

Analyse: Ber. für $(C_6H_3 \cdot NO_2)_2CO$.

Procente: C 57.77, H 2.22.

Gef. » » 57.55, » 2.66.

Trägt man das rothe Pseudoketon in mit Eis gekühlte rauchende Salpetersäure ein, so fällt durch Zusatz von Wasser zu der entstandenen Lösung ein flockiger braunrother Niederschlag, welcher in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist und auch von siedendem Eisessig nur schwer aufgenommen wird. Durch wiederholtes Umkristallisiren erhält man schliesslich kleine verfilzte Nadeln, welche beinahe weiss mit einem Stich ins Gelbliche sind, bei 310° , also 20° höher schmelzen als das Dinitrodiphenylenketon und gemäss der Analyse mit diesem isomer sind.

Analyse: Ber. für $(C_6H_3 \cdot NO_2)_2CO$.

Procente: C 57.77, H 2.22, N 10.37.

Gef. » » 57.40, 57.25, 57.44, » 2.70, 2.44, 2.62, » 10.39.

Die vorstehend beschriebenen Versuche sollen nach mancherlei Richtungen hin ergänzt und namentlich auch auf das sogen. Isodiphenylenketon von Carnelley und Dunn¹⁾ sowie auf die beiden isomeren Modificationen des Benzophenons ausgedehnt werden. Die gewonnenen Ergebnisse werden s. Z. in den Annalen der Chemie im Zusammenhang mitgetheilt werden.

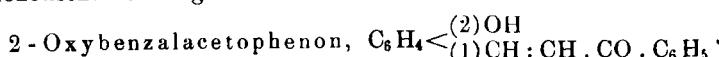
Göttingen, im Januar 1896.

42. H. Bablich und St. v. Kostanecki: Ueber Oxybenzalacetophenone.

(Eingegangen am 24. Januar.)

Aus Gründen, welche aus der nächsten Abhandlung näher ersichtlich sind, haben wir die Darstellung des *o*-Oxybenzalacetophenons aus Salicylaldehyd und Acetophenon unternommen und im Anschluss hieran auch den *m*- und *p*-Oxybenzaldehyd der analogen Reaction unterworfen.

Es zeigte sich, dass die Oxybenzalacetophenone aus allen drei Oxybenzaldehyden unschwer erhaltbar sind; man muss indessen eine bedeutend stärkere Natronlauge anwenden, als dies bei den meisten ähnlichen Condensationen der Fall ist, und zweckmässig in verdünnter alkoholischer Lösung arbeiten.



1 Theil Salicylaldehyd und 1 Theil Acetophenon werden in 6 Theilen Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 1 Theil Natron-

¹⁾ Diese Berichte 21, 2005.

hydrat in wenig Wasser versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich rothgelb, und nach einiger Zeit beginnt die partielle Ausscheidung des in Natronlauge schwer löslichen Natronsalzes des 2-Oxybenzalacetophenons. Man lässt das Ganze 24 Stunden stehen und giesst es alsdann in viel Wasser. Hierbei fällt ein Körper aus, der durch Auswaschen mit Alkali farblos erhalten werden kann, und der, wie in der Mittheilung von Cornelison und dem Einen von uns näher begründet ist, als o-Oxybenzalacetophenon aufzufassen ist.

Das 2-Oxybenzalacetophenon ist in Form seines Natronsalzes in der wässrigen Lösung enthalten und fällt aus derselben beim Ansäuern aus. Es ist zweckmäßig, den abfiltrirten Niederschlag in verdünnter Natronlauge aufzunehmen und die Lösung des Natronsalzes noch einmal zu filtriren, da häufig geringe Mengen von Benzaldiacetophenon im verdünnten Alkohol bei der ersten Filtration gelöst bleiben. Das wiederum durch Salzsäure in Freiheit gesetzte 2-Oxybenzalacetophenon muss sehr sorgfältig ausgewaschen werden, weil der Körper beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol gegen jede Spur von Salzsäure sehr empfindlich ist, indem dann die Krystallchen leicht eine grünliche Färbung annehmen. Das reine 2-Oxybenzalacetophenon krystallisiert hingegen aus verdünntem Alkohol in rein gelb gefärbten Blättern, die bei 153—155° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}O_2$.

Procente: C 80.36, H 5.36.

Gef. » » 80.21, » 5.42.

Die Verbindung ist in Alkohol sehr leicht löslich, etwas schwerer in heissem Benzol, ziemlich schwer in Chloroform und sehr schwer löslich in Schwefelkohlenstoff. Von verdünnter Natronlauge wird sie mit rothgelber Farbe aufgenommen, auf Zusatz von concentrirtem Alkali fällt das Natronsalz in orange gefärbten Nadeln aus. Mit conc. Schwefelsäure erhält man eine rothgelbe Färbung.

Acetyl-2-Oxybenzalacetophenon,



dargestellt durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol scheiden sich Krystallkrusten ab, die aus kleinen Blättchen bestehen. Schmp. 68—69°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}O_3$.

Procente: C 76.69, H 5.26.

Gef. » » 76.51, » 5.11.

Das Acetyl-2-Oxybenzalacetophenon nimmt in Schwefelkohlenstofflösung sehr leicht 2 Atome Brom auf¹⁾. Sofort beginnt die Aus-

¹⁾ Aus dem freien 2-Oxybenzalacetophenon konnten wir kein krystallisiertes Bromadditionsproduct erhalten. Das Brom wird hier nicht glatt addirt, sondern es wirkt zugleich substituierend, denn es entweicht Bromwasserstoffsäure.

scheidung von Krystallkrusten. Man lässt am besten den Schwefelkohlenstoff vollständig verdunsten und krystallisiert die zurückgebliebene Krystallmasse aus Alkohol um.

Das Acetyl-2-Oxybenzalacetophenondibromid, $\text{CH}_3\text{COO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, ist auch in siedendem Alkohol ziemlich schwer löslich und krystallisiert beim Erkalten der Lösung in blendend weissen Prismen, die bei $134-135^\circ$ schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_3$.

Procente: C 47.94, H 3.29, Br 37.55.
Gef. » » 47.91, » 3.34, » 37.05.

3-Oxybenzalacetophenon, $\text{C}_6\text{H}_4 < \overset{(3)\text{OH}}{(1)}\text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$: Zu seiner Darstellung wird *m*-Oxybenzaldehyd (1 Th.) und Acetophenon (1 Th.) in 6 Th. Alkohol gelöst und die Lösung mit 2 Th. Natronhydrat in 2 Th. Wasser versetzt. Die citronengelb gefärbte Flüssigkeit lässt man 24 Stunden stehen und giesst sie alsdann in verdünnte Salzsäure. Es bilden sich gelblich-weisse Klumpen, die nach kurzer Zeit fest werden. Sie werden auf dem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und auf Thontellern abgepresst. Behufs Reinigung wird das Product in verdünnter Natronlauge gelöst, die filtrirte Lösung mit Salzsäure ausgefällt und der Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. So werden weisse Blättchen erhalten, die bei $159-160^\circ$ schmelzen und in Alkohol, Benzol, Chloroform leicht, etwas schwerer in Schwefelkohlenstoff löslich sind.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$.

Procente: C 80.36, H 5.36.
Gef. » » 80.16, 80.00 » 5.46, 5.53.

In Alkali ist der Körper mit schwach gelber Farbe leicht löslich, conc. Schwefelsäure nimmt ihn mit gelber Farbe auf.

Das Acetyl-3-Oxybenzalacetophenon,

$\text{CH}_3 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$,

bildet aus verdünntem Alkohol umkrystallirt weisse Blättchen, die bei $102-103^\circ$ schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$.

Procente: C 76.69, H 5.26.
Gef. » » 76.58, » 5.50.

Acetyl-3-Oxybenzalacetophenondibromid,

$\text{CH}_3\text{COO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Die eben beschriebene Acetylverbindung wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und die berechnete Menge Brom ebenfalls in Schwefelkohlenstofflösung in kleinen Portionen zugegeben. Nachdem das Brom absorbirt war, wurde die Lösung in eine Krystallisierschale gegossen und der Schwefelkohlenstoff verdunsten gelassen. Die zurückbleibende Krystallkruste ist in Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff

leicht, schwerer in Alkohol löslich. Sie wurde aus Alkohol umkristallisiert, wobei weisse Nadeln vom Schmp. 170—171° erhalten wurden.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}Br_2O_3$.

Procente: C 47.94, H 3.29, Br 37.55.

Gef. » » 48.16, » 3.41, » 37.41.

Durch Kochen der alkoholischen Lösung mit aufgeschlämmtem Kupferpulver kann diese Verbindung entbromt werden; dabei wird das Acetyl-3-Oxybenzalacetophenon zurückhalten. Bei der gleichen Behandlung verliert auch das Acetyl-2-Oxybenzalacetophenondibromid das addirte Brom und geht in das Acetyl-2-Oxybenzalacetophenon über.

Bei der Paarung des *p*-Oxybenzaldehyds mit Acetophenon entsteht das

4-Oxybenzalacetophenon, $C_6H_4<(1)CH:CH.CO.C_6H_5$. Die Mengenverhältnisse waren bei seiner Darstellung genau dieselben, wie sie beim 2-Oxybenzalacetophenon angegeben wurden. Nach 24stündigem Stehen wird die tiefgelbe Lösung in verdünnte Salzsäure eingetragen, wobei sich das 4-Oxybenzalacetophenon zuerst ölig abscheidet, nach kurzer Zeit aber vollständig erstarrt. Es wird durch Lösen in Natronlauge, Ausfällen mit Salzsäure und mehrmaliges Umkristallisiren aus Benzol gereinigt. Es krystallisiert in schwach gelben Schüppchen, die bei 182—183.5° schmelzen und in Alkali mit tief gelber Farbe löslich sind. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist orangefarben.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}O_2$.

Procente: C 80.36, H 5.36.

Gef. » » 80.48, » 5.50.

Acetyl-4-Oxybenzalacetophenon,



Nach der üblichen Methode acetyliert, liefert das 4-Oxybenzalacetophenon eine aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln krystallisirende Acetylverbindung vom Schmp. 129—131°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}O_3$.

Procente: C 76.69, H 5.26.

Gef. » » 77.08, » 5.14.

Das Acetyl-4-Oxybenzalacetophenondibromid,



krystallisiert aus Alkohol in länglichen Blättchen vom Schmp. 148°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}Br_2O_3$.

Procente: C 47.94, H 3.29, Br 37.55.

Gef. » » 48.17, » 3.63, » 37.12.

Bern, Universitätslaboratorium.