

sigkeit wurde mit Soda übersättigt und das Filtrat mit Chloroform ausgeschüttelt. Beim Verdunsten hinterliess dasselbe ein bald zu Krystallen erstarrendes, braunes Oel. Nach dem Anreiben mit wenig Essigester wurde die Substanz auf Thon gebracht, dann aus Essigester umkrystallisirt, wonach sie den von Knorr für Codeinon angegebenen Schmp. (185°) zeigte. Zur weiteren Identificirung wurde die Substanz in wenig verdünnter Essigsäure gelöst und Hydroxylaminchlorhydrat zugefügt, wobei sich sehr schnell das schwer lösliche Chlorhydrat des Oxims in filzigen Nadeln ausschied. Dieselben besaßen, einmal umkrystallisirt, den von Knorr angegebenen Schmelzpunkt. Wird die wässrige Lösung des Chlorhydrats mit Soda versetzt, so scheidet sich das Oxim krystallinisch ab. Aus Alkohol kam es in den von Knorr angegebenen charakteristischen Täfelchen vom Schmp. 212° heraus. Zum Vergleich wurde etwas Codeinon aus Codein dargestellt, dessen Oxim sich mit dem von mir erhaltenen identisch erwies.

Hrn. Dr. E. Speyer, der mich bei diesem Versuche sehr eifrig unterstützt hat, möchte ich auch hier bestens danken.

123. Carl Bülow und C. Schmid: Synthese des Nencki-Sieber'schen Gallaceteins, $C_{16}H_{12}O_6$.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 20. Februar 1906.)

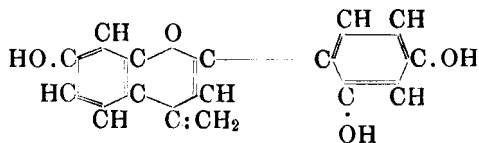
Vor zwei Jahren haben Bülow und Sautermeister durch Ab-¹⁾ und Aufbau²⁾ die Constitution des Nencki-Sieber'schen »Resaceteins«³⁾ festgestellt. Diese Substanz war 1881 von den genannten Chemikern dargestellt worden, als sie bei einer Temperatur von 150° und darüber Chlorzink auf ein Gemenge von Resorcin und Eisessig einwirken liessen. Daneben entstand Resacetonphenon. Die Menge des Letzteren fiel, je mehr Chlorzink im Verhältniss zum Eisessig angewandt wurde, unter gleichzeitiger Zunahme der Farbstoffausbeute. Daraus schloss man, dass Resacetein auch aus dem reinen Keton zu gewinnen sein würde. Das gelang. Die Verbindung zeichnete sich durch die für einen stickstofffreien Körper auffallende Eigenschaft aus, mit starken Mineralsäuren Salze zu bilden, eine Erscheinung, die es mit den von Bülow aufgefundenen

¹⁾ Bülow, diese Berichte 36, 730 [1903].

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

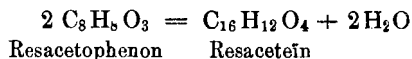
³⁾ Nencki und Sieber, Journ. für prakt. Chem. [2] 23, 541 [1881].

Benzopyranolen theilte. Dies charakteristische Merkmal liess auf einen inneren Zusammenhang beider schliessen, und wirklich konnten wir auch den sicheren experimentellen Beweis führen, dass dem »Resacetein« die Constitutionsformel



zukommt. Es ist demgemäss wissenschaftlich als 2-(2.4-Dioxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] zu bezeichnen. Wir synthetisirten es durch Kuppelung von Resorcin mit 2.5-Dimethoxybenzoyl-aceton nach der für die Darstellung von Benzopyranolabkömmlingen üblichen Art und entmethylirten das primär gewonnene 2-(2.4-Dimethoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol].

Neben noch anderen Producten stellten Nencki und Sieber auch aus Gallacetophenon durch Verschmelzen mit Chlorzink einen Farbstoff her, dem sie nach Analogie ihrer Bildungsgleichung für Resacetein:



die Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$ zuertheilen und darauf hinwiesen, dass er isomer mit dem »Hämatein« des Blauholzes sei. Er soll als »Gallacetein« bezeichnet werden.

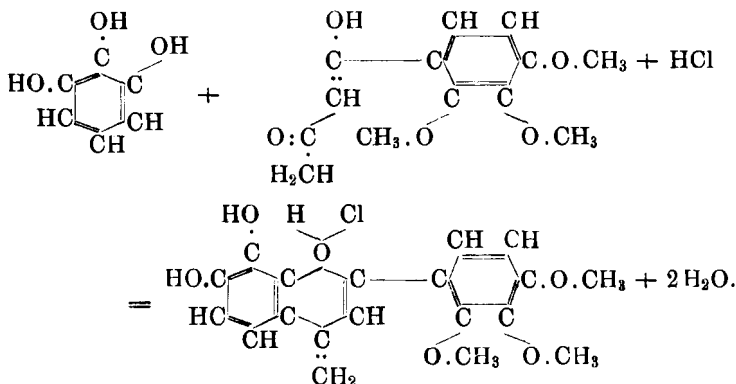
Rasinski¹⁾ setzte diese Untersuchungen Nencki's und Sieber's fort und berichtet, »dass der Gallacetophenon-Farbstoff in Säuren mit gelber, in Alkalien mit schön rother Farbe löslich ist. Lösungen letzterer Art seien indessen sehr unbeständig«, weshalb er kein Hämatein sein könne (Nencki und Sieber).

Wir haben nun versucht, unter Zugrundelegung der Bülow-Sautermeister'schen Synthese des »Resaceteins« auch das »Gallacetein« durch Combination geeigneter Körper aufzubauen, um seine seither in Dunkel gehüllte Constitution einwandfrei aufzuklären und die Eigenschaften dieses in theoretischer und coloristischer Beziehung interessanten Farbstoffes zu studiren.

Wir kamen zum Ziel durch Verkuppelung von 1.2.3-Trioxybenzol mit 2.3.4-Trimethoxybenzoyl-aceton in eisessigsaurer Lösung mittels getrockneten Chlorwasserstoffgases.

¹⁾ Rasinski, Journ. für prakt. Chem. [2] 26, 53 [1882].

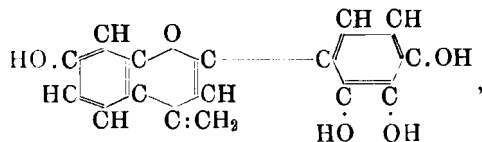
Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



Dieser Aether wurde entalkylirt durch zwölfstündiges Erhitzen mit der 14-fachen Menge concentrirter wässriger Salzsäure im Bombenrohr auf 150—180°.

Das 2-(2.3.4-Trioxyphenyl)-4-anhydromethyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranol], welches in Form seines salzsauren Salzes auskrystallisirt, stimmt in seinem ganzen Verhalten vollkommen mit dem des »Gallaceteins« überein, sodass nunmehr auch dieser Körper in die Reihe der Benzopyranole mit bekannter Atomgruppierung einzufügen ist.

In einer vorhergehenden Abhandlung¹⁾ haben wir gezeigt, dass die aus Resorcin und 2.3.4-Trimethoxybenzoyl-aceton entstehende Verbindung



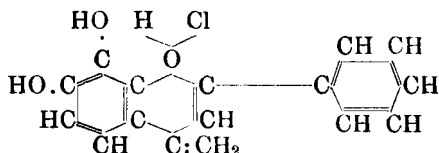
welche die gleiche procentische Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$ wie das »Brasileïn« hat, trotz ihrer drei einander benachbarten Hydroxyle, im anhängenden Phenylkern keine besonders hervorragenden Eigenschaften als Lackfarbstoff besitzt, wie man wohl hätte erwarten können. In einem gewissen Gegensatz dazu steht das coloristische Verhalten des Gallaceteins; denn es zeigt Vorzüge, die man einem guten Lackfarbstoff zuschreiben darf.

Wir müssen also schliessen: In der Benzopyranolreihe sind es nicht die auxochromen Gruppen des anhängenden Phenylrestes, son-

¹⁾ Bülow und Schmid, diese Berichte 39, 214 [1906].

dern die am conjugirten Benzolkern des Benzopyranolcomplexes sitzenden, orthoständigen Hydroxyle, welche das färberische Verhalten der betreffenden Verbindungen bestimmen.

In Uebereinstimmung damit steht die Thatsache, dass auch das Combinationsproduct von Pyrogallol mit Benzoylacetone



die typischen Eigenschaften beizenziehender Farbstoffe zeigt.

Bemerkenswerth ist schliesslich noch, dass von allen bisher untersuchten Benzopyranolsalzen diejenigen des Gallaceteins die beständigsten sind, trotzdem, oder vielleicht besser: eben weil fünf Hydroxylgruppen dem chromogenen Complexe anhängen.

Experimenteller Theil.

2-(2.3.4-Trimethoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranol]-hydrochlorid.

12.6 g Pyrogallol und 25.2 g 2.3.4-Trimethoxybenzoylacetone¹⁾ wurden in 100 ccm gelinde erwärmtem Eisessig gelöst, und die Verkuppelung durch Einleiten von getrocknetem Salzsäuregas in die noch warme Flüssigkeit bewirkt. Hat sich diese dunkelrothbraun gefärbt, so beginnt man mit Eis zu kühlen und setzt die Zufuhr von Chlorwasserstoff bis zur Sättigung der Lösung fort. Dann stellt man das Ganze zwölf Stunden in die Kälte. Während dessen scheidet sich ein dicker Krystallbrei ab, den man mit dem gleichen Volumen Aether durchschüttelt, um nach etwa zwei Stunden das salzsaure Condensationsproduct abzunutschen. Es wird mit salzsäurehaltigem Aether gewaschen und an der Luft zwischen Fliesspapier getrocknet. Ausbeute: einige 90 pCt. der Theorie.

Das reine, mit einem Molekül Salzsäure krystallisirende Hydrochlorid erhält man aus seiner heissen, concentrirt-alkoholischen Lösung, der einige Tropfen reiner Salzsäure zugefügt worden waren, in schönen, granatrothen Prismen. Sie sind mit gleicher Nuance unter Dissociationserscheinung löslich in Wasser und in Eisessig, etwas schwerer in Alkohol und mit violetter Farbe in Pyridin. Von Chloroform werden sie kaum, von Aether und Benzol garnicht aufgenommen.

¹⁾ Blumberg und v. Kostanecki, diese Berichte 36, 2191 [1093], sowie Bülow und Schmid, diese Berichte 39, 217 [1906].

Verdünnte Aetzalkalien, sowie Ammoniak lösen die zunächst abgeschiedene Base mit blauer Farbe, die indessen bald, indem sich das Molekül unter Oxydation aufspaltet, missfarbig wird, um schliesslich in Gelbbraun überzugehen. Die gelbrothe, concentrirt-schwefelsaure Solution zeigt keine Fluorescenz. Im Röhrchen erhitzt, schmilzt das 2-(2.3.4-Trimethoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranol]-hydrochlorid unter Zersetzung bei 200—202.

0.2043 g Sbst.: 0.0790 g AgCl.

$C_{19}H_{18}O_6 \cdot HCl$. Ber. Cl 9.36. Gef. Cl 9.56.

2-(2.3.4-Trimethoxyphenyl)-4-anhydromethyl 7.8-dioxy-
[1.4-benzopyranol]-sulfat.

Krystallisirt man das vorstehend beschriebene Hydrochlorid wiederholt aus Alkohol um, dem 10 pCt concentrirte Schwefelsäure zugesetzt worden waren, so erhält man das Sulfat in leuchtend rothen, zu Sternen vereinigten Nadeln. Man wäscht es auf dem Filter mit Aether aus, um anhaftende Säure zu entfernen. Es ist in Wasser recht leicht, in Alkohol und Eisessig etwas weniger, schwierig in Chloroform und garnicht in Aether und Benzol löslich. Da sich die mit der Base verbundene Säure nicht verflüchtigt, so ist auch das Salz beim Liegenlassen an der Luft beständiger als das Hydrochlorid. Im Röhrchen erhitzt, schmilzt unser Sulfat unter Zersetzung bei 124°, nachdem es bei 115° zu erweichen begonnen hat.

0.6074 g Sbst.: 0.3267 g $BaSO_4$.

$C_{19}H_{18}O_6 \cdot H_2SO_4$. Ber. H_2SO_4 22.27. Gef. H_2SO_4 22.59.

2-(2.3.4-Trimethoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7.8-dioxy-
[1.4-benzopyranol]-pikrat.

Wird zur siedendheissen Lösung von 1 g des salzsauren Condensationsproductes in 100 ccm Alkohol eine ebensolche von 1 g Pikrinsäure in 50 ccm Weingeist hinzugegeben, so scheidet sich beim Erkalten das Pikrat in zu Büscheln vereinigten, zinnberrothen Nadeln ab. Das Präparat ist, nachdem es auf der Nutsche mit Aether, dem eine Spur Trinitrophenol zugesetzt wurde, gewaschen worden war, analysenrein.

Das pikrinsaure Salz ist in Alkohol, Chloroform und Eisessig schwer, in Wasser und Benzol kaum, in Aether und Ligroin aber garnicht löslich. Pyridin nimmt es mit braunrother Farbe auf. Es schmilzt unter Zersetzung bei 215°.

0.1797 g Sbst.: 11.5 ccm N (16°, 739 mm).

$C_{25}H_{21}O_{13}N_3$. Ber. N 7.36. Gef. N 7.35.

2-(2.3.4-Trimethoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7.8-dioxy-
[1.4-benzopyranol].

In krystallinischer Form — eine seltene Erscheinung bei der Herstellung von Basen der Benzopyranolreihe — erhält man die in der Ueberschrift genannte Verbindung, wenn man 2 g ihres salzsauren

Salzes, unter Zusatz von 2 Tropfen concentrirter Chlorwasserstoffsäure, in einem Liter kochenden Wassers löst und zur filtrirten Lösung heisse Natriumacetatlösung im Ueberschuss hinzusetzt. Sie scheidet sich nach kurzer Zeit in feinen, violett-schwarzen Nadelchen aus. Man filtrirt sie ab, wäscht sie mit Wasser und krystallisirt sie für die Analyse noch einmal aus Weingeist um: blauschwarze, zu Büscheln vereinigte Stäbchen, die in Wasser sehr wenig, besser und mit violetter Farbe in Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, am leichtesten aber löslich sind in Eisessig, die Lösung braunroth färbend. Schmp. 183—185°.

0.1183 g Sbst.: 0.2875 g CO₂, 0.0580 g H₂O

C₁₉H₁₈O₆. Ber. C 66.66, H 5.30.

Gef. » 66.29, » 5.46.

2-(2.3.4-Trimethoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7.8-diacetoxy-
[1.4-benzopyranol].

Zu den undankbarsten Reactionen in der Reihe der Benzopyranole gehört die Acetylirung der Basen. In vorliegendem Falle konnten wir, so viel wir auch die Versuche variirten, neben überreichen Mengen unentwirrbarer Zersetzungsproducte, nur etwa 3—3½ pCt. vom angewandten Salz in das gewünschte Diacetylderivat umwandeln.

3 g des 2-(2.3.4-Trimethoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranol]-hydrochlorids werden mit 25 ccm Essigsäureanhydrid und einem geringen Ueberschuss von entwässertem Natriumacetat eine halbe Stunde am Rückflusskühler zum schwachen Sieden erhitzt, wobei die Flüssigkeit eine schmutzig-braune Farbe annimmt. Das ausgeschiedene Kochsalz filtrirt man ab und stellt die Lösung mehrere Tage kalt. Im Laufe dieser Zeit scheidet sich eine kleine Menge krystallinischer Substanz aus, die nach dem Abnutschen zuerst mit wenig Alkohol, dann mit reinem Aether gewaschen wird. Die Mutterlauge kann man mit ruhigem Gewissen weggiessen.

Das 7.8-Diacetoxybenzopyranol ist in Alkohol nur wenig und in Aether garnicht löslich, lässt sich dagegen aus Benzol und Eisessig umkrystallisiren. Aus Ersterem kommt es in feinen, eosinrothen Nadelchen heraus, die für die Analyse 24 Stunden im Exsiccator über Paraffin getrocknet wurden. Ausbeute: 0.1 g. Schmp. unscharf.

0.0756 g Sbst.: 0.1822 g CO₂, 0.0317 g H₂O.

C₂₃H₂₂O₈. Ber. C 64.8, H 5.17.

Gef. » 65.7, » 5.46.

(Diese Zahlen lassen auf einen ganz geringen Gehalt an Benzol schliessen.)

Salzsaures Salz des Nencki-Sieber'schen Gallaceteins:

2-(2.3.4-Trioxyphenyl)-4-anhydromethyl-7.8-dioxy-
[1.4-benzopyranol]-hydrochlorid.

5 g unserer salzsauren Pyrogallol-2.3.4-Trimethoxybenzoylaceton-Kuppelung erhitzten wir mit 40 ccm reiner, concentrirter Salzsäure

einen Tag im Einschlussrohr auf 150—180°. Beim Erkalten krystallisirt das chlorwasserstoffsäure Pentaoxybenzopyranol in schönen, braunen, schief abgeschnittenen Nadeln, die schwach grünen Oberflächenschimmer zeigen, aus.

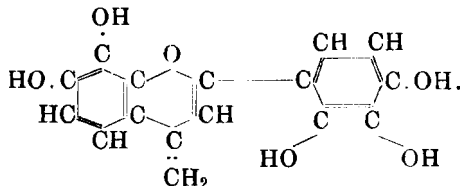
Beim Oeffnen des Rohres entweicht Methylchlorid. Man wäscht das Präparat mit salzsäurehaltigem Alkohol, dann mit ebensolchem Aether und trocknet es durch Liegenlassen an der Luft. Es ist selbst in siedendem Weingeist und auch in Eisessig nur sehr schwer löslich und bemerkenswerth beständig. Pyridin nimmt es mit braunrother, Natronlauge mit violettrother Farbe, die beim Verdünnen himbeerroth wird, und Ammoniak himbeerroth auf. Spuren des Salzes färben concentrirte Schwefelsäure rein gelb; die Lösung fluorescirt nicht. Im Röhrchen erhitzt, schmilzt es bei 280°, nachdem es sich bereits vorher stark zersetzt hatte. Es enthält 1 Mol. Krystallwasser.

0.1620 g Sbst.: 0.3207 g CO₂, 0.0642 g H₂O. — 0.3519 g Sbst.: 0.149 g AgCl.

C₁₆H₁₂O₆.HCl + H₂O. Ber. C 54.16, H 4.23, N 10.0.
Gef. » 53.99, » 4.41, » 10.4.

Nencki-Sieber's Gallacetein :

2-(2.3.4-Trioxyphenyl)-4-anhydromethyl-7.8-dioxy-
[1.4-benzopyranol],



Man löst 1 g des salzsauren Gallaceteins kalt in wenig Ammoniak, verdünnt die Lösung mit 200 ccm kochenden Wassers und macht alsdann sofort, um Aufspaltung und Oxydationen zu vermeiden, mit heisser Essigsäure schwach sauer. Dann scheidet sich die Base rasch in sehr kleinen, feinen, braunen Nadelchen, die ein Molekül Krystallwasser enthalten, aus. Nach dem Erkalten nutschet man sie ab, wäscht sie mit Wasser und trocknet sie 2 Tage im Exsiccator über Schwefelsäure.

Das Präparat zeigt alle Eigenschaften des Nencki-Sieber'schen Gallaceteins. Es ist leicht löslich in Pyridin, schwer löslich in Alkohol und Eisessig und unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. Die violettrothen, ätzalkalischen und ammoniakalischen Lösungen sind schon bei gewöhnlicher Temperatur wenig beständig, da die Farbe schnell in schmutzigbraun übergeht. Sein Schmelzpunkt ist der leichten

und langsamen Zersetzlichkeit des Moleküls wegen durchaus unscharf, das Erweichen beginnt von etwa 210° an.

Lässt man das Gallacetein längere Zeit im Exsiccator liegen, so verliert es einen Theil seines Krystallwassers.

0.1551 g Sbst.: 0.3465 g CO₂, 0.0592 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₆.H₂O. Ber. C 60.37, H 4.40.

Gef. » 60.90, » 4.25.

In Bezug auf die färberischen Eigenschaften des salzsauren, entalkylierten Salzes C₁₆H₁₂O₆.HCl + H₂O ist bemerkenswerth, dass es auf chromgebeizter Wolle violetter als Alizarinbraun färbt und in dieser Färbung eine ebenso gute Fixirung zeigt wie dieses. — Auf Alaunbeize ist die Echtheit geringer, die Blutechtheit deutlich erkennbar schlechter.

124. Hermann Leuchs: Ueber die Glycin-carbonsäure.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 29. Februar 1906.)

Das Carbaethoxylglycin lässt sich mit Hülfe von Thionylchlorid leicht in das entsprechende Säurechlorid überführen, das durch seine Umsetzungen¹⁾ als solches charakterisirt ist, wenn schon seine Analyse nicht angeführt worden ist. Das flüssige Chlorid kann nämlich nicht durch Destillation gereinigt werden, da es sich dabei zersetzt. Den Grund dieser Zersetzung habe ich darin gefunden, dass unter Abspaltung von Chloräthyl die Bildung eines Körpers erfolgt, der als intramolekulares Anhydrid der Glycincarbonsäure aufzufassen ist und dem daher folgende Strukturformel zukommt:



Man kann diese Substanz in einer Ausbeute von 30 pCt. der Theorie erhalten, wenn man das Carbäthoxylglycylchlorid längere Zeit auf 70° erwärmt, etwa 70 pCt. aber erzielt man durch Verwendung des Carbomethoxylglycylchlorides, bei dem die reactionsfähigere Methylgruppe bei niederer Temperatur eine glattere Umsetzung bewirkt.

Bemerkenswerth ist das Verhalten des Anhydrids der Glycincarbonsäure gegen Wasser. Bei 0° löst es sich darin auf ohne merkbare Veränderung; erst beim Erwärmen auf etwa 15° erfolgt Ent-

¹⁾ E. Fischer und E. Otto, diese Berichte 36, 2106 [1903].