

129. W Dilthey:

Zur Kenntnis der Oxy-pyroniumsalse, ihrer Pseudo- und Anhydrobasen. (Über Pyryliumverbindungen, IV.)¹⁾

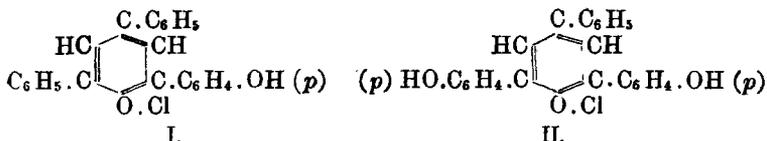
[Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium Erlangen.]

(Eingegangen am 23. April 1919.)

Nachdem in früheren Mitteilungen¹⁾ auf das ganz analoge Verhalten der Pyronium-²⁾ und Benzopyroniumsalse hingewiesen werden konnte, schien die Aufsuchung einer anderen Analogie interessant, nämlich die mit den Anthocyanidinen. Dazu bedurfte es der Einführung von Hydroxylgruppen in die Phenylreste des Pyryliummoleküls, wozu entweder die Entmethylierung vorhandener Methoxygruppen oder auch die direkte Synthese aus Phenol-Abkömmlingen in Betracht kam. Daß beide Wege gangbar sind, zeigen die folgenden Beispiele.

Besonders die Entmethylierung mit Salzsäure im Rohr verläuft glatt und quantitativ, da die entstehenden Chloride sehr beständig sind. Die andere, von den freien Oxyketonen ausgehende Methode arbeitet nicht so befriedigend. Sie ist der Kondensationsmethode mittels Acetanhydrids und Eisenchlorids nachgebildet, nur muß man hier das Eisenchlorid durch Zinkchlorid ersetzen. Man erhält alsdann die Hydroxylgruppen mit Essigsäure verbunden, die sich aber sehr leicht wieder entfernen läßt.

Von den beiden folgenden Salzen wurde I durch Entmethylierung, II jedoch nach beiden erwähnten Methoden erhalten.



Diese Salze zeigen nun die erwarteten Eigenschaften, d. h. sie sind sehr beständig bei hohem Schmelzpunkt, verraten Neigung, mit Wasser zu krystallisieren, sind etwas tiefer farbig als die entsprechenden Methoxyverbindungen und zeigen in Lösung keinerlei Fluoreszenz mehr. Alles dies sind ebenfalls Kennzeichen der Anthocyanidinsalze, die insbesondere auch keinerlei Fluoreszenzvermögen mehr besitzen. Dieses Verschwinden der Fluoreszenz darf man jedoch nur als

¹⁾ J. pr. [2] 94, 53 [1916]; 95, 107 [1917]; B. 50, 1008 [1917].

²⁾ Die Namen Pyronium und Pyrylium werden als gleichwertig gebraucht.

einen graduellen, nicht als einen prinzipiellen Unterschied von den bisher beschriebenen, fluoreszierenden Pyrylsalzen betrachten. Denn schon die Verschiebung der Fluorescenz von Grün nach Gelb durch eintretende Methoxygruppen ist, für das bloße Auge wenigstens, mit einer erheblichen Intensitätsverminderung der Fluorescenz verbunden, und so wäre es möglich, daß bei weiterer Verschiebung nach Rot eine nicht mehr wahrnehmbare Fluorescenzstärke erreicht wird. Daß erneutes Eintreten eines Hydroxyls vorhandene Fluorescenz zum Verschwinden bringt, findet man übrigens auch bei den Benzopyryliumsalzen Bülow's. Ja, auch bei den Anthocyanidinen scheint der Mangel an Fluorescenzvermögen nicht prinzipiell zu sein, denn Willstätter¹⁾ hebt die augenscheinlich durch Veränderung an einem Hydroxyl hervortretende Fluorescenz eines Anthocyans Pelargonin — besonders hervor.

Daß in den neuen Oxy-pyroniumsalsen lediglich die freien Hydroxylgruppen das Verschwinden der Fluorescenz bedingen, erkennt man aus dem Umstande, daß die acetylierten Salze, die durch leichtes Erwärmen von I und II mit Acetanhydrid erhalten werden, sehr stark grüne Fluorescenz aufweisen. (Dieselbe ist eine der stärksten, welche bisher in den verschiedenen Pyrylsalzreihen aufgefunden wurde.) Diese Fluorescenz geht quantitativ wieder verloren, wenn man die Acetylgruppen durch leichtes Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren oder Auflösen in kalter, konzentrierter Schwefelsäure wieder entfernt.

Hieraus geht hervor, daß die neuen und alten Pyrylsalze einheitlicher Formulierung bedürfen, worauf hinzuweisen deshalb nötig ist, weil ja in den Oxy-pyroniumsalsen zwei Sauerstoffatome in Konkurrenz um die Abdrängung des negativen Restes treten können, d. h. etwa die folgende Formel eines Chinopyronsalzes,



die derjenigen der sauren Benzaurinsalze entspricht, im Bereich der Möglichkeit liegt.

Das oben erwähnte Auftreten starker Fluorescenz durch Acetylierung und ihr Verschwinden durch Entacetylierung könnte auf den ersten Blick befremdend erscheinen. Fassen wir jedoch den Fluorescenz-Unterschied, wie oben geschehen, nur graduell auf, d. h. nehmen wir an, daß die Fluorescenz im Rot an Intensität so gering ist, daß sie dem bloßen Auge nicht mehr wahrnehmbar ist, so würde die Acetylierung eine Verschiebung der Fluorescenz nach dem violetten Ende des Spektrums bedeuten, der Einfluß der Acetylgruppe also als hypsoflor zu bezeichnen sein. Die Wirkung einer Acety-

¹⁾ A. 412, 116 [1916].

lierung auf die Fluorescenz läge also in demselben Sinne, wie die auf die Farbe, da bekanntlich die bathochrome Wirkung eines Hydroxyls durch Acetylierung erheblich geschwächt, wenn nicht in das Gegenteil verkehrt wird. In der Klasse der Pyrylsalze scheint nun allgemein zu gelten, daß solche Gruppen, denen man bathochromen Einfluß zuzuschreiben pflegt, auch bathoflor wirken. Mit der Fluorescenz-Intensität hat dies jedoch nichts zu tun.

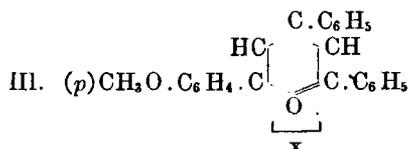
Vergleichen wir nun die Einwirkung alkalischer Mittel auf die Oxy-pyryoniumsalze mit den von Willstätter an den Anthocyanidinen beobachteten Tatsachen, so finden wir auch hier eine weitgehende Analogie. Wie die Anthocyanidine mit Säuren rot, neutral violett und mit Alkalien blau sind, so schlägt die ziegelrote Farbe der Oxy-pyryliumsalze mit kohlensauren Alkalien über violett nach blau um. Diese blaue Farbe kommt aber in unserem Falle nicht dem Alkalisalz, sondern der freien Base zu, und die violette Übergangsfarbe entspricht der Mischung von blau und rot. Löst man z. B. ein rotes Salz (Formel II) in etwas wasserhaltigem Pyridin, so wird die Farbe violett, da Pyridin als schwächere Base nicht imstande ist, alle Säure zu binden; gibt man jedoch zu dieser Lösung Soda oder Bicarbonat, so wird die Farbe rein blau. Die Lösung enthält aber kein Alkalisalz, sondern die freie blaue Base, welche, genügend Wasserzusatz vorausgesetzt, alsbald ausfällt. Der Aschegehalt, welchen sie in diesem Zustande aufweist, ist manchmal so groß, daß er ein Salz vortäuscht. Er kann jedoch gänzlich entfernt werden.

Diese blaue Base zeigt nun — und darin ähnelt sie wieder ganz den entsprechenden Anthocyanderivaten — folgende Eigenschaften: 1. Mit Säuren, auch den verdünntesten, gibt sie momentan die gelb-roten Salze. 2. Mit Wasser carbinolisiert sie sich äußerst leicht, und zwar stets dann, wenn man ihre Lösung in Alkohol oder Pyridin mit soviel Wasser versetzt, daß keine Fällung der blauen Base erfolgt. Alsdann entfärbt sich die Lösung nach längerem Stehen gänzlich unter Abscheidung des fast farblosen Carbinols. Daß dieser Übergang durch nichts anderes bewirkt wird als durch Anlagerung eines Moleküls Wasser, ergibt sich daraus, daß die Entziehung dieses Wassermoleküls durch Erhitzen wieder zur blauen Base zurückführt. Dementsprechend sind die Umsetzungen von Carbinol und Anhydrobase ganz analog. Mit Säuren entstehen in beiden Fällen die Salze, nur aus der Base rascher und leichter als aus dem Carbinol, da der Salzbildungs-Vorgang bei ersterer in einer reinen Anlagerung des Säuremoleküls, bei letzterer jedoch in einer Substitution besteht.

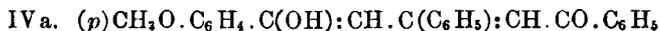
In alkoholischen Alkalien lösen sich die beiden Verbindungen mit gelbroter Farbe, welche sich von der ebenfalls gelbroten Farbe der Salze durch violetteren Ablauf unterscheidet.

Betrachtet man nun die Konstitutionsmöglichkeiten für die blaue Base, so wird man ebenso wie bei der zu ihr gehörenden Pseudobase zu verschiedenen Formeln geführt, je nachdem man die offene oder die Ring-Formulierung bevorzugt.

Da obige Erfahrungen nun an einer Dioxyverbindung gewonnen wurden, habe ich, um sichere Anhaltspunkte für die Beurteilung der Konstitution zu gewinnen, eine Hydroxylgruppe eliminiert und zu diesem Zweck durch Kombination von Benzal-acetophenon und *p*-Methoxy-acetophenon das Salz der Formel III dargestellt:



Für die diesem Salz zugrunde liegende Pseudobase kommen, da sie unsymmetrisch substituiert ist, zwei Formeln (IVa und b) in Betracht.



Da diese Verbindung gegenüber alkoholischem Kali wesentlich beständiger ist, als das nur Phenylreste enthaltende Homologe¹⁾ und, damit gekocht, nicht Benzoesäure, sondern Anissäure gibt, so muß die Enol-Gruppierung nicht dem Phenyl-, sondern dem Anisylrest benachbart, also Formel IVa maßgebend sein.

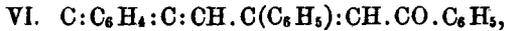
Die bei der Entmethylierung entstehende freie Hydroxylverbindung hat demnach die folgende Formel (V):



Diese Verbindung geht nun leicht unter Wasserverlust in eine blaue Base über, welche sich von der Dioxyverbindung nur durch einen etwas violetteren Ton unterscheidet, im übrigen aber in allen Umsetzungen derselben durchaus analog ist. Damit ist gezeigt, daß das zweite Hydroxyl zwar leicht bathochrom wirkt, bei der Formulierung zur Anhydrobase jedoch außer Betracht bleiben muß.

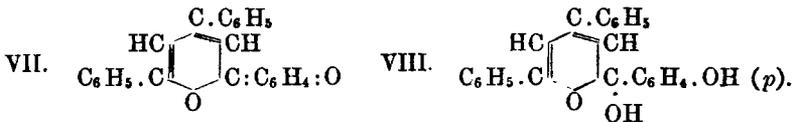
Die Anhydrierung erfolgt daher jedenfalls zwischen *p*-Hydroxyl und Enol-Hydroxyl unter Bildung eines chinoiden Benzolkerns (Formel VI):

¹⁾ J. pr. [2] 95, 109 [1917]



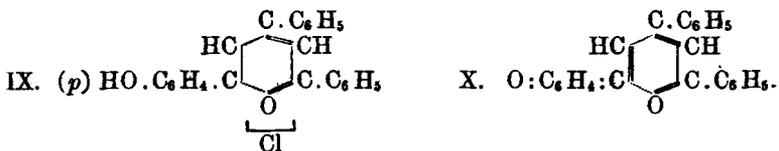
während das der Formel IV b entsprechende bisher nicht dargestellte Isomere nicht zur Bildung einer blauen Anhydrobase befähigt sein dürfte.

Da nun obige Formel VI deshalb unbefriedigend ist, weil sie eine bisher noch wenig erforschte Allenbindung aufweist, wollen wir die Entwicklung betrachten, die sich ergibt, wenn wir von einem reinen Oxoniumsalz mit vierwertigem Sauerstoff (I) ausgehen. Alsdann kommen wir für die blaue Base zu einem α -Pyronderivat (VII), welches nun aber durch Wasseranlagerung zu einem Pyranol (VIII) führt:



Nach neueren Untersuchungen scheint nun für diese Pseudobasen die Formulierung als Enole ungesättigter 1.5-Diketone gegenüber der Pyranolformel größere Wahrscheinlichkeit zu gewinnen. Nimmt man daher für die Anhydrobase die Ringformel an, so müßte man beim Übergang zum Enol die Aufspaltung des Ringes durch Wasser erwarten, womit gleichzeitig eine Umlagerung des Lückenbindungssystems verknüpft wäre.

Wir entgehen nun diesem Dilemma am besten, wenn wir von der Salzformel IX ausgehen, die man auch als Einlagerungsform (Carboxoniumformel) bezeichnen kann.



Der Verlust eines Moleküls Salzsäure führt alsdann zur blauen Base X, in welcher noch die nebenvalenzchemische Bindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff vorhanden ist. Durch Wasseranlagerung wird diese Bindung zum Enol (V) gelöst.

Schließlich sei noch erwähnt, daß außer Benzamaron auch aromatische 1.5-Diketone, welche Dimethylaminogruppen enthalten, zur Pyrrolsalzbildung gebracht werden konnten. Letztgenannte Salze zeigen in konzentrierten Säuren bei gelblicher Lösung kräftig grünelbe Fluoreszenz, während die Farbe beim Verdünnen mit Wasser in violett ohne Fluoreszenz umschlägt.

Versuche.

Eisensalz aus Benzal-acetophenon und *p*-Methoxy-acetophenon (Formel III).

4 2 g Benzalacetophenon und 3 g *p*-Methoxyacetophenon werden in 15 ccm heißem Acetanhydrid gelöst und noch heiß nach und nach mit festem Eisenchlorid-Hydrat so lange versetzt, bis die Ausscheidung von Krystallen beginnt. Es ist empfehlenswert, daß die Flüssigkeit hierbei ins Sieden kommt. Alsdann erwärmt man noch so lange auf dem Wasserbad, bis die Masse fast hart erscheint. Ausbeute 4.2 g. Aus Aceton-Benzol: ziegelrote Prismen, Schmp. 254—255° (unkorr.).

Dasselbe Salz, identifiziert durch die Mischprobe, wird auf analoge Weise erhalten durch Kombination von Benzal-*p*-Methoxyacetophenon mit Acetophenon, nur ist die Ausbeute in diesem Falle etwas geringer.

0.1120 g Sbst.: 8.3 ccm $\frac{1}{10}$ n. AgNO₃-Lsg.

C₂₄H₁₉O₂Cl₄Fe. Ber. Cl 26.41. Gef. Cl 26.28.

α -[4-Methoxy-phenyl]- γ , ϵ -diphenyl- α -oxy- ϵ -oxo- α , γ -pentadien (Formel IVa).

Eine kalte Lösung obigen Eisensalzes in Wasser wird mit Soda oder Bicarbonat versetzt, wobei sich das Enol meist ölig abscheidet. In dieser Form kann es leicht ausgeäthert werden, während es in festem Zustand in Äther schwer löslich ist. Die ätherische Lösung wird auf ein nicht zu kleines Volumen eingedampft und läßt darauf, oft erst nach längerem Stehen in der Kälte, derbe Krystalle fallen. Aus Äther fast farblose, einen leichten Stich ins Gelbliche aufweisende, durchsichtige Prismen, Schmp. 105—106° (unkorr.). Da die als Di-*p*-anisyl-2.6-phenyl-4-pyranol¹⁾ bezeichnete, aus Benzaldehyd und *p*-Methoxyacetophenon erhaltene Verbindung fast bei derselben Temperatur schmilzt, wurde durch die Mischprobe (Schmp. 95—97° unscharf) die Verschiedenheit beider Verbindungen, die sich um eine Methoxygruppe unterscheiden, bestätigt. (Die Mischprobe der betreffenden Eisensalze schmolz ebenfalls tiefer als die beiden fast denselben Schmelzpunkt aufweisenden reinen Eisensalze.) In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Enol mit rotgelber Farbe und oranger, nicht sehr starker Fluorescenz, die in Farbe und Intensität kaum von derjenigen zu unterscheiden ist, welche die um eine bzw. zwei Methoxygruppen reicheren Enole²⁾ mit konzentrierter Schwefelsäure aufweisen.

¹⁾ J. pr. [2] 95, 119 [1917

²⁾ l. c. und ebenda S. 117.

7.752 mg Sbst.: 22.97 mg CO₂, 3.764 mg H₂O

C₂₄H₂₀O₃. Ber. C 80.9, H 5.6.

Gef. » 80.84, » 5.69.

Dieses Enol ist gegenüber alkoholischem Kali recht beständig. Es bedarf z. B. zweistündigen Kochens damit, um 1 g desselben in Anissäure und ein nicht näher untersuchtes Öl zu spalten.

Pikrat. Aus Äther und Aceton-Benzol, orange, feine Nadeln, Schmp. 237—238° (unkorr.).

7.594 mg Sbst.: 0.594 ccm N (13°, 741 mm). — 7.132 mg Sbst.: 0.594 ccm N (11.5°, 728 mm).

C₃₀H₂₁O₉N₃ + 1/2 Mol. Pikrinsäure. Ber. N 9.24. Gef. N 8.92, 9.38.

Man vergleiche dieses Pikrat mit demjenigen der entsprechenden Diphenyl- und Dianisylverbindungen,

Entmethylierung des Enols.

Diphenyl-2.4-[4'-oxy-phenyl]-6-pyryliumchlorid (Formel IX).

2 g obigen Enols* wurden mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure im Rohr zwei Stunden auf 160° erhitzt, wodurch ein rotes Chlorid entstand und Chlormethyl frei wurde. Aus angesäuertem Alkohol mit Äther dunkel gelbrote Prismen, Schmp. 293—294° (unkorr.). Sie sind leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton mit gelbroter Farbe ohne jede Fluorescenz. Doppelsalze dieses Chlorids waren nicht gut erhältlich.

0.0970 g Sbst.: 2.7 ccm 1/10-n. AgNO₃-Lsg.

C₂₂H₁₇O₂Cl. Ber. Cl 9.84. Gef. 9.87.

Löst man dieses Chlorid in destilliertem Wasser und versetzt mit ganz schwachem Alkali (Leitungswasser genügt hierzu schon!), so färbt sich die gelbrote Lösung alsbald violett, und nach einiger Zeit flockt die violettblaue Anhydrobase aus. Auch mit Ammoniak findet dies statt. Infolge Überführung in Diphenyl-2.4-[4'-oxy-phenyl]-6-pyridin entfärbt sich jedoch der Niederschlag alsbald. (Im übrigen siehe die bei der Dioxyverbindung genau beschriebenen Umsetzungen.) Führt man die Neutralisation in verdünntem Alkohol aus, so tritt zwar ebenfalls tiefe Violettfärbung auf; da aber die Ausscheidung der Anhydrobase in diesem Falle erheblich langsamer erfolgt, findet gleichzeitig Carbinolisierung zur Pseudobase statt, die auf diese Weise in bläulichgrauen Nadelchen erhalten wird, vorausgesetzt, daß man der Krystallisation genügend Zeit läßt.

α-[4-Oxy-phenyl]-γ, ε diphenyl-μ-oxy-ε-oxo- α, γ-pentadien (Formel V).

Die beste Methode, um die Verbindung rein, d. h. frei von blauen Tönen, die der Anhydrobase, und frei von braunroten, die den Salzen

angehören, zu erhalten, ist die folgende: Man löst das Chlorid in möglichst wenig Pyridin, versetzt mit Alkohol und viel Wasser und darauf im Scheidetrichter mit Äther. Beide Schichten sind alsdann tief violett gefärbt. Die Farbe verschwindet jedoch mit fortschreitender Carbinolisierung zusehends, und wenn sie ganz verschwunden ist und nur noch ein schwaches Gelb übrig bleibt, läßt man die wäßrige Schicht ab, wäscht den Äther gründlich mit Wasser und verdampft ihn nach Trocknen über Chlorcalcium, bis sich die ersten Krystalle am Rande zeigen. Da das Enol nach Entfernung des Pyridins in Äther schwer löslich ist, muß die Operation sehr rasch ausgeführt werden. Fast farblose, ganz schwach gelbliche, feine Nadeln, die bei 100° fast ohne jede Veränderung getrocknet werden können. Bei längerem Erhitzen nehmen sie jedoch einen taubengrauen Ton an. Steigert man die Temperatur langsam, so vertieft sich die blaue Farbe immer mehr, bis bei ca. 160° (unkorr.) Schmelzfluß eintritt. (Es ist dies der Schmelzpunkt der Anhydrobase.) In Essigsäure-anhydrid löst sich das Enol gelbrot; kocht man jedoch, so hellt sich die Lösung infolge Acetylierung auf und nimmt kräftig gelbgrüne Fluorescenz an. In kalter, verdünnter Essigsäure ist das Enol wenig veränderlich, beiße löst es braunrot. Alkoholisches Kali löst gelbrot.

8.118 mg Sbst.: 24.088 mg CO₂, 3.78 mg H₂O.

C₂₂H₁₈O₃. Ber. C 80.74, H 5.26.

Gef. » 80.95, » 5.21.

Wasserbestimmung:

Nach einstündigem Trocknen im Toluolbad zeigte sich die Substanz fast ganz unverändert. Erst zwischen 130° und 140° tritt Bläuung ein; dabei schmilzt die Substanz in der Regel zusammen. Der Gewichtsverlust beträgt alsdann etwa 3%, während der Rest des Wassers dieser Schmelze ohne Temperaturerhöhung nur nach sehr lange fortgesetztem Erhitzen entzogen wird. Leicht geschieht dies (nach 1 Stunde) bei ca. 155°.

0.2683 g Sbst. verloren 0.0139 g H₂O. — 7.302 mg Sbst. verloren 0.398 mg H₂O. — 7.288 mg Sbst. verloren 0.381 mg H₂O.

Ber. 1 H₂O 5.26. Gef. 1 H₂O 5.18, 5.45, 5.23.

Anhydrobase (Formel X).

Die Darstellung dieser Base erfolgt am besten nach der bei der Wasserbestimmung angegebenen Weise. Die Schmelze erstarrt zu einer harten, spröden, blauen Masse, die zwar in Äther, Alkohol, Pyridin, Chloroform löslich, jedoch nur schwierig krystallisierbar ist. Will man Krystalle erzielen, so löst man am besten in kaltem Pyridin und fällt sofort mit Wasser. So erhält man haarförmige, braun

durchscheinende, violett-blaue Gebilde mit gelbbraunem Oberflächenschimmer; Schmp. 164° (unkorr.).

In trockenem Zustand und bei Abwesenheit von Säure ist die Anhydrobase haltbar; in Lösung carbinolisiert sie sich sehr bald, während geringe Säurespuren, auch ganz verdünnte Essigsäure, in der Kälte sofort Salzbildung hervorrufen. Gegen alkoholisches Alkali und Ammoniak verhält sie sich wie das Enol.

8.006 mg Sbst.: 24.966 mg CO₂, 3.784 mg H₂O. — 6.907 mg Sbst.: 21.602 mg CO₂, 3.062 mg H₂O.

C₂₃H₁₆O₂. Ber. C 85.2, H 4.9.
Gef. » 85.07, 84.93, » 5.22, 4.96.

Salze der Diacetylverbindung aus Benzal-*p*-oxy-acetophenon und *p*-Oxy-acetophenon (nach Formel II).

2.3 g Benzal-*p*-oxy-acetophenon und 1.4 g *p*-Oxy-acetophenon wurden in 15 ccm heißem Acetanhydrid gelöst und mit 3 g Chlorzink versetzt, wodurch sich die Flüssigkeit dunkelrot färbt. Hierauf kocht man 15 Min., wobei die Farbe sich aufhellt und kräftig gelbgrüne Fluorescenz zum Vorschein kommt. Nach längerem Stehen wird in wenig Wasser gegossen und damit so lange digeriert, bis die anfangs harzige Masse bröckelige Konsistenz angenommen hat. Nach Waschen mit wenig Alkohol und Äther hinterblieben 1.4 g eines braungelben Zinksalzes von unbestimmtem Schmelzpunkt. Dasselbe ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Wasser mit ungemein lebhafter gelbgrüner Fluorescenz.

Platinsalz. Aus der heißen alkoholischen Lösung des Zinksalzes mit Platinchlorid. In allen Lösungsmitteln schwer lösliche, mikroskopisch feine, orange Nadelchen. Schmp. 258—259° (unkorr.).

8.988 mg Sbst.: 1.424 mg Pt. — 14.796 mg Sbst.: 2.314 mg Pt.

C₅₄H₄₂O₁₀Cl₆Pt. Ber. Pt 15.52. Gef. Pt 15.84, 15.64.

Diacetylverbindung der Pseudobase,
(*p*)CH₂.CO.O.C₆H₄.C(OH):CH.C(C₆H₅):CH.CO.C₆H₄.O.CO.CH₂(*p*).

Da die Basizität des Komplexes verhältnismäßig gering ist, hat man nur nötig, obiges Zinksalz mit 10-proz. Natriumacetatlösung zu übergießen, wobei sich dasselbe nach und nach in eine graue, amorphe Masse verwandelt, die, aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert, in feinen, seidenglänzenden, fast farblosen Nadeln, Schmp. 122° (unkorr.), erhalten wird.

6.794 mg Sbst.: 18.286 mg CO₂, 2.99 mg H₂O.

C₂₇H₂₂O₆. Ber. C 73.34, H 4.98.
Gef. » 73.42, » 4.93.

Kalter Eisessig löst dieses Enol fast ohne Farberscheinung, beim Erwärmen tritt jedoch sofort infolge Salzbildung ungemein lebhaft gelbgrüne Fluorescenz auf, die auch bei starker Verdünnung sichtbar bleibt. Kocht man eine derartige oder alkoholische Lösung mit Mineralsäuren, so werden die Acetylgruppen abgespalten, und unter Rotfärbung der Flüssigkeit verschwindet die Fluorescenz. Kalte, konzentrierte Schwefelsäure entacetyliert sofort, die gelbrote, nicht fluorescierende Lösung läßt mit wenig Wasser das rote Sulfat fallen. Die Abspaltung der Acetylgruppen kann ebenfalls durch alkalische Mittel geschehen.

Saures Pikrat der Diacetylverbindung.

Aus der heißen alkoholischen Lösung der Diacetylverbindung mit Pikrinsäure. Lange, gelbe Nadeln. Schmp. 232—234° (unkorr., unter Zersetzung).

7.132 mg Sbst.: 0.60 ccm N (15°, 742 mm).

$C_{23}H_{23}O_{12}N_3$, $C_6H_5O_7N_3$. Ber. N 9.52. Gef. N 9.55.

Perchlorat der Diacetylverbindung.

Aus Eisessig mit 70 % Überchlorsäure, wobei Erwärmen vermieden werden muß: orangegelbe, sechseckige Täfelchen mit abgerundeten Ecken. Schmp. 249—250° (unkorr.). Schwer löslich in Eisessig mit kräftiger Fluorescenz.

7.432 mg Sbst.: 16.718 mg CO_2 , 2.89 mg H_2O .

$C_{27}H_{21}O_9Cl$. Ber. C 61.78, H 4.01.

Gef. » 61.37, » 4.35.

Gibt, in alkoholischer Lösung mit wenig Natriumbicarbonat geschüttelt, keine Blaufärbung.

Chlorid der entacetylierten Base (Formel II).

Wird die Diacetylverbindung in Alkohol mit etwas konzentrierter Salzsäure bis zum Verschwinden jeglicher Fluorescenz gekocht, so erhält man schon in der Hitze orangefarbene Blättchen mit lebhaftem Messingglanz, die aus Alkohol umkrystallisiert werden können. Sie schmelzen nicht bis 320° und sind sehr beständig. Obwohl sie nach der Analyse $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthalten, kann dieses bei 120° nicht ausgetrieben werden.

5.68 mg Sbst. (bei 115° getrocknet): 14.957 mg CO_2 , 2.536 mg H_2O . —
5.972 mg Sbst. (aus Alkohol + HCl umkrystallisiert, über Chlorcalcium getrocknet): 15.646 mg CO_2 , 2.74 mg H_2O . 11.856 mg Sbst.: 4.17 mg AgCl.
— 16.258 mg Sbst.: 5.698 mg AgCl.

$C_{23}H_{17}O_3Cl + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 71.69, H 4.71, Cl 9.2.

Gef. » 71.84, 71.48, » 5.00, 5.13, » 8.7, 8.67.

Dieses Chlorid wird ebenfalls erhalten durch Entmethylieren des α, ϵ -Di-*p* anisyl- γ -phenyl- α -oxy- δ -oxo- α, γ -pentadiens ¹⁾ mit konzentrierter Salzsäure bei 160° (2 Stunden) im Rohr.

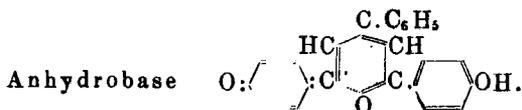
Perchlorat der entacetylierten Base.

Aus der Diacetylverbindung durch Kochen (zwecks Verseifung der Acetylgruppen) mit überschüssiger Überchlorsäure in Alkohol. Schmp. 296—298° (unkorr.). Ist in der Farbe dem Perchlorat der Diacetylverbindung ziemlich ähnlich, unterscheidet sich aber qualitativ von demselben dadurch, daß es in alkoholischer Lösung mit Leitungswasser sofort violette Farbe gibt. Der Analyse nach enthält es wie das Chlorid $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser.

6.09 mg Sbst.: 13.8 mg CO₂, 2.2 mg H₂O.

C₂₃H₁₇O₇Cl + $\frac{1}{2}$ H₂O. Ber. C 61.43, H 4.03.

Gef. > 61.82, > 4.04.



Zur Darstellung dieser Verbindung eignet sich das Chlorid seiner Schwerlöslichkeit wegen nicht, wohl aber das Perchlorat und Sulfat. Letzteres erhält man leicht durch Auflösen der Diacetylverbindung in kalter konzentrierter Schwefelsäure, da hierbei die Acetylgruppen abgespalten werden. Die klare Lösung gießt man auf wenig Eis, wodurch das Sulfat in fein verteilter Form ausfällt, in welcher es in Alkohol leicht löslich ist. Die alkoholische Lösung wird nun vorsichtig mit 10 proz. wäßriger Soda- oder Bicarbonatlösung neutralisiert, wobei die Farbe von gelbrot über violett nach blau umschlägt. Hat man vorher gelinde erwärmt, so fällt die Base in blauen Nadeln aus, die Kupferglanz zeigen. Diese Krystalle sind noch stark aschehaltig (bis zu 6 %). Man reinigt sie durch Auflösen in kaltem Pyridin und Fällen mit Wasser, wobei man, falls die Lösung sehr verdünnt war, äußerst feine, besenförmige Nadelchen, wenn konzentrierter, derbere Nadeln, die an den Enden verdickt erscheinen, oder büschelförmig verwachsen sind, erhält. Reine, aschefreie Base zersetzt sich gegen 340° unter Verkohlung.

5.52 mg Sbst.: 16.43 mg CO₂, 2.296 mg H₂O.

C₂₃H₁₆O₃. Ber. C 81.22, H 4.74.

Gef. > 81.2, > 4.66.

Diese Base kann ebenfalls erhalten werden durch Wasserabspaltung des weiter unten beschriebenen Enols.

Die Pyridin- oder Alkohollösung der Base ist zunächst rein blau im Gegensatz zu dem mehr violetten Ton, welchen die hydroxylfreie Base (siehe oben) besitzt. Die sofort beginnende Carbinolisierung

¹⁾ J. pr. [2] 95, 119 [1917].

macht den Ton jedoch alsbald violetter. Erwärmt man die Lösung, so tritt Farbumschlag nach gelb alsbald ein. (Die gelbe Farbe beruht auf der Anwesenheit geringer Mengen Säure.) Eine Spur Base, in reichlich Alkohol gelöst, hat nach 12 Stunden in der Kälte jede blaue Farbe verloren. Konzentrierte Lösungen entfärben sich in 3—4 Tagen. Voraussetzung für eine rein blaue Lösung der Base ist Abwesenheit jeder Spur von Säure. Dies gilt auch für die Lösung in Pyridin, welche durch minimale Säurespuren sofort violetter wird.

Versetzt man die Pyridinlösung der Base mit dem gleichen Volumen Alkohol in Wasser, so daß nichts ausfällt, so zeigt sich die Lösung dichroitisch, auffallend blau, durchfallend dunkelrot (wahrscheinlich infolge kolloidaler Lösung der Anhydrobase; möglicherweise ist jedoch auch Carboxoniumbase anwesend). Nach einiger Zeit krystallisiert aus dieser Lösung das farblose Carbinol (s. u.).

α, ε -Di-[4-oxy-phenyl]- γ -phenyl- α -oxy- ε -oxo- α, γ -pentadien,
(*p*) HO. C₆H₄. C(OH):CH. C(C₆H₅):CH. CO. C₆H₄. OH (*p*).

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt, wie oben angegeben, durch langsames Füllen einer Pyridin-Alkohol-Lösung der blauen Anhydrobase mit Wasser. Arbeitet man in großer Verdünnung und läßt man dem Enol ein paar Tage Zeit zur Krystallisation, so erscheint dasselbe in ganz farbloser Mutterlauge in fast farblosen, derben Nadeln, die keinen Schmelzpunkt zeigen.

4.629 mg Sbst.: 13.052 mg CO₂, 0.214 mg H₂O.

C₂₃H₁₈O₄. Ber. C 77.09, H 5.06.

Gef. > 76.92, > 5.37.

In kohlen-sauren Alkalien löst sich das Enol mit grünstichig hellgelber Farbe, in kaustisch-alkoholischem Alkali gelbrot. Mineralsäuren führen dasselbe leicht, besonders beim Erwärmen, in die entsprechenden Salze über. Ganz verdünnte Essigsäure hat keine Wirkung, erst beim Kochen tritt Gelbfärbung ein. (Unterschied von der Anhydrobase.)

Beim Erhitzen auf 100° erleidet das Enol keine sichtbare Veränderung. Zwischen 130° und 140° tritt jedoch Bläuung unter Wasserverlust ein, ohne daß die Substanz schmilzt. Zur Erzielung von Gewichtskonstanz ist jedoch 4—5 stündiges Erhitzen nötig.

5.44 mg Sbst.: 0.30 mg H₂O.

Ber. 1 H₂O 5.04. Gef. 1 H₂O 5.5.

Die Umsetzungen vorstehend beschriebener Verbindungen seien an einem Reagensglasversuch zusammengestellt. Zur Verwendung

kommt in ganz geringer Menge die Diacetylverbindung. Man überzeugt sich zunächst, daß sich dieselbe in Alkohol fast farblos, in Eisessig jedoch unter Pyryliumsalzbildung gelb mit intensiv gelbgrüner Fluorescenz auflöst. Man versetze nun die alkoholische Lösung mit etwas fester Soda und erwärme: Es entsteht eine braune Lösung. Sie erklärt sich wahrscheinlich dadurch, daß der saure Charakter des Enol-Hydroxyls durch die Acetylgruppen soweit verstärkt ist, daß eine kleine Menge Enolat entsteht. Kocht man nun unter tropfenweisem Zusatz von Wasser, so wird die Farbe schmutzig gelbgrün; weiterer Wasserzusatz bewirkt keine Fällung mehr. (Die Acetylgruppen sind abgespalten, in Lösung befindet sich Alkaliphenolat.) Neutralisiert man nun vorsichtig in der Kälte mit ganz verdünnter Essigsäure, so fällt das krystallinische freie Enol aus. Überschuß von Säure und leichtes Erwärmen löst das Enol wieder mit der gelbroten Farbe des Pyryliumsalzes. Versetzt man nun diese Lösung vorsichtig mit Bicarbonat, so schlägt die Farbe in das Blau der Anhydrobase um, die sich beim Stehen unter Enolbildung entfärbt.

130. F. F. Nord: Biochemische Bildung von Mercaptanen.

[Aus d. Chem. Abt. d. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. exper. Therapie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 23. April 1919.)

Im Jahre 1914 haben Neuberg und Nord¹⁾ gezeigt, daß der Thio-acetaldehyd von lebender Hefe, sowie von einer zellfreien Zymaselösung (Hefen-Macerationssaft) zum Äthylmercaptan reduziert wird. Dieses Verhalten stellt den Thio-acetaldehyd in vollkommene Parallele mit den gewöhnlichen Aldehyden, welche nach zahlreichen Versuchen von Neuberg und seinen Mitarbeitern besonders leicht durch phytochemische Reduktionen in die zugehörigen Alkohole übergeführt werden; die biochemische Hydrierung gelingt bei den Aldehyden der allerverschiedensten Reihen, den aliphatischen, den aromatischen sowie heterocyclischen Vertretern.

Gleich den Alkoholen sind auch die verschiedenen Mercaptane und deren Abkömmlinge, wenn auch zumeist in kleinen Mengen, im Tier- und Pflanzenreiche weit verbreitet. Wohl ist die gegenseitige Umwandlung beider Körperklassen in einander möglich, aber nur auf komplizierten Wegen. So erfolgt keine Schwefelung der Alkohole beim einfachen Zusammentreffen der letzteren mit Schwefelwasserstoff, während die Aldehyde unter diesen Bedingungen bekanntlich leicht

¹⁾ C. Neuberg u. F. F. Nord, B. 47, 2264 [1914]; Bio. Z. 67, 46 [1914].