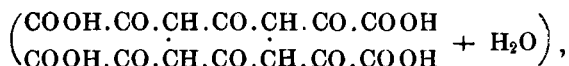


bade erwärmt. Nach Entfärben der Flüssigkeit mit Schwefeldioxyd und Abtreiben der Essigsäure durch Dampf wird der Rückstand ausgeäthert, wobei sich ein gelbes Pulver abscheidet. Diese Substanz (2.4 g) zersetzt sich, ohne zu schmelzen, über 250°, ist löslich in Ammoniak, Alkali und Soda mit tieferer röthlicher Farbe, wird aber aus der alkalischen Lösung durch Säuren nur allmählich ausgefällt. Sie löst sich nur sehr schwer in Essigester, Pyridin, Chloroform, Benzol, eher in Eisessig und Alkohol, und färbt sich nicht mit Eisenchlorid.

Nach den Analysenresultaten ist es nicht unmöglich, dass ein Condensationsproduct zweier Moleküle Acetondioxalester, unter Austritt von 4 Atomen Wasserstoff als Jodwasserstoff, vorliegt und zwar als Hydrat von der Formel:



indessen kann dies noch nicht mit Sicherheit behauptet werden.

0.1020 g Sbst.: 0.1440 g CO₂, 0.0250 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₁₆. Ber. C 38.53, H 2.75.

Gef. » 38.50, » 2.74.

Kiel, Chem. Institut der Universität.

583. Carl Bülow und Max Deseniss: Ueber die Combination von Phtalyl-acetylaceton mit Pyrogallol.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 18. October 1906.)

1.3-Diketone und ihre in der Methylengruppe monoalkylsubstituirten Derivate reagiren mit mehrwerthigen Phenolen unter geeigneten Bedingungen, indem sich Benzopyranol-Abkömmlinge bilden¹⁾. Diese Reaction ist bedingt durch das Vorhandensein eines labilen Wasserstoffatoms, da jene Körper nur entstehen können unter der Annahme, dass die sogen. 1.3-Diketone sich in die Ketoenolform R.CO.C(X):C(OH).R' umlagern.

Wenn sich nun trotzdem Phtalyl-acetessigester²⁾, in dem erwiesenermaassen ein solches labiles Wasserstoffatom nicht mehr vorhanden ist, mit geeigneten Phenolen in eisessigsaurer Lösung durch Einleiten von Salzsäuregas zu Cumarin-Abkömmlingen zusammen-

¹⁾ Bülow und Wagner, diese Berichte 34, 89 [1901]. — Bülow und Sicherer, diese Berichte 34, 2368 [1901]. — Bülow und Grotowsky, diese Berichte 35, 1519 [1902]. — Bülow und Deiglmayr, diese Berichte 37, 4528 [1904] u. s. w.

²⁾ Bülow, diese Berichte 38, 474 [1905].

zu reagiren und eine Verbindung zu liefern, welche wir bezeichnen müssen als 2-Methyl-3-phtalylaldehydsäure-4-anhydromethyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranol]. Seine chemischen Eigenschaften stehen mit der angenommenen Constitutionsformel in vollem Einklang.

Experimenteller Theil.

2-Methyl-3-phtalylaldehydsäure-4-anhydromethyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranol].

Man löst 4 g Phtalyl-acetylaceton und 2.2 g Pyrogallol in 60 ccm Eisessig und leitet in die Flüssigkeit einen langsamen Strom getrockneten Chlorwasserstoffgases ein, bis dieses unabsorbirt hindurchgeht. Die Operation dauert etwa zwei Stunden. Dabei färbt sich die Lösung tiefroth. Lässt man sie im geschlossenen Gefäss 8—10 Tage im Eisschrank stehen, so haben sich reichliche Mengen rother Krystalle abgeschieden, die man abnutscht, zuerst mit salzsäurehaltigem Alkohol, dann mit chlorwasserstoffgesättigtem Aether nachwäscht. Sie sind löslich in absolutem Alkohol und werden daraus durch Zusatz von Aether oder durch Salzsäure wieder ausgefällt. Für die Analyse müssen sie zweimal aus Salzsäure enthaltendem Alkohol umkrystallisirt und wie oben gewaschen werden. Dann legt man das Salz zwischen zwei Thonteller und verbrennt es nach 5—6 Stunden.

0.1697 g Sbst.: 0.3568 g CO₂, 0.0748 g H₂O. — 0.1644 g Sbst.: 0.342 g CO₂, 0.0655 g H₂O. — 0.261 g Sbst.: 0.091 g AgCl.

C₁₉H₁₄O₆.HCl + 1½ H₂O. Ber. C 56.78, H 4.48, Cl 8.84.
Gef. » 57.34, 56.74, » 4.94, 4.47, » 8.62.

Das salzsaure 2-Methyl-3-phtalylaldehydsäure-4-anhydromethyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranol] ist löslich in Aceton, Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Aether. Von reinem Wasser wird es nur zum Theil aufgenommen, da es starke hydrolytische Spaltung erleidet, und die abgetrennte Base für sich in Wasser unlöslich ist. Die fortschreitende Dissociation macht sich ohne weiteres durch Farbenveränderung kenntlich. Verdünnte Aetzlaugen und Ammoniak lösen die Base mit tiefblauer Farbe, die nach längerem Stehenlassen über Grün in Schmutzigschwarz umschlägt, eine Erscheinung, die durch Oxydationswirkung und gleichzeitige Aufspaltung des Pyronkernes erklärt werden muss.

Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, zersetzt sich das Salz bei etwa 109° tiefgreifend.

2-Methyl-3-phtalylaldehydsäure-4-anhydromethyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranol]-pikrat entsteht, wenn man zur alkoholischen Lösung

des Hydrochlorids etwas mehr als die berechnete Menge einer 10-procentigen Pikrinsäurelösung hinzufügt. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung des Pikrates, in Kryställchen, deren Farbe etwas heller roth ist als die des salzsauren Salzes.

Es löst sich schwer in Methyl- und Aethyl-Alkohol, desgleichen in Wasser, leichter in Eisessig, concentrirter Schwefelsäure, in Natron- und Soda-Lauge, in letztgenannten Solventien mit blaugrüner Farbe, während Natriumbicarbonatlösung es nur schwierig und mit rother Farbe aufnimmt, ein Beweis, dass sich in der Base keine freie Carboxylgruppe befindet. Zur Analyse wurde das rohe Pikrat zunächst mit etwas Alkohol ausgekocht und der Rückstand dann aus pikrinsäurehaltigem Eisessig umkrystallisirt. Das Salz verkohlt zwischen 195—200°.

0.1495 g Sbst.: 0.2882 g CO₂, 0.0379 g H₂O. — 0.1785 g Sbst.: 11.4 ccm N (20.5°, 731 mm).

C₂₅H₁₇O₁₃N₃. Ber. C 52.91, H 2.99, N 7.40.
Gef. » 52.57, » 2.84, » 7.19.

584. C. Harries: Zur Darstellung des Ozons.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 18. October 1906.)

In meiner Abhandlung über die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen¹⁾ habe ich auch einen von mir benutzten Apparat zur Darstellung des Ozons beschrieben und abgebildet. Dabei habe ich angegeben, dass unter den für die präparative Verwendung des ozonisirten Sauerstoffs als geeignet gefundenen Bedingungen ca. 5 6-proc. Ozon bei einer Durchschnittsgeschwindigkeit von 5—6 Liter Sauerstoff in 12 Minuten geliefert werden. Es ist nun unterlassen worden, mitzuthellen, dass diese Bestimmungen der Ozon-Concentration früher von meinem Mitarbeiter V. Weiss ausgeführt wurden, als der Apparat noch nicht seine jetzige vervollkommnete Gestalt besass; vornehmlich war damals noch kein Vorschaltwiderstand zur genauen Regulirung des Stromes angebracht. In der Folge zeigte sich nun, dass zur Ozonisirung von gleichen Mengen ungesättigter Körper viel kürzere Zeit als früher gebraucht wurde. So z. B. benötigten 10 g Kautschuk in Chloroformlösung früher, wie ich angegeben habe, ca. 10 Stdn., jetzt nur etwa die Hälfte, 5—6 Stunden, um vollständig in das Diozonid übergeführt zu werden.

¹⁾ Ann. d. Chem. 343, 344 [1906].