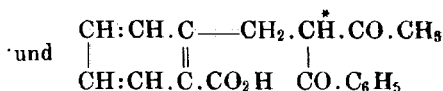
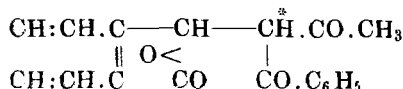
Demgegenüber musste die Thatsache besonders auffallen, dass der 2-Phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-4-carbonsäure die Fähigkeit zukommt, in völliger Uebereinstimmung mit gewöhnlichen, nicht carboxylirten Körpern der Benzopyranolreihe, mit starken Säuren Salze zu bilden. Sie ist also amphoter.

Diese Eigenthümlichkeiten veranlassten mich, der Frage näher zu treten, wie sich diejenigen Benzopyranolderivate verhalten würden, in deren Molekül sich die Carboxylgruppe an einer anderen Stelle als der vorstehend genannten befindet.

Zu diesem Endziel bin ich durch eine immerhin auffallende Reaction gekommen, indem ich von Phtalyl-benzoylacetone,



ausging, das Bülow und Koch¹⁾ kürzlich beschrieben haben. Sie erbrachten dort den Beweis, dass der Phtalsäurerest die beiden Methylenwasserstoffatome des Benzoylacetons ersetzt hat. In der Verbindung sind also zwei freie Ketogruppen vorhanden, die nicht in eine tautomere Keto-Enol-Form übergehen können, da sich im Molekül kein labiles Wasserstoffatom befindet. Dementsprechend entstehen aus dem disubstituirten 1.3-Diketon und Hydrazinen oder Hydroxylamin niemals Pyrazol- oder Isoxazol-Abkömmlinge, sondern stets Dihydrazone und Dioxime, während sich jene Körper sofort bildeten, wenn Phtalylbenzoylacetone durch Reduction in Phtalidyl- oder Benzyl-o-carbonsäure-Benzoylacetone,

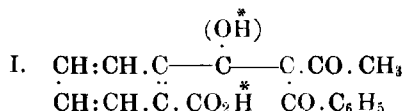


umgewandelt worden waren.

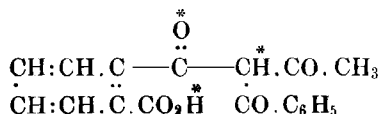
Trotz dieser Sachlage gelingt es dennoch, Phtalylbenzoylacetone mit Resorcin zu kuppeln, wobei man annehmen muss, dass Ersteres

¹⁾ Bülow und Koch, diese Berichte 37, 577 [1904].

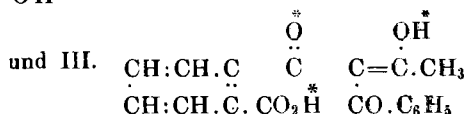
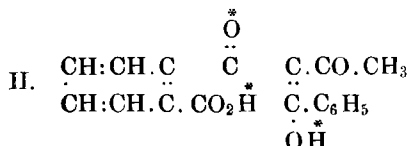
unter den gegebenen Versuchsbedingungen durch Wasseranlagerung zunächst in das Diketo-Enol von der Formel:



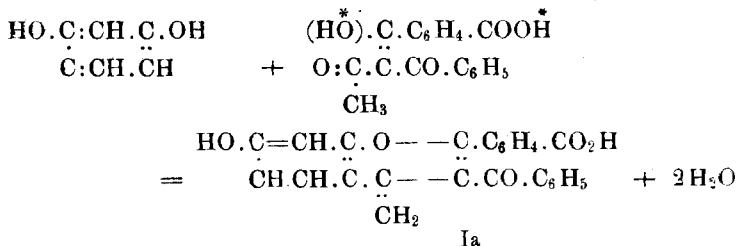
übergeht, dem das Triketon:



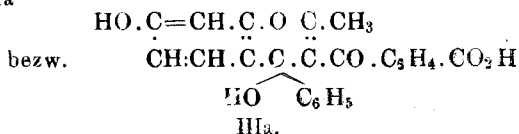
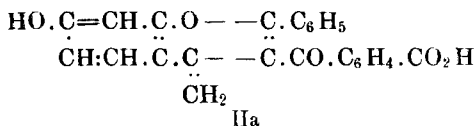
zu Grunde liegt. In ihm ist das mit einem Stern bezeichnete Wasserstoffatom der Methingruppe jedenfalls äusserst labil, d. h. zu »rollen« geneigt. Man muss deshalb von vornherein mit der Möglichkeit rechnen, dass das hypothetische Zwischenproduct nicht nur in Form I, sondern auch eventuell in II und III zu reagiren vermag. Diese



Keto-Enole könnten dann im Sinne der Gleichung zu Ia:



oder ganz ähnlich zu IIa und IIIa führen.



Von diesen Möglichkeiten fällt die letzte fort, da ich mit meinen Mitarbeitern bereits früher nachgewiesen habe, dass der aliphatische Rest stets an Ringkohlenstoffatom 4 hängt, wenn man nach bekannter Methode unsymmetrische aliphatisch-aromatische 1.3-Diketone mit geeigneten Phenolen zusammenlegt.

Welche der übrig bleibenden Formeln Ia und IIa der tatsächlichen Zusammensetzung des Condensationsproductes aus Phtalylbenzoylacetone und Resorcin entspricht, kann durch Aufspaltung der Verbindung nicht entschieden werden, da in beiden Fällen, wie durch die punktierte Linie angedeutet worden ist, primär Resacetophenon und Benzoylphtalylmethan entstehen müssten. Das immerhin recht beständige Dioxyacetophenon wird nur zum geringen Theil secundär zerfallen in Resorcin und Essigsäure, während das Phtalylacetophenon, als 1.3-Diketon, durch das bei der Aufspaltung des Benzopyranolmoleküls angewandte Aetzkalkali völlig in Acetophenon und Phtalsäure zerlegt werden muss. Alle diese Körper konnten tatsächlich isolirt werden.

Ich gebe indessen der Formel Ia den Vorzug mit Rücksicht auf den von mir aufgestellten Satz, dass, wenn wir Keto-Enole als Verbindungen betrachten, in denen ein zweiwerthiger $X.C(OH)-$ und ein einwerthiger $Y.CO-$ Säurerest durch die Methenylgruppe verbunden sind, der Erstere von derjenigen Säure abstammt, deren Affinitätsconstante k grösser ist als die der zweiten¹⁾.

Uebertragen wir diese Anschauung auf die Diketo-Enole, so müssen wir annehmen, dass derjenige der drei in ihnen vorhandenen Säurereste, welcher von der stärksten Säure abstammt, der einwerthige ist, also die Enolgruppe trägt. Das wäre im vorliegenden Falle der Phtalylrest, und somit würde das Formelbild I der Reactionsform des Phtalylbenzoylacetons und Ia seinem Reactionsendproduct mit Resorcin Ausdruck verleihen. Ich bezeichne Letzteres dementsprechend als 3-Benzoyl-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-2-phenyl-*o* Carbonsäure. Sie unterscheidet sich von der Bülow-Wagner'schen 2-Phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-4-carbonsäure vor allen Dingen dadurch, dass ihre nicht direct am Pyranolkern, sondern am seitlichen Phenylrest haftende Carboxylgruppe dem ganzen Molekül so saure Eigenschaften ertheilt, dass die basischen so gut wie vollkommen verschwunden sind; denn die neue Verbindung liefert keine fassbaren Salze mit Mineralsäuren, wie die andere. Sie ist auch kaum noch als Farbstoff zu betrachten, während diese stark ausgeprägtes Färbevermögen besitzt, und ihre concentrirt-schwefelsaure Lösung flucrescirt nur ganz wenig. Das alles kann indessen auch sehr wohl dem am

¹⁾ Bülow und Issler, diese Berichte 36, 4013 [1903].

Kohlenstoff 3 hängenden Acidylrest zugeschrieben werden, worüber besondere Untersuchungen, betreffend die Condensationsfähigkeit monoacidylsubstituierter 1,3-Diketone, ausgeführt werden müssen¹⁾. Im Uebrigen charakterisirt sich die 3-Benzoyl-4-anhydromethyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol]-3-phenyl-*o*-carbonsäure vor allen Dingen durch die oben genauer erörterte Aufspaltbarkeit des Moleküls als unzweifelhaftes Benzopyranolderivat.

Experimenteller Theil.

(Mitarbeitet von Berth. Koch.)

3-Benzoyl-4-anhydromethyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol]- 2-phenyl-*o*-carbonsäure.

5 g Phtalylbenzoylacetou wurden zusammen mit 2,5 g Resorcin in 250 ccm erwärmtem Eisessig gelöst. Nach einigem Abkühlen leitet man einen langsamen Strom gut getrockneten Salzsäuregases während 6–8 Stunden in die Flüssigkeit ein, wobei man zuletzt von aussen durch Eiswasser kühlt. Im Laufe der Operation färbt sich die Lösung dunkelgrün. Verstopft man nun das Gefäss und lässt es zwölf Stunden in der Kälte stehen, so scheiden sich an seinen Wänden Krystalle von unverändertem Phtalylbenzoylacetou ab. Die durch Glaswolle abfiltrirte Lösung versetzt man unter tüchtigem Rühren mit einem Ueberschuss von Wasser, wodurch das gebildete Benzopyranol in gelben, amorphen Flocken, zusammen mit etwas vom schwer löslichen Ausgangsmaterial, gefällt wird. Man nutschts das Gemisch ab, wäscht es völlig mit reinem Wasser aus, schwemmt den Filtrerrückstand auf und fügt Sodalösung bis zur alkalischen Reaction hinzu. Die Benzopyranolcarbonsäure geht leicht in Lösung, während das unangegriffene Phtalylbenzoylacetou zurückbleibt. Es wird abfiltrirt und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure übersättigt. Das ausgefällte, abgesaugte und gewaschene Product trocknet man zunächst im Exsiccator und krystallisirt es dann aus siedendem Eisessig um. Dadurch erhält man die Säure in gelben, mikroskopisch kleinen Kryställchen, die bei 245° schmelzen.

3-Benzoyl-4-anhydromethyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol]-2-phenyl-*o*-carbonsäure löst sich nicht in Wasser, Aether und Ligröin, mehr oder weniger gut in Aceton, Alkohol, Chloroform, Essigester und Eisessig. Von verdünnten Alkalilaugen, ätzenden wie kohlensauren, desgleichen von concentrirter Schwefelsäure wird sie unter Gelbfärbung der Lösung aufgenommen.

¹⁾ Bülow, diese Berichte 36, 193 [1903].

0.1254 g Sbst.: 0.3455 g CO₂, 0.0482 g H₂O.

C₂₄H₁₆O₅. Ber. C 75.00, H 4.16.

Gef. » 75.14, » 4.26.

3-Benzoyl-4-anhydromethyl-7-acetoxy-[1.4-benzopyranol]-2-phenyl-*o*-carbonsäure.

Zu einer Lösung von 3 g wasserfreien Natriumacetates in 30 ccm Eisessig giesst man eine solche von 2 g der Benzopyranolcarbonsäure in 6 g Essigsäureanhydrid. Diese Mischung erhitzt man wenige Minuten zum Sieden, versetzt dann mit etwas Wasser, kocht nochmals auf, filtrirt, fügt wiederum einige Tropfen Wasser hinzu und lässt nun zur Krystallisation stehen. Im Verlauf von 24 Stunden haben sich weisse, feine Nadelchen des Acetylirungsproductes abgeschieden, die, aus Eisessig umkrystallisirt, bei 148° schmelzen.

3-Benzoyl 4-anhydromethyl-7-acetoxy-[1.4-benzopyranol]-2-phenyl-*o*-carbonsäure ist in Wasser und Aether nicht löslich, verhältnissmässig gut löslich in Eisessig, Alkohol und verdünnten Alkalilauge. Ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist ungefärbt.

0.1296 g Sbst.: 0.3481 g CO₂, 0.0512 g H₂O.

C₂₆H₁₈O₆. Ber. C 73.2, H 4.2.

Gef. » 73.1, » 4.4.

Aufspaltung durch Kalilauge.

10 g der vorgenannten Benzopyranolcarbonsäure werden wegen des Schäumens in einem 2 Liter-Rundkolben mit 300 ccm 10-procentiger Kalilauge 2 Stunden unter Rückfluss gekocht, worauf man bei abwärts gebogenem Kühler unter Ersatz des verdampfenden Wassers destillirt. Nach etwa 2 Stunden läuft das Destillat geruch- und geschmacklos ab. Dann unterbricht man die Operation, schüttelt das Destillat mehrmals mit Aether aus, trocknet die ätherische Lösung mittels Chlorcalcium und verjagt das Lösungsmittel. Das zurückbleibende Oel charakterisirt sich durch den Geruch und durch sein bei 183—184° schmelzendes *p*-Nitrophenylhydrazon mit Sicherheit als Acetophenon.

Die im Kolben zurückbleibende, wässrig-alkalische Flüssigkeit wird zum grösseren Theil mit Salzsäure abgestumpft und nun mit Kohlendioxyd übersättigt. Dann schüttelt man sie 15 Mal mit Aether aus, trocknet die vereinigten ätherischen Auszüge sorgfältig mit Chlorcalcium, filtrirt, verdampft das Lösungsmittel und zieht den krystallinisch erstarrenden und wieder verriebenen Rückstand mit je 5, 4 und 3 ccm ganz kalten Wassers aus. Dadurch wird ihm Resorcin entzogen, welches sich als solches durch die Lakmoïdreaction kenn-

zeichnete und zum Ueberfluss noch in sein bei 163—164° schmelzendes Dinitrosoderivat übergeführt wurde.

Der Rückstand besteht aus ziemlich reinem Resacetophenon. Es wurde aus Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt und zeigte nun den verlangten Schmp. von 142—143°. Sein nach bekannter Methode hergestelltes *p*-Nitrophenylhydrazon wurde analysirt.

0.1134 g Sbst.: 15.4 ccm N (23°, 738 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N_3$. Ber. N 14.67. Gef. N 14.85.

Die doppeltkohlensaure Lösung, welcher Resorcin und Resacetophenon entzogen worden sind, wird auf ein Volumen von etwa 100 ccm eingedampft, stark abgekühlt und dann mit Salzsäure übersättigt. Dabei fällt Phtalsäure aus. Sie schmilzt, aus Wasser umkrystallisirt, bei 213° und zeigt auch sonst alle für diese Säure so besonders charakteristischen Eigenschaften.

Das Filtrat wird mit Natriumcarbonat neutralisirt, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand feinst verrieben und dieses Pulver mit absolutem Alkohol ausgekocht. Man filtrirt, verjagt das Lösungsmittel und erhitzt einen kleinen Theil des hinterbleibenden Salzes mit arseniger Säure. Der auftretende, heftige Geruch des Kakodyls erweist, dass Natriumacetat vorlag. — Somit hat die Aufspaltung, im Einklang mit der aufgestellten Formel, das Vorhandensein von Acetophenon, Resorcin, Resacetophenon, Phtalsäure und Essigsäure ergeben.

3-Benzoyl-4-anhydromethyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranol]-2-phenyl-*o*-carbonsäure.

In die noch heisse Lösung von 5 g Phtalylbenzoylacetone und 3 g Phloroglucin in 250 ccm Eisessig leitet man einen langsamen Strom getrockneten Salzsäuregases ein. Man unterbricht die Operation nach etwa 6 Stunden und stellt die inzwischen auf Zimmertemperatur abgekühlte Lösung über Nacht in den Eisschrank. Während dieser Zeit scheidet sich ein Theil des noch unverändert gebliebenen Phtalylbenzoylacetons aus. Es wird abfiltrirt, das Filtrat mit Wasser verdünnt, das ausfallende Gemenge von Ausgangsmaterial und neuem Condensationsproduct abgenutscht, gewaschen und nun mit ganz verdünnter Sodalauge behandelt. Darin löst sich Letzteres auf, während Phtalylbenzoylacetone zurückbleibt. Aus der filtrirten Lösung wird die schwach bräunlich gefärbte 3-Benzoyl-4-anhydromethyl-3.7-dioxy-[1.4-benzopyranol]-2-phenyl-*o*-carbonsäure durch Salzsäurezusatz ausgefällt, aus Eisessig umkrystallisirt und zeigt nun, so gereinigt, einen Schmelz- oder Zersetzungs-Punkt um 263° herum. Sie wird von concentrirter

Schwefelsäure mit rein gelber Farbe, von verdünnten Laugen orange-gelb (ohne Fluoreszenzerscheinungen) aufgenommen; Wasser, Aether und Ligroin lösen sie nicht, wohl aber Aceton, Alkohol, Chloroform, Essigester und Eisessig.

0.1220 g Sbst.: 0.3235 g CO₂, 0.0471 g H₂O.

C₂₄H₁₆O₆. Ber. C 72.0, H 4.0.

Gef. » 72.3, » 4.2.

3-Benzoyl-4-anhydromethyl-5.7-diacetoxy-[1.4-benzopyranol]-2-phenyl-*o*-carbonsäure.

Behandelt man das Phloroglucincondensationsproduct, ganz ähnlich wie dasjenige des Resorcins, mit Eisessig und Essigsäureanhydrid, so entsteht eine Diacetylverbindung, die jedoch nicht in krystallisirter, sondern nur in amorpher Form erhalten werden konnte. Sie wurde durch mehrmaliges Lösen in Eisessig und partielles Ausfällen mit Wasser gereinigt, ist gelblich gefärbt und schmilzt bei 189° unter Zersetzung.

Diese Carbonsäure löst sich nicht in Wasser, dagegen in Aceton, Aether, Chloroform, Essigester, Eisessig und Ligroin. Für die Analyse wurde die acht Tage lang im Exsiccator gestandene Substanz nochmals bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknet.

0.1255 g Sbst.: 0.3174 g CO₂, 0.0504 g H₂O.

C₂₈H₂₀O₈. Ber. C 69.4, H 4.1.

Gef. » 68.9, » 4.4.

294. Herm. Kusel: Isocarbostyrylderivate mit metasubstituirtem Benzolkern.

[Aus dem I. Berliner Chemischen Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 30. April 1904.)

Im Benzolkern substituirte Derivate des Isocarbostyryls hat zuerst Paul Fritsch¹⁾ aus Kestolestern substituirtter Benzoösäuren synthetisirt, aber seine Methode war nicht anwendbar, wenn nach dem gewählten Ausgangsmaterial Isocarbostyryle zu erwarten waren, die nur einen Substituenten in Stellung 6 (oder 7²⁾) enthalten sollten. Der-

¹⁾ Ann. d. Chem. 286, 1 [1895]; 296, 344 [1897].

²⁾ Stellungsbezeichnung gemäss dem Schema:

