

indem durchschnittlich 70 pCt. der theoretischen Menge erhalten werden. Man verfährt zweckmässig folgendermaassen:

1 Th. Bromdiphenacyl wird in 50 Th. 96proc. Spiritus gelöst und mit 2—3 Th. Magnesiumpulver 3 Stunden gekocht; die filtrirte Lösung wird auf $\frac{1}{3}$ ihres Volumens eingedampft und in der Kälte der Krystallisation überlassen. Das Diphenacyl scheidet sich in schwach gelb gefärbten Nadeln ab.

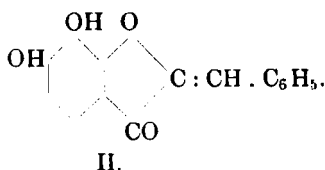
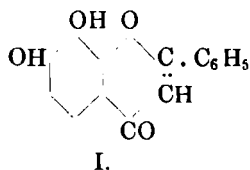
Allerdings ist dieses Product nicht ganz frei von Brom; nach einer Bestimmung enthielt es noch 0.8 pCt. Halogen. Es gelingt zwar durch energische Reduction auch die letzten Reste der Bromverbindung zu zerlegen, aber nur unter gleichzeitiger bedeutender Verringerung der Ausbeute; man unterbricht daher am besten die Operation, wie oben vorgeschrieben, wenn die Umsetzung nahezu vollendet ist, und reinigt das Rohproduct durch öfteres Umkrystallisiren aus wenig Alkohol; so erhält man immer noch 50 pCt. der Theorie an reiner Substanz.

Zur Bereitung des Diphenacyls behandelten Paal und Kapf¹⁾ den Phenacylbenzoylessigäther, ein an sich schon theures Material, in alkoholischer Lösung mit Aetzkali; nach 8—10 Tagen hatten sich 26—32 pCt. der Theorie an Diketon gebildet; frühere Versuche, wie die von Claus und Werner²⁾ ergaben noch ungünstigere Resultate. Die neue Darstellungsmethode ist deshalb durch Billigkeit und Erzielbarkeit den älteren Verfahren weit überlegen.

310. P. Friedlaender und H. Rüdts: Ueber Flavonderivate. II.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Vor Kurzem³⁾ berichteten wir über die Bildung einer Verbindung, welche durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Chloracetopyrogallol, $C_6H_2(OH)_3COCH_2Cl$, bei Gegenwart von Alkalien, oder aus Anhydroglycopyrogallol, $C_6H_2(OH)_2 < \overset{O}{\underset{\parallel}{CO}} > CH_2$, durch Säuren oder Alkalien entsteht. Wir betrachteten dieselbe als ein Isomeres des Chrysin und hielten die Formel I für den wahrscheinlichsten Ausdruck ihrer Constitution:

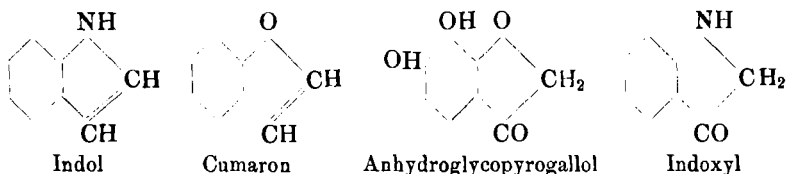


¹⁾ Diese Berichte 21, 3056.

²⁾ Diese Berichte 20, 1374.

³⁾ Diese Berichte 29, 878.

Wir möchten an dieser Stelle bemerken, dass noch ein anderes Schema (II) der Bildung und dem Verhalten der Substanz Rechnung trägt, halten aber die erste Formel (I) zunächst für die wahrscheinlichere. Wie sich das Cumaron in seiner Constitution und in manchen Reactionen dem Indol an die Seite stellen lässt,



so das Anhydroglycopyrogallol dem Indoxyl. Eine charakteristische Eigenschaft des letzteren ist nach den klassischen Untersuchungen von A. v. Baeyer¹⁾ die Fähigkeit, sich mit Aldehyden und Ketonen zu gefärbten Verbindungen, den sogen. Indogeniden, zu vereinigen, so mit Benzaldehyd zu einer gelb gefärbten Substanz, mit Isatin zu Indigroth (Indirubin). In der That reagirt nun auch Anhydroglycopyrogallol leicht mit Isatin.

Erhitzt man eine Lösung beider Körper (in molecularen Mengen) mit conc. Salzsäure, so scheiden sich nach kurzer Zeit reichliche Mengen rothbrauner amorpher Flocken aus, die sich aber durch vorsichtige Behandlung mit verdünntem Alkohol oder Essigsäure in kleine flache Nadelchen von derselben Nuance verwandeln lassen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_9NO_5$.

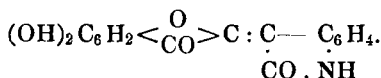
Procente: C 65.08, H 3.05, N 4.72.

Gef. „ „ 65.2, „ 3.4, „ 4.3.

Ammoniak löst in der Kälte mit blauvioletter Farbe, die beim Erhitzen in Rothviolet umschlägt. Beim Erkalten tritt die ursprüngliche Nuance wieder ein. Mit Natronlange entsteht eine grüne Lösung, aus der ein Ueberschuss grüne Flocken des Natronsalzes ausfällt. Auf chromebeizte Wolle färbt die Substanz braunviolette Töne.

Ein Acetylderivat, durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat dargestellt, krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in gelbrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 227° (ber. für $C_{16}H_6NO_5(COCH_3)_3$ N 3.32 pCt., gef. 3.40 pCt.).

Man könnte versucht sein, diese Verbindung nach Bildung und Eigenschaften als ein Dioxyindirubin aufzufassen, in welchem eine Imidgruppe durch Sauerstoff ersetzt ist und ihr folgende Formel zuzuschreiben:



¹⁾ Diese Berichte 16, 2196.

Es scheint uns jedoch wahrscheinlicher, auch hier die Bildung eines Pyronringes anzunehmen, wie bei der analogen Reaction des Benzaldehyds. Die Gründe, die uns veranlassen, für letzteres Product die Formel I eines Dioxyflavons beizubehalten, sind folgende:

Die Eigenschaften der Substanz stimmen hinreichend überein mit denen des Chrysin. Die Differenzen, die hinsichtlich der etwas gelberen Färbung der freien Verbindung, der sehr viel rötheren Nuance ihrer Salze und der Fähigkeit auf Beizen zu ziehen, bestehen, führen sich auf die Orthostellung der beiden Hydroxyle zurück. Sie sind nicht grösser, als sie z. B. zwischen Alizarin und isomeren Dioxyanthrachinonen beobachtet werden.

Gleich den natürlichen gelben Farbstoffen liefert auch das *o*-Dioxyflavon mit Mineralsäuren schön krystallisirende »Salze« (Additionsproducte), die schon durch Wasser in die Componenten gespalten werden. Ganz analog in dieser Hinsicht verhalten sich die Substitutionsproducte des *o*-Dioxyflavons, die sich bei Einwirkung von substituirten Benzaldehyden auf Chloracetopyrogallol bilden und über welche Hr. R. Löwy demnächst ausführlich berichten wird.

Ein weiteres Argument für die Flavonformel liegt unseres Erachtens in folgenden Beobachtungen: Ebenso wie Chloracetopyrogallol reagirt auch Bromresacetophenon, $C_6H_5(OH)_2COCH_2Br$, und Brompeonol, $C_6H_3-4-(OCH_3)-2-(OH)-1-COCH_2Br$, mit Aldehyden unter Bildung von schwerlöslichen gelben Condensationsproducten bei Gegenwart von Alkalien. Bromresacetophenon spaltet, wenn auch erst bei längerer Einwirkung von Alkalien, Bromwasserstoff ab und geht in ein indoxylartiges inneres Anhydrid über, aus welchem sich mit Aldehyden dieselben Verbindungen darstellen lassen, wie aus dem Bromproduct. Brompeonol zeigt eine derartige innere Condensation aber nicht mehr und es ist deshalb unwahrscheinlich, wenn auch nicht ganz ausgeschlossen, die intermediäre Bildung eines derartigen Körpers bei der gleichzeitigen Einwirkung von Alkalien und Aldehyden anzunehmen. Ohne eine derartige Annahme ist aber die Entstehung von Körpern der Formel II kaum verständlich.

Wir betrachten daher auch diese Verbindungen bis auf Weiteres als Oxy- resp. Methoxyflavone. Sie sind weniger gefärbt als die *o*-Dioxyflavone und färben nicht auf Beizen. Die Oxyflavone aus Resacetophenon lösen sich in Alkalien nicht rothviolet sondern gelb, die Methoxyderivate sind wie zu erwarten in Alkalien unlöslich. Die als Ausgangsmaterial für diese Synthesen benutzten, in der Seitenkette bromirten Resacetophenonderivate sind bisher nicht beschrieben. Die Methode von Nencki, Einwirkung von Chlor- oder Bromessigsäure und Chlorzink oder Phosphoroxychlorid, lässt beim Resorcin im Stich¹⁾, liefert übr-

¹⁾ Dzierzowski, diese Berichte 27, 1983.

gens auch beim Acetopyrogallol keine gute Ausbeute. Man ist auf Bromirung von Resacetophenon angewiesen und wir geben hierüber schon heute einige Resultate einer noch nicht abgeschlossenen Untersuchung, mit deren Ausarbeitung Hr. Brüll im hiesigen Laboratorium derzeit noch beschäftigt ist, da inzwischen auch von anderer Seite die Bromirung von Resacetophenonderivaten angekündigt ist.

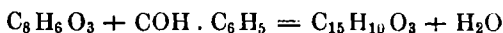
Ein Ersatz von Wasserstoff in der Seitenkette durch Brom erfolgt beim Resacetophenon erst nach völliger Acetylirung der Hydroxylgruppen. Andernfalls entstehen zunächst kernbromirte Producte, die erst bei weiterem Bromiren ω -Bromderivate liefern. Nun bildet sich eine Monoacetylverbindung schon bei gelinder Einwirkung von Essigsäureanhydrid. Bei energischerem Acetyliren mit Natriumacetat entstehen aber nach Y. Tahara¹⁾ complicirtere Condensationsproducte, auf die wir noch zurückkommen, da wir die von Tahara gegebene Constitutionsformel keinesfalls für richtig halten. Diacetylresacetophenon erhält man durch Erhitzen von Resacetophenon mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 165°. Es krystallisirt in schönen farblosen Nadeln vom Schmp. 38° und unterscheidet sich dadurch von der Monoacetverbindung, dass es von Eisenchlorid in verdünnter alkoholischer Lösung nicht violett gefärbt wird. Durch Einwirkung von 1 Mol. Brom in eisessigsaurer Lösung in der Wärme entsteht ein Bromderivat, dessen Reinigung bei Sommertemperatur auf Schwierigkeiten stösst und das wir vorläufig direct weiter verarbeitet haben. Es besteht jedenfalls der überwiegenden Menge nach aus $C_6H_3(OCOCH_3)_2COCH_2Br$. Durch längeres Kochen allmählich zugesetzter Sodalösung geht es fast vollständig in Lösung. Säuren fällen daraus eine bromfreie Verbindung, die nach passender Reinigung aus Wasser in ziemlich schwerlöslichen weissen Nadelchen erhalten wird, die bei 243° unter Zersetzung schmelzen und die Zusammensetzung $C_8H_6O_3$

Analyse: Ber. Procente: C 64.0, H 4.0.

Gef. » » 63.83, » 4.42.

und vermuthlich die Formel $C_6H_3(OH)<\overset{O}{CO}>CH_2$ besitzen.

Die Substanz reagirt durchaus analog dem Anhydroglycopyrogallol. Mit Aldehyden vereinigt sie sich sowohl beim Erwärmen mit Säuren wie mit Alkalien zu schwach gelb gefärbten, gut krystallisirenden Verbindungen, welche nach der Gleichung



entstehen. Dargestellt wurden die Substanzen aus Benzaldehyd, Furfurol, substituirten Benzaldehyden, z. B. Protocatechualdehyd. Letztere unterscheidet sich vom Fisetin in der Zusammensetzung

¹⁾ Diese Berichte 25, 1292.

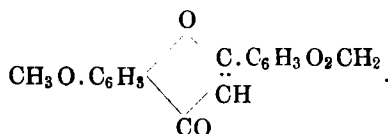
durch das Fehlen einer Hydroxylgruppe. Die alkalischen Lösungen sind gelb bis braungelb gefärbt. Die Acetylproducte sind fast durchgängig farblos.

Führt man das in analoger Weise dargestellte Acetylpeonol durch Behandeln mit Brom in Eisessig oder Schwefelkohlenstoff in Bromderivate über, so resultirt stets ein Gemisch von im Kern und in der Seitenkette bromirten Producten, die durch ihre verschiedene Löslichkeit getrennt werden können. Die Verbindung



ist die leichter lösliche. Schmp. 86—87°. (ber. Br 27.87, gef. 27.97).

Die Condensationsproducte mit Aldehyden, die sich quantitativ bilden, sind sehr schwach gelblich gefärbt und in Alkalien unlöslich. Wir betrachten sie vorläufig als Methoxyflavonderivate, z. B. das schön krystallisirende Product vom Schmp. 175° aus Piperonal als



Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_5$.

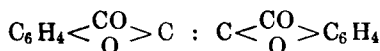
Procente: C 68.92, H 4.05.

Gef. » 68.33, » 4.23.

Aehnliche Producte entstehen mit zahlreichen anderen fetten und aromatischen Aldehyden.

Ein neben obigem Bromproduct im Kern bromirtes Monobrompeonol schmilzt bei 161.5°. Durch weiteres Bromiren in Eisessig mit 1 Mol. Brom entstehen weitere Dibromderivate, von denen eines ebenfalls ein Bromatom in der Seitenkette enthält und mit Aldehyden in bromirte Derivate übergeht, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Die oben skizzirten Versuche legen die Frage nahe (welche den Ausgangspunkt dieser Untersuchung bildete), ob Verbindungen existenzfähig resp. darstellbar seien, welche an Stelle der Imidgruppe des Indigblaus Sauerstoff enthalten, also nach der Formel



zusammengesetzt sind resp. sich davon ableiten.

Nach den bisherigen Erfahrungen sollten derartige Verbindungen ebenfalls gefärbt sein (vermuthlich roth) und eine sehr viel geringere Stabilität zeigen als Indigo. Der Zusammenhalt sauerstoffhaltiger fünfatomiger Ringe ist offenbar ein geringerer als der stickstoffhaltiger und wird in noch höherem Grade von dem Eintritt von Sauerstoffatomen sowohl in den Benzolkern wie in das Ringsystem beeinflusst.

So spaltet *o*-Oxyphenylglyoxylsäure im Gegensatz zu Isatinsäure nicht mehr Wasser ab. Bei Chloracetypyrogallol erfolgt die Ringschliessung schon beim Kochen mit Wasser, bei dem analogen Bromresaceto-phenon anscheinend sehr viel schwieriger.

Aus *p*-Methoxy-*o*-oxyacetophenonbromid gelang es uns bisher überhaupt nicht, in der gewünschten Weise Bromwasserstoff abzuspalten. Es scheint deshalb durchaus nicht sicher, ob bei einem nicht substituirten stickstofffreien Indigo der genügende Zusammenhalt des Ringsystems vorhanden sein wird. Bei einigen Substitutionsproducten haben wir indessen Andeutungen über die Bildung dieser Verbindungen und hoffen Näheres darüber bringen zu können.

Wien, Technologisches Gewerbemuseum.

311. E. Diepolder: Ueber 3 Nitro-*p*-oxybenzoësäure und 3 Amino-*p*-oxybenzoësäure.

(Eingegangen am 26. Juni.)

Für die Darstellung der 3 Nitro-*p*-oxybenzoësäure finden sich in der Literatur zwei Angaben, die erste rührt von Barth¹⁾, die zweite von Deninger²⁾ her. Die von Barth herrührende Methode ist die einfachste und beste, man löst darnach *p*-Oxybenzoësäure in einem Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure und 6 Vol. Wasser auf; man muss dabei erwärmen, indem sonst eine Reaction überhaupt nicht eintritt; erhitzt man dabei längere Zeit auf höhere Temperatur, so entsteht 1.2.4-Dinitrophenol unter Entwicklung von Kohlensäure, indem an die Stelle der Carboxylgruppe eine Nitrogruppe tritt.

Bei dem von Deninger angegebenen Verfahren kann diese Nebenreaction überhaupt nicht vermieden werden, indem dabei immer Dinitrophenol entsteht. Nach dieser Methode giesst man verdünnte erwärmte Schwefelsäure zu einem Gemisch von *p*-Oxybenzoësäure, Natriumnitrit und Wasser und erwärmt schliesslich auf dem Wasserbade.

Die Reinigung der so erhaltenen Rohproducte durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser ist mit beträchtlichen Verlusten verbunden. Das Rohproduct wurde daher auf das von Barth bereits beschriebene schwer lösliche rothe Baryumsalz verarbeitet. Die Darstellung des letzteren geschah durch Auflösen des Rohproducts in verdünntem Ammoniak; diese Lösung wurde so lange im Sieden erhalten, bis der Geruch nach Ammoniak sehr schwach geworden war, und dann mit einem Ueberschuss von Baryumchloridlösung versetzt, das rothe Baryumsalz schied sich dann sogleich aus. Wurde die Darstellung

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1866, 647.

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 42, 552.