

Auch die Farbe des Letzteren scheint mehr gelblich zu sein, also mehr dem von Bunsen beschriebenen Metall zu entsprechen.

Zum Schluß erlaube ich mir, noch einmal darauf hinzuweisen, dass ich hier nicht die Resultate einer fertigen Untersuchung mittheilen konnte, sondern nur einige provisorische Beobachtungen, deren weitere Untersuchung ich mir vorbehalten möchte.

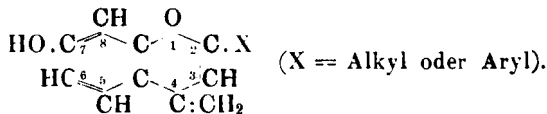
Hamburg, Oberrealschule v. d. Holstenthore.

39. Carl Bülow und Carl Schmid: Ueber das 2-(2.3.4-Tri-methoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] und seine Derivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 6. Januar 1906.)

Benzopyranolabkömmlinge allereinfachster Art, wie die von Bülow und Wagner¹⁾ hergestellten Condensationsproducte aus Resorcin und Acetylaceton oder aus Resorcin und Benzoylaceton, zeigen, wie erwiesen, ausgesprochenen Farbstoffcharakter. Er ist bedingt durch die chromogene, heterocyclische 4-Anhydromethyl-1.4-benzopyranol-Gruppe:



Vermeht man die auxochromen Gruppen im Benzolkern dieses Complexes, indem man die genannten 1.3-Diketone anstatt mit *m*-Dioxybenzol mit Phloroglucin, Pyrogallol oder Oxyhydrochinon zusammenlegt, so entstehen Substanzen mit noch besserem Färbvermögen, ohne dass dadurch die so auffallende Eigenschaft der bis dahin durch die Bülow'schen Arbeiten bekannt gewordenen Repräsentanten dieser neuen Körperklasse, die Bildung von Salzen mit starken Mineralsäuren, in wesentlichen Punkten beeinflusst worden wäre.

Bülow und Sautermeister²⁾ stellten später 2-phenylsubstituirte Benzopyranolabkömmlinge dar, in denen ausser im conjugirten Benzolkern auch noch im anhängenden Phenylrest, in *p*- und

¹⁾ Bülow und Wagner, diese Berichte 34, 1189, 1783 und 1901 [1901].

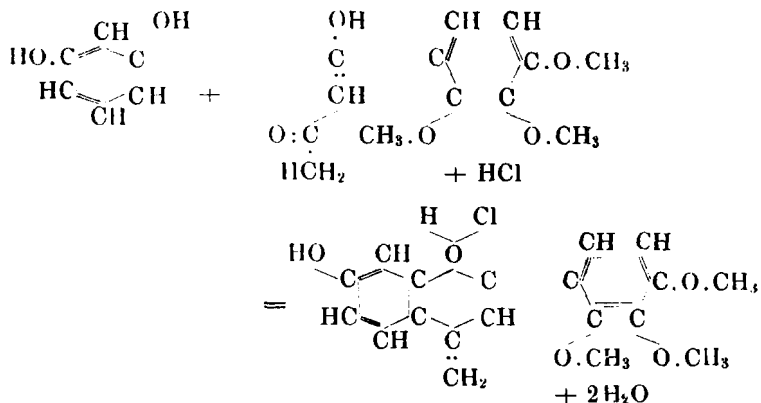
²⁾ Bülow und Sautermeister, diese Berichte 37, 354 u. 4715 [1904].

o-Stellung zur Kernbindung, zwei Methoxygruppen vorhanden waren. Diese Substanzen und in noch höherem Maasse ihre entmethylirten Verbindungen zeichnen sich nicht nur durch ihre guten tinctoriellen Eigenschaften aus, sondern auch durch die relative Beständigkeit ihrer salzsaurer Salze, während dementgegen ihre ätzalkalischen und ammoniakalischen Lösungen auffallend zersetzlich sind.

Vom theoretischen und zu gleicher Zeit auch vom praktisch-coloristischen Standpunkt aus mussten nun aber von besonderem Interesse solche Derivate der 2-Phenyl-4-anhydromethyl-[1.4-benzopyranole] sein, die im 2-Phenylrest zwei oder mehrere Hydroxylgruppen in Orthostellung zu einander enthalten, während sich im Benzolkern des Benzopyranols nur eine einzige in 7-Stellung befindet.

Ihr färberisches Verhalten musste die Frage entscheiden, ob es zur Erzeugung ächter lackbildender Farbstoffe dieser Reihe durchaus nothwendig ist, dass die benachbarten auxochromen Hydroxyle am Chromogen selber haften müssen, oder aber ob sie auch an dem ihm anhängenden 2-Phenylrest sitzen können, ohne den Lackcharakter zu schädigen.

Zu dem Zwecke stellten wir zunächst das 2-(2.3.4-Trimethoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] her, indem wir Resorcin mit dem 2.3.4-Trimethoxybenzoylacetone von Blumberg und Kostanecki¹⁾ in eisessigsaurer Lösung durch Einleiten gasförmiger Salzsäure im Sinne der Gleichung:



condensirten, und entmethylirten es durch längeres Erhitzen mit concentrirter Salzsäure unter Druck.

¹⁾ Blumberg und Kostanecki, diese Berichte 36, 2191 [1903].

Der neue Körper enthält vier Hydroxylgruppen: die eine sitzt am Kohlenstoff 7, die übrigen drei haften in einander benachbarten Stellungen am Phenylrest, der an Kohlenstoff 2 des Benzopyranolringes gebunden ist. Wir wissen aber, dass das Vorhandensein der erstgenannten auxochromen Gruppe, ohne die gleichzeitige Anwesenheit der drei anderen, das Molekül nicht zu einem ausgesprochenen Lackfarbstoff stempelt. Wenn sich nun durch die eingehende coloristische Untersuchung, welche die Direction der Höchster Farbwerke in liebenswürdigem Entgegenkommen anstellen liess, ergab, dass sich das salzsaure 2-(2.3.4-Trioxypyphenyl-) 4 anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] — von einer Vertiefung der Nuance abgesehen — in wesentlichen Punkten von dem Resorcin-Benzoylacetone-Condensationsproduct nicht unterschied, so ist der Schluss gerechtfertigt, dass der Eintritt von drei 2.3.4-ständigen Hydroxylgruppen in das dem chromogenen Complex anhängende Phenyl nicht geeignet ist, die Farbstoffnatur der Muttersubstanz in charakteristischer Weise zu beeinflussen.

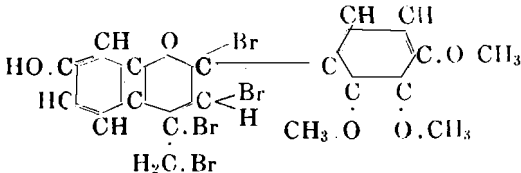
Während bisher irgend welche Bromadditionsproducte von Benzopyranolabkömmlingen noch nicht gewonnen worden waren, haben wir mit Hilfe unseres trimethoxylirten Präparates deren zwei, unter sich verschiedene, herstellen können:

1. ein Dibrom-2-(2.3.4-Trimethoxyphenyl-)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol], das entstanden sein dürfte durch Anlagerung eines Moleküls Brom an die $\overset{\diagup}{\text{C}}$ -Gruppe des Pyronringes, und



2. ein Tetrabrom-2-(2.3.4-Trimethoxyphenyl-)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol], in welchem, ausser an jener Stelle, auch noch zwei weitere Bromatome, unter Aufhebung der doppelten Bindung, den Ringmethinen 2 und 3 angelagert worden sind.

Wir ertheilen demgemäss diesem Derivat die Constitutionformel:



aus der diejenige des unter 1. genannten Körpers ohne weiteres folgt.

Wir glauben zu dieser Annahme berechtigt zu sein, weil die bromhaltigen Moleküle schon durch kurz andauerndes Kochen mit Alkohol zerstört werden.

Experimenteller Theil.

2.3.4-Trimethoxybenzoyl-aceton, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$.

Da die Darstellung des von Blumberg und St. v. Kostanecki¹⁾ bereits kurz beschriebenen 2.3.4-Trimethoxybenzoyl-acetons besondere Sorgfalt erheischt, wenn die Ausbeuten befriedigende sein sollen, so geben wir in Folgendem die von uns vielfach erprobte Vorschrift:

Methylirt man Gallacetophenon in der Siedehitze mit überschüssigem Dimethylsulfat und extrahirt mit Aether, so erhält man nach Verarbeitung dieses ersten Auszuges nur 50 pCt. vom Ausgangsmaterial des durch fractionirte Destillation im Vacuum gereinigten Gallacetophenon-trimethyläthers. Säuert man dann die wässrig alkalische Reactionsflüssigkeit an, äthert sie wiederholt aus und befreit den sorgfältig getrockneten Extract durch Abtreiben vom Lösungsmittel, so hinterbleibt ein dunkelgefärbtes Oel, das alsbald krystallinisch erstarrt. Es besteht zum grössten Theil aus dem 3.4-Dimethoxy-gallacetophenon, da die orthoständige Hydroxylgruppe, entsprechend bekannten Gesetzen, weit schwieriger zu methyliren ist, als die an den *m*- und *p*-Ringkohlenstoffatomen sitzenden Hydroxyle.

Nimmt man diese Masse in überschüssiger, 30-procentiger Kalilauge auf und methylirt abermals in der Siedehitze mit reichlichen Mengen Dimethylsulfates, so wird der grösste Theil des dimethylirten Ketones in Gallacetophenontrimethyläther übergeführt. Zum Schluss macht man sehr stark alkalisch und entzieht das 2.3.4-Trimethoxyacetophenon der Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether. Der Auszug wird nach bekannten Methoden verarbeitet und im Vacuum destillirt. Auf diese Weise gelang es, die Gesamtausbeute der erwünschten Verbindung auf 80 pCt. vom angewandten Gallacetophenon zu steigern.

Condensirt man 2.3.4-Trimethoxyacetophenon mit Essigester nach Claisen, so erhält man 2.3.4-Trimethoxybenzoylacetone. Zur Erzielung befriedigender Ausbeuten ist es nöthig, sowohl Essigester als Natrium in grossem Ueberschuss anzuwenden.

Wir verfahren folgendermaassen: Man mischt eine Lösung von 160 g Gallacetophenontrimethyläther in 650 ccm absoluten Aethers mit 650 g sorgfältig fractionirten Essigesters von durchaus constantem Siedepunkt, giebt 56 g drahtförmig gepresstes Natrium hinzu, setzt den Rückflusskühler auf und lässt das Ganze bei Zimmertemperatur stehen, bis die Reaction nahezu vollendet ist. Zum Schluss wird es

¹⁾ Diese Berichte 36, 2191 [1903].

auf dem Wasserbade noch so lange zum Sieden erhitzt, bis das metallische Natrium vollständig verschwunden und in das weisse Natriumsalz des Diketons übergeführt worden ist. Nach mehrstündigem Stehenlassen bringt man es durch Zusatz von Eiswasser in Lösung, schüttelt kräftig durch und trennt die wässrige von der ätherischen Schicht, welche den überschüssigen Essigester in sich aufgenommen hat. Zum wässrigen Theil fügt man etwas Natronlauge hinzu, äthert sie verschiedene Male aus und scheidet aus der eisgekühlten, alkalischen Lösung das Diketon durch Einleiten von Kohlensäure ab. Es wird nach dem Abnutzen zunächst auf Thonteller gestrichen und dann im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure völlig getrocknet. Zum Schlusse reinigt man es von etwa noch anhaftendem Acetessigester, der ja bei der Darstellung in Nebenreaction entstanden sein kann, durch Destillation im Vacuum.

2.3.4-Trimethoxybenzoyl-aceton siedet unter 20 mm Druck unzer setzt bei 217°. Das dabei als strohgelbes Oel übergehende Präparat erstarrt nach kurzer Zeit in der Kälte zu einem gelblichweissen Krystallkuchen, der für die Weiterverarbeitung zu Benzopyranolderivaten einer nochmaligen Reinigung nicht bedarf. Ausbeute 125 g.

In analysenreiner Form erhält man das Diketon in weissen, rhombischen Tafeln vom Schmp. 59—60° durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol. Blumberg und Kostanecki gewannen es in Blättchen, die bei 65° schmolzen.

Kupfersalz des 2.3.4-Trimethoxybenzoyl-acetons.

Schüttelt man eine ätherische Lösung des Diketons mit der berechneten Menge concentrirter, wässriger Kupferacetatlösung gehörig durch, so scheidet sich das Kupfersalz des 2.3.4-Trimethoxybenzoylacetons beim Stehenlassen im Eisschrank aus. Abgenutscht und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet es zu Bündeln vereinigte Nadelchen, die in absolutem Alkohol, sowie in Benzol und Chloroform leicht löslich sind und bei 150—152° schmelzen.

0.3059 g Sbst. 0.0423 g CuO.

$C_{26}H_{30}O_{10}Cu$. Ber. Cu 11.24. Gef. Cu 11.05.

2-(2.3.4-Trimethoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-hydrochlorid.

15 g 2.3.4-Trimethoxybenzoyl-aceton und 6.6 g Resorcin werden unter schwachem Erwärmen in 50 ccm Eisessig gelöst. In die noch lauwarme Lösung leitet man einen langsamen Strom gut getrockneten Salzsäuregases ein; später kühlt man sie mit laufendem Wasser und endlich mit Eis ab. Währenddessen färbt sich die Flüssigkeit zunächst gelblich, dann tief dunkelroth. Nach zwei Stunden hört man mit dem Einleiten von Chlorwasserstoff auf, verschleusst die nun gesättigte Lö-

sung und stellt sie einen Tag lang in den Eisschrank. Während dieser Zeit erstarrt sie zu einem Brei von dunkelgelben, sternförmig gruppirten Krystallnadeln, die man scharf abnutscht und zum Schluss mit salzsäurehaltigem Aether auswäscht. Setzt man diesen Waschäther zur Mutterlauge des Farbsalzes hinzu, so fällt noch eine weitere, nicht unbeträchtliche Menge des Hydrochlorids in voluminösen, gelben, fein krystallinischen Flocken aus. Die Ausbeute lässt nichts zu wünschen übrig. Das Salz ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich. Während concentrirte wässrige Lösungen gelborange aussehen, werden verdünnte in Folge von hydrolytischer Salzsäureabspaltung röther; sie nähern sich der Farbe der Base. Salzsäurezusatz drängt die Hydrolyse zurück, wobei die Lösung schliesslich wieder die Färbung des Salzes annimmt.

Concentrirte Schwefelsäure nimmt 2-[2.3.4-Trimethoxyphenyl]-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] leicht auf; die gelbe Solution fluorescirt nicht, im Gegensatz zu den meisten anderen, bisher dargestellten Condensationsproducten aus Resorcin und 1.3-Diketonen ¹⁾. Es ist in Eisessig und Pyridin leicht löslich. Aus der wässrigen Lösung des Salzes kann man es durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak oder durch Natriumacetat fällen.

Beim Aufbewahren des trocknen Salzes wird Chlorwasserstoffsäure abgespalten, die sich deutlich als Nebel zu erkennen giebt, wenn man nach längerer Zeit das Aufbewahrungsgefäss wieder öffnet.

Die bei der Analyse erhaltenen Chlormengen zeigen wesentliche Schwankungen je nach der Art des Trocknens der untersuchten Substanz.

Bei Subst. I war der Aether durch einen trocknen Wasserstoffstrom entfernt. Aussehen: orangegeb.

Subst. II war einige Stunden im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Aussehen: orangegeb.

Subst. III hatten wir ca. 2 Stunden auf Thon gestrichen an der Luft liegen gelassen. Aussehen: röthlich.

Subst. IV lag einen Tag lang auf Thon an der Luft mit Papier bedeckt. Aussehen: roth.

Subst. V war aus Alkohol umkrystallisirt unter Zufügung einiger Tropfen concentrirter Salzsäure. Aussehen: derbe, orangerothe Krystalle, die 1 Mol Salzsäure enthalten.

¹⁾ Bülow und Wagner, diese Berichte **34**, 1199 und 1787 [1901]. — Bülow und von Sicherer, diese Berichte **34**, 2373 und 3892 [1901]. — Bülow und Grotowski, diese Berichte **35**, 1520 [1902]. — Bülow, diese Berichte **36**, 191 [1903]. — Bülow und Sautermeister, diese Berichte **37**, 358 [1904]. — Bülow und Deiglmayr, diese Berichte **37**, 1792 und 4530 [1904].

Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, färbt sich die Substanz langsam dunkel und zersetzt sich bei 198—200°.

I. 0.3241 g Sbst.: 0.1832 g AgCl. — II 0.2643 g Sbst.: 0.1456 g AgCl —
 III. 0.4897 g Sbst.: 0.2530 g AgCl. — IV. 0.1930 g Sbst.: 0.0911 g AgCl. —
 V. 0.2758 g Sbst.: 0.1098 g AgCl.

$C_{19}H_{18}O_5 + 1 HCl$. Ber. Cl 9.79.

$C_{19}H_{18}O_5 + 1\frac{1}{2} HCl$. » » 14.00.

$C_{19}H_{18}O_5 + 2 HCl$. » » 17.50.

Gef. Cl: I. 13.98; II. 13.62; III. 13.02; IV. 11.67; V. 9.84.

2-(2.3.4-Trimethoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-
 [1.4-benzopyranol]-sulfat.

Krystallisirt man das Hydrochlorid zweimal aus Alkohol, welcher 10 pCt. concentrirte Schwefelsäure enthält, um, so erhält man das Sulfat in seidenglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die man abnutzt und mit Aether auswäscht. Sie sind in Alkohol, Eisessig und Wasser ziemlich leicht löslich. Die wässrige Solution scheint, der Farbe nach zu urtheilen, nicht so stark hydrolytisch gespalten zu sein wie die des Hydrochlorids.

Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, färbt sich das Sulfat bei 200° dunkler und schmilzt bei 203° zu einer stahlblauen Flüssigkeit.

0 2670 g Sbst.: 0.1462 g BaSO₄.

$C_{19}H_{18}O_5 \cdot H_2SO_4$. Ber. S 23.11. Gef. S 23.01.

2-(2.3.4-Trimethoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-
 [1.4-benzopyranol]-pikrat.

0.5 g des Hydrochlorids werden in 1 Liter siedend heissen Wassers gelöst, die Lösung filtrirt und eine kochende Pikrinsäuresolution von 1 g Trinitrophenol in 100 ccm dreifach verdünnten Alkohols zugefügt. Das Pikrat schlägt sich sofort in gelben Flocken, die aus feinen mikrokrystallinischen Nadelchen bestehen, nieder. Nach dem Erkalten filtrirt man sie ab und wäscht sie mit Wasser, welches eine ganz geringe Menge Pikrinsäure enthält, nach. Man trocknet das Präparat im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure.

Das pikrinsäure Benzopyranol ist in Wasser nur wenig, in Aether kaum, in kaltem Alkohol und Eisessig nur schwer löslich. Von den beiden letztgenannten Solventien wird es aber in der Hitze leichter aufgenommen und kann deshalb aus ihnen unter Zusatz einer Spur Pikrinsäure umkrystallisirt werden. Hat man es aus sehr verdünnten Lösungen abgeschieden, so ist es ohne weiteres Umlösen analysenrein.

Beim Erhitzen im Röhrchen beginnt es von etwa 100° an sich dunkler zu färben, ist bei 200° schwarz geworden und schmilzt bei 212° unter lebhafter Zersetzung.

0.1833 g Sbst.: 12.6 ccm N (24°, 741 mm).

$C_{25}H_{21}O_{12}N_3$. Ber. N 7.56. Gef. N 7.67.

2-(2.3.4-Trimethoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-
[1.4-benzopyranol].

Die beste Methode, die Farbstoffbase zu gewinnen, ist die, dass man die wässrige Lösung ihres salzsauren Salzes mit verdünntem Ammoniak ganz schwach übersättigt und den schädlichen Ueberschuss mit Essigsäure genauestens abstumpft. Dann scheidet sich das Benzopyranol allmählich in leuchtend rothen, mikrokristallinischen Flocken aus.

Fällt man die Base aus lauwarmen, verdünnt-alkoholischen oder aus wässrigen Lösungen des Hydrochlorids mit Natriumacetat aus, so scheidet sie sich als erstarrendes Harz oder amorphes, braunrothes Pulver aus, die nur äusserst schwierig in die rechte Form überzuführen sind, da sie sich beim längeren Liegenlassen, vielleicht durch Oxydation, zersetzen, eine Erscheinung, die selbst das obige, mikrokristallinische Präparat zeigte; denn sein Kohlenstoffgehalt war nach einiger Zeit um mehrere Procent gesunken, während die Farbe langsam nach Braun hin umschlug.

2-(2.3.4-Trimethoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] ist wenig in Wasser und Aether, leicht in Alkohol, Benzol, Eisessig und Pyridin, verhältnissmässig gut und mit rother Farbe löslich in erwärmter, verdünnter Aetzlauge. Ammoniakwasser nimmt es nur in geringer Menge auf; die gelbe Lösung dunkelt bei längerem Aufbewahren nach unter Zersetzung der darin enthaltenen Base.

Das Erhitzen des Benzopyranols im Schmelzpunktröhrchen liefert ein wenig charakteristisches Bild: Es beginnt von 95° an zusammenzusintern, färbt sich dunkler und dunkler und schmilzt zwischen 105—110° zu einer zähen Masse zusammen. Das Verhalten lässt auf langsam fortschreitende Zersetzung des Moleküls bei verhältnissmässig niedriger Temperatur schliessen.

0.1321 g Sbst.: 0.3369 g CO₂, 0.0673 g H₂O.

C₁₉H₁₈O₅. Ber. C 69.93, H 5.52.

Gef. » 69.55, » 5.70.

2-(2.3.4-Trimethoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-acetoxy-
[1.4-benzopyranol].

2 g der getrockneten Base wurden in 10 g Essigsäureanhydrid gelöst und die Flüssigkeit eine Viertelstunde lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich rothe, grünschillernde Krystalle ab, deren Menge man vermehren kann, wenn man das Kölbchen 24 Stunden in Eis stellt. Dann nutsch man sie ab und wäscht sie zuerst mit Wasser, darauf mit Alkohol und zum Schluss mit Aether. Die Mutterlauge giesst man fort, da aus ihr nur braune, harzige Schmierer gefällt werden können.

Man kann das Acetylderivat auch aus dem Hydrochlorid gewinnen, wenn man die zum Absättigen der Salzsäure nöthige Menge entwässerten Natriumacetats zur Essigsäureanhydrid-Lösung hinzufügt und im übrigen wie oben verfährt. Die Ausbeute beträgt nur etwa 30 pCt. des Gewichtes der angewandten Base.

2-(2.3.4-Trimethoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-acetoxy-[1.4-benzopyranol] ist in Alkohol, Aether, Benzol kaum, schwierig in Eisessig, leicht löslich dagegen in heissem Benzol und Pyridin. Aus den beiden letztgenannten Lösungsmitteln kann man es umkrystallisiren. Die Substanz schmilzt bei 245—247°.

0.1569 g Sbst.: 0.3922 g CO₂, 0.0794 g H₂O.

C₂₁H₂₀O₆. Ber. C 68.48, H 5.45.

Gef. » 68.18, » 5.66.

Dibrom-2-(2.3.4-Trimethoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-hydrobromid.

1.8 g des salzsauren Resorcin-Condensationsproductes wurden in 30 ccm Eisessig unter gelindem Erwärmen gelöst und zur abgekühlten Lösung 5 ccm einer eisessigsäuren, doppelnormalen Bromlauge — entsprechend 0.8 g Brom oder 2 Atome für 1 Mol Hydrochlorid — hinzugefügt. Es entsteht ein leuchtend rother Niederschlag, der abfiltrirt und mit Aether gewaschen wurde. Da er das salzsaure Salz des Bromadditionsproductes sein konnte, wodurch Complicationen bei der Analyse entstanden wären, so wurde er, um ihn in das Hydrobromid überzuführen, aus Eisessig umkrystallisirt, dem ein Drittel des Volumens 25-procentige Bromwasserstoffsäure zugesetzt worden war.

Die neue Verbindung bildet granatrothe, prismatische Krystalle, die in kaltem Alkohol wenig löslich sind. Kocht man sie aber mit Weingeist, so erhält man unter Zersetzung des Bromderivates eine blaugrüne Lösung, aus der ein krystallinisches Präparat nicht mehr herausgebracht werden kann. Beim Erhitzen im Röhrchen werden die Prismen langsam schwarz und undurchscheinend, sind aber bei 270° noch nicht geschmolzen.

0.1933 g Sbst.: 0.1876 g AgBr.

C₁₉H₁₈O₅Br₂.HBr. Ber. Br 42.3. Gef. Br 41.3.

Dibrom-2-(2.3.4-Trimethoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol].

1 g 2-(2.3.4-Trimethoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-hydrochlorid und überschüssiges, entwässertes Natriumacetat wurden in 30 ccm Eisessig gelöst. Man filtrirt vom ausgeschiedenen Kochsalz ab und fügt zur Lösung 5 ccm eisessigsäure Bromlauge,

enthaltend 0.8 g Brom, hinzu. Dabei bildet sich ein rother, mikrokristallinischer Niederschlag, der abfiltrirt und mit Aether gewaschen wird. Die Verbindung zeichnet sich nicht durch besondere Beständigkeit aus, da sie sich sowohl durch Kochen mit Alkohol, als auch beim längeren Sieden mit Eisessig zersetzt. Indessen lässt sie sich, wenn man schnell arbeitet, aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisiren. Auf diese Weise gereinigt, bildet das Dibromadditionsproduct kleine, hellbraune, etwas grünstichige Nadelchen, die unter Zersetzung bei 215° schmelzen.

0.2111 g Sbst.: 0.1662 g AgBr.

$C_{19}H_{18}O_5Br_2$. Ber. Br 32.93. Gef. Br 33.5.

Tetrabromadditionsproduct des 2-(2.3.4-Trimethoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols].

1.8 g des salzsauren Resorcincondensationsproducts und die ihm entsprechende Menge entwässerten Natriumacetates wurden in 30 ccm Eisessig gelöst. Nach einiger Zeit filtrirt man die orangerothe Lösung vom ausgeschiedenen Kochsalz ab und fügt zum Filtrat 10 ccm eisessigsaurer Bromlauge, enthaltend 1.6 g Brom. Dadurch erstarrt das Ganze zu einem dicken, rothen Brei, der nach einigem Stehenlassen dichter kristallinisch wird. Dann filtrirt man ihn ab und wäscht das Reactionsproduct mit wenig Aether aus, der wohl am besten eine Spur Brom enthält, da das Präparat leicht einen Theil seines Halogens verliert. Auch diese Verbindung zersetzt sich, wenn man sie längere Zeit mit Alkohol oder Eisessig kocht. Immerhin kann man sie aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisiren, wobei allerdings, wie aus der Analyse hervorgeht, etwas Brom aufgespalten wird. Sie bildet dunkelrothe Prismen, die in Chloroform schwer, in Aether, Benzol und Ligroin nicht löslich sind. Im Röhrchen erhitzt, schmilzt das Tetrabromadditionsproduct bei 300° noch nicht, es färbt sich nur dunkler.

0.2094 g Sbst.: 0.2374 g AgBr.

$C_{19}H_{18}O_5Br_4$. Ber. Br 49.5. Gef. Br 48.25.

Die etwas zu klein gefundene Brommenge darf nicht Wunder nehmen bei der Zersetzlichkeit des Präparates.

2-(2.3.4-Trioxypheyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-hydrochlorid.

Zur Entmethylierung des 2-(2.3.4-Trimethoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols] erhitzt man 5 g desselben 6 Stunden lang im Bombenrohr mit 40 ccm concentrirter Salzsäure auf 150—180°. Nach dem Erkalten schneidet man die Spitze des Rohres ab, lässt

das gebildete Methylchlorid entweichen, schmilzt sie wieder zu und erhitzt zur Beendigung der Reaction die Röhre nochmals einen halben Tag auf die angegebene Temperatur. Dann ist die Verseifung vollständig, und das Hydrochlorid des Tetraoxybenzopyranolderivates hat sich in kleinen, rothgefärbten, schwach blauschillernden Blättchen abgeschieden. Die von der überschüssigen Salzsäure durch Filtration abgetrennten Krystalle werden zuerst mit Alkohol, dann mit salzsäuregashaltigem Aether gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Das Salz ist, im Gegensatz zu dem der Trimethoxyverbindung, recht beständig. Es löst sich in Wasser und Alkohol nur sehr wenig, leicht dagegen und mit dunkelrother Farbe in ganz verdünnten Alkalilaugen, selbst in ganz schwacher Ammoniakflüssigkeit. Sein Verhalten im Schmelzpunktsröhrchen bei höherer Temperatur zeigt keine charakteristischen Erscheinungen.

0.1838 g Sbst.: 0.0822 g AgCl.

$C_{16}H_{12}O_5 \cdot HCl$. Ber. Cl 11.07. Gef. Cl 11.06.

2-(2.3.4-Trioxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol].

Löst man das entalkylirte Hydrochlorid in sehr verdünntem Ammoniak und fügt zur siedendheissen Lösung kochende Essigsäure in geringem Ueberschuss, so scheidet sich die Base in feinen, braunen Nadeln ab.

Sie ist wenig löslich in Wasser, besser in Alkohol und Eisessig, aber unlöslich in Aether und Benzol. Lässt man sie an der Luft lange liegen, so färbt sie sich, ähnlich der nicht alkylirten Base, an der Luft dunkelbraun unter partieller Zersetzung. Das Tetraoxybenzopyranol wird von Salmiakgeist mit dunkelrother, von Kali- und Natron-Lauge mit braunrother Farbe aufgenommen und aus diesen Lösungen durch Einleiten von Kohlensäure, sofern noch keine Spaltungen eingetreten sind, gefällt. Die concentrirt-schwefelsaure Solution der Verbindung ist orangeroth; letztere zeigt, wie ihr Methylirungsproduct, keine Fluorescenz. Charakteristische Schmelzpunkterscheinungen sind nicht zu verzeichnen.

0.1595 g Sbst.: 0.3915 g CO_2 , 0.0644 g H_2O .

$C_{16}H_{12}O_5$. Ber. C 67.36, H 4.21.

Gef. » 66.95, » 4.51.

Dihydro-2-(2.3.4-Trimethoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol].

Da die Reduction des Condensationsproductes in eisessigsaurer Lösung unbefriedigende Resultate lieferte, wurden 3 g des salzsauren Salzes unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat mit 25 ccm Essig-

säureanhydrid kurze Zeit am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, dann 25 ccm Eisessig hinzugegeben und nun langsam und so lange kleine Mengen von Zinkstaub eingetragen, bis die braunrothe Lösung hellgelb geworden ist. Man lässt dann die vom Zinkschlamm abfiltrirte Flüssigkeit in viel Wasser, dem etwas schweflige Säure hinzugefügt worden ist, einlaufen. Dabei scheidet sich das Reductionsproduct in weissen, amorphen Flocken aus. Man nutschet sie ab, wäscht sie mit schwefligsaurem Wasser aus und bringt den Filtrirrückstand schnell in einen erwärmten Exsiccator. Zur Reinigung löst man das getrocknete Präparat in ausgekochtem Benzol und fällt es wieder mit ausgekochtem Ligroïn aus. Man erhält so ein grünlichgelbes, amorphes Pulver, das in Eisessig und Benzol und auch in siedendem Alkohol löslich ist und sich aus dieser seiner erkalteten Solution wieder feinpulvrig-amorph absetzt.

Beim Erhitzen im Röhrchen dunkelt es langsam nach und schmilzt bei 230—235° zu einer zähflüssigen, schwarzen Masse.

0.1678 g Stbst.: 0.4161 g CO₂, 0.0875 g H₂O.

C₂₁H₂₂O₆. Ber. C 68.10, H 5.95.

Gef. » 67.63, » 5.81.

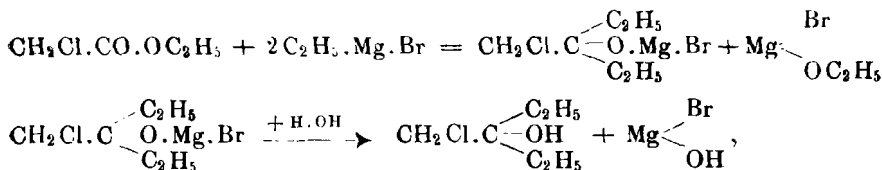
40. E. Süsskind: Die Anwendung der Grignard'sohen Reaction auf Chloressigsäureester.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. Januar 1906.)

Die Anwendung der Grignard'schen Reaction auf Bromessigester ist von Houben¹⁾ kurz erwähnt, ohne dass dabei Näheres über den Verlauf der Reaction angegeben wird.

Ich habe nun eingehend studirt, wie sich Chloressigester gegen Aethylmagnesiumbromid verhält und habe vorläufig gefunden, dass dabei die Reaction in der Hauptsache folgendermaassen verläuft:



¹⁾ Diese Berichte 36, 3087 [1903].