

43. St. v. Kostanecki und J. Tambor: Ueber α -Cumaryl-Phenylketon.

(Eingegangen am 24. Januar.)

Von dem in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen 2-Oxybenzalacetophenon, $C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ | \\ CH : CH . CO . C_6H_5 \end{matrix}$, hofften wir zu dem

Flavon, $C_6H_4 < \begin{matrix} O-C . C_6H_5 \\ || \\ CO-CH \end{matrix}$, der Muttersubstanz des Chrysins, des

Fisetins und des Quercetins zu gelangen. Würde es nämlich gelingen, den Zimmtsäurerest in der erwähnten Verbindung, wie dies Baeyer bekanntlich bei der Zimmtsäure durchgeführt hat, in den Rest der Benzoylessigsäure überzuführen, so könnte das entstandene 2-Oxy-Benzoylacetophenon, $C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ | \\ CO . CH_2 . CO . C_6H_5 \end{matrix}$, durch Wasserabspaltung in das gesuchte Flavon übergehen.

Der mit Acetyl-2-Oxybenzalacetophenondibromid angestellte Versuch hat gezeigt, dass diese Verbindung sehr leicht durch alkoholisches Kali verändert wird. Wir erhielten hierbei einen Körper, der die Zusammensetzung des Flavons besitzt, indessen ganz anders constituiert ist.

Löst man das von Bablich und dem Einen von uns erhaltene Acetyl-2-Oxybenzalacetophenondibromid in Alkohol und setzt zu der warmen Lösung starke Kalilauge hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit momentan rothgelb, und auf Wasserzusatz setzt sich ein lockerer, krystallinischer Niederschlag ab, der nach dem Auswaschen mit Wasser kein Brom mehr enthält und unzersetzt bei 360° destillirt. Das Destillat erstarrt zu einer schwach gelben, strahligen Masse. Der Schmelzpunkt liegt bei 91° . Beim Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist werden sehr schwach gelblich gefärbte, rhombische Säulen erhalten, die von conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe ohne Fluorescenz aufgenommen werden.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{10}O_2$.

Procente: C 81.08, H 4.50.

Gef. » » 80.72, » 4.55.

Der Körper ist in wässrigen Alkalien vollständig unlöslich; beim Schmelzen mit Kalihydrat tritt Spaltung ein, wobei ein flüchtiges, stark riechendes Oel entweicht. Um dasselbe zu fassen, haben wir 1 Th. des Körpers und 10 Th. 30 prozentiger Kalilauge in einen Kolben gebracht, denselben mit einem Kühler verbunden und den Inhalt auf einem Asbestteller langsam eingedampft. Erst wenn der grösste Theil des Wassers entwichen ist, beginnt die Reaction. Es destilliert mit den Wasserdämpfen das riechende Oel über und sammelt

sich in der Vorlage in Form von farblosen, schweren Tropfen. Dieselben wurden mit Aether aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen. Es ging alles um 170°. Das Oel erwies sich bei der Analyse als Cumaron.

Analyse: Ber. für C₈H₆O.

Procente: C 81.35, H 5.08.

Gef. » » 81.14, » 5.28.

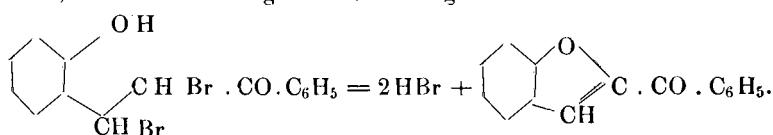
Die Färbung mit conc. Schwefelsäure war ganz dieselbe, wie bei dem uns durch die Freundlichkeit des Hrn. Krämer zur Verfügung gestellten Cumaron aus dem Steinkohlentheer. Auch die grosse Beständigkeit des von uns erhaltenen Oeles gegen starkes Alkali steht gut in Einklang mit der Angabe von Krämer und Spilker¹⁾, dass das Cumaron »selbst auf schmelzendes Alkali getröpfelt, bis auf ganz kleine Mengen, welche verkohlen, unverändert überdestillirt«.

Die nach dem Abtreiben des Cumarons zurückgebliebene Schmelze wurde in Wasser gelöst, filtrirt und angesäuert. Es fiel hierbei ein Niederschlag aus, der sich als Benzoësäure erwies.

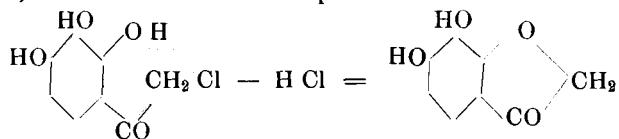
Der Körper C₁₅H₁₀O₂ wurde somit durch schmelzendes Alkali in Cumaron und Benzoësäure nach folgender Gleichung gespalten:



Hieraus ergibt sich auch unzweideutig seine Constitution. Der Körper stellt das α -Cumaryl-Phenylketon, C₆H₄C . CO . C₆H₅, vor, welches nach folgender Gleichung entstanden ist:



Es scheinen überhaupt solche *o*-hydroxylirte Verbindungen, die am zweiten Kohlenstoffatom der kohlenstoffhaltigen Seitenkette Halogene enthalten, zur Bildung sauerstoffhaltiger 5gliedriger Ringe sehr geneigt zu sein. Die Bildung der Cumarylsäure aus α -Brom-Cumarin und die Entstehung des Anhydro-Gallacetophenons von Nencki²⁾ aus dem Chlor-Gallacetophenon:



mögen als weitere Beispiele hier citirt werden.

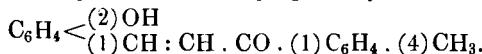
¹⁾ Diese Berichte 23, 78.

²⁾ Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 1893, 110.

Auf ganz analogem Wege hat Hr. Diamant ein Homologes des α -Cumaryl-Phenylketons, das α -Cumaryl-*p*-Tolylketon, dargestellt.

Durch Paarung von Salicylaldehyd mit Methyl-*p*-Tolylketon unter ganz denselben Bedingungen, wie sie bei der Darstellung des *o*-Oxybenzalacetophenons in der Mittheilung von Bablich und dem Einen von uns angegeben sind, erhielt er neben einem in Alkali unlöslichen Körper¹⁾ das in verdünnter Natronlauge lösliche

o-Oxybenzal-Methyl-*p*-Tolylketon,



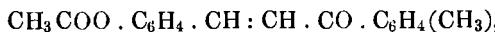
Dasselbe bildet gelbe Blättchen. Schmp. 152°. Die Lösungsfarbe in Alkali und in conc. Schwefelsäure ist orange.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$.

Procente: C 80.67, H 5.85.

Gef. » » 80.25, » 6.07.

Das Acetyl-*o*-Oxybenzal-Methyl-*p*-Tolylketon,



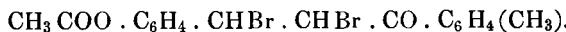
krystallisiert in Blättchen, die bei 112° schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3$.

Procente: C 77.14, H 5.71.

Gef. » » 77.19, 76.94; » 5.95, 5.77.

Acetyl-*o*-Oxybenzal-Methyl-*p*-Tolylketondibromid,

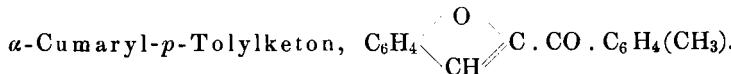


Rhombsche Tafeln vom Schmp. 136—137°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_3$.

Procente: C 49.14, H 3.64, Br 39.73.

Gef. » » 49.26, 49.48, » 3.83, 3.83, » 40.20.



Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es breite Spiesse. Schmp. 96°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$.

Procente: C 81.35, H 5.08.

Gef. » » 81.04, » 5.41.

Bei der Kalispaltung wurde Camaron und *p*-Toluylsäure erhalten.

Bern, Universitätslaboratorium.

¹⁾ cfr. die folgende Abhandlung.