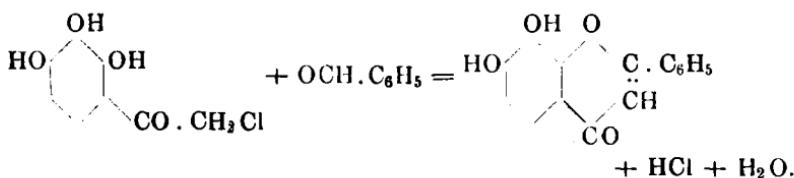


845. L. Kesselkau und St. v. Kostanecki: Zur Einwirkung
des Benzaldehyds auf Chloracetopyrogallol.

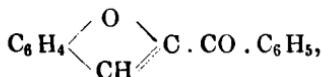
(Eingegangen am 11. Juli.)

Vor Kurzem haben Friedländer und Rüdt¹⁾ eine Arbeit unter dem Titel: »Die Darstellung von Flavonderivaten« veröffentlicht, in der sie einen Körper von der Formel $C_{15}H_{10}O_4$ als das 3, 4-Dioxy-flavon beschrieben haben, das durch die Einwirkung von Benzaldehyd auf Chloracetopyrogallol nach folgender Gleichung entstanden sein soll:



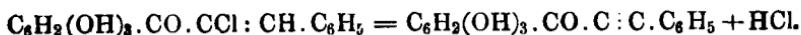
Diese Mittheilung hat uns aus folgendem Grunde in hohem Grade überrascht:

Kostanecki und Tambor²⁾ haben aus dem Acetyl-2-Oxy-benzalacetophenondibromid, $C_6H_5\text{COCH}_3\text{Br}_2\text{CHBrCO.C}_6H_5$, nicht das Flavon, sondern das α -Cumarylphenylketon,



erhalten und darauf aufmerksam gemacht, dass solche *o*-hydroxylirte Verbindungen, welche am zweiten Kohlenstoffatom der Seitenkette Halogene enthalten, zur Bildung sauerstoffhaltiger fünfgliedriger Ringe sehr geneigt sind. Sollten nun die Herren Friedländer und Rüdt bei dem von ihnen angestellten Versuche die leichte Schliessung des fünfgliedrigen Ringes vermieden und die Synthese eines sechsgliedrigen (γ -Pyron)-Ringes bewerkstelligt haben?

Theoretisch erschien das nicht unmöglich. Durch die Einwirkung des Benzaldehyds auf das Chloracetopyrogallol konnte z. B. im ersten Stadium der Reaction das ungesättigte Keton, $C_6H_2(OH)_3 \cdot CO \cdot CCl : CH \cdot C_6H_5$, entstehen und nun konnte das Halogen nicht mit dem Wasserstoffatom des Hydroxyls, sondern mit demjenigen der benachbarten Methingruppe als Salzsäure ausgetreten sein:



Die entstandene Verbindung hätte alsdann unter Auflösung der dreifachen Bindung Wasser addiren, dieses aber unter Bildung des sechsgliedrigen Ringes wiederum abspalten können, gerade so, wie

¹⁾ Diese Berichte 29, 878.

²⁾ Diese Berichte 29, 237.

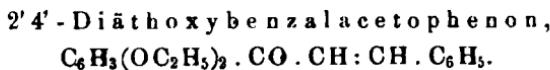
Kostanecki und Tambor es bei der Synthese des Flavons geplant haben.

Die Erkenntniss des wahren Vorgangs bei dieser Reaction war aber für uns von grossem Interesse, da auch uns die Untersuchung der im Ketonreste hydroxylirten *o*-Oxybenzalacetophenone nahe lag, nachdem wir das im Aldehydreste hydroxylirte 2-Oxybenzalacetophenon auf seine Fähigkeit zur Ringbildung näher geprüft hatten.

Das 2-Oxybenzalacetophenondibromid, $C_6H_4 < \overset{OH}{CHBr} \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$, lieferte uns nämlich unter Schliessung des fünfgliedrigen Ringes das α -Cumarylphenylketon; es blieb aber zu untersuchen, wie sich das isomere 2'-Oxybenzalacetophenondibromid,



bei der analogen Behandlung verhält, ob hier ebenfalls das am zweiten Kohlenstoffatom der kohlenstoffhaltigen Seitenkette stehende Halogenatom in Reaction tritt, oder ob das am dritten Kohlenstoffatom befindliche Bromatom mit dem Wasserstoffatom des Hydroxyls als Bromwasserstoffsäure austritt. Wir haben uns Mühe gegeben, das am leichtesten zugängliche *o*-hydroxylirte Acetophenon, das Resacetophenon, bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge mit Benzaldehyd zu dem entsprechenden ungesättigten Keton zu condensiren, jedoch sowohl bei dem Resacetophenon selbst, wie auch bei seinem Monoäthyläther ohne das gewünschte Resultat. Hingegen lässt sich der Resacetophenondiäthyläther mit Benzaldehyd sehr leicht paaren.



Zu seiner Darstellung verfährt man genau so wie es Kostanecki und Rossbach¹⁾ bei der Darstellung des Benzalacetophenons angegeben haben. Es bildet beim Umkristallisiren aus Alkohol schwach gelbe, lange, breite Spiesse, die bei 92—93° schmelzen und sich beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure orange färben, während die Lösung gelb gefärbt erscheint.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{20}O_3$.

Præcente: C 77.02, H 6.76.

Gef. » » 76.98, • 6.75.

Die Verbindung soll nun weiter untersucht werden.

In der Mittheilung von Friedländer und Rüdt fiel uns noch die Thatsache auf, dass der nach der Formel $C_{15}H_{10}O_4$ zusammengesetzte Körper auch aus dem Anhydroglycogallol und Benzaldehyd

¹⁾ Diese Berichte 29, 1488.

unter dem Einfluss von alkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht. Die Herren Friedländer und Rüdt sind der Ansicht, dass hierbei eine intermediäre Spaltung des Anhydrids unter Wasser- aufnahme und Bildung von Trioxyacetophenonalkohol anzunehmen sei. Wir dagegen glauben, dass gerade die Bildung des sogen. Dioxyflavons aus dem Anhydroglycogallol, $C_6H_4(OH)_2 < \overset{O}{\text{CO}} > \text{CH}_2$, einen Rück- schluss erlaubt auf den Reactionsverlauf bei seiner Darstellung aus dem Chloracetopyrogallol. Da, wie Nencki gezeigt hat, das Chloracetopyrogallol äusserst leicht in das Anhydroglycogallol übergeht, nehmen wir an, dass letzteres bei der Einwirkung des Benzaldehyds intermediär aus ersterem entsteht. Dieses so gebildete Anhydroglycogallol ist nun aber in seinem Bau dem (Pseudo)-Indoxyl ganz analog, das bekanntlich mit Aldehyden leicht reagirt. Demnach ist es sehr wahrscheinlich, dass auch das Anhydroglycogallol sich mit Aldehyden condensiren kann. Dem Benzaldehydderivat von Friedländer und Rüdt käme dann die Formel $C_6H_2(OH)_2 < \overset{O}{\text{CO}} > \text{C:CHC}_6\text{H}_5$ zu, wo- nach dieser Körper als ein Analogon der von Baeyer entdeckten Indogenide (also als ein Oxindogenid) zu betrachten wäre.

Um diese Verbindung näher kennen zu lernen, haben wir sie selbst dargestellt^{1).}

Benzalanhydroglycogallol, $C_{15}H_{10}O_4$.

Bei der Wiederholung des Versuchs von Friedländer und Rüdt erhielten wir einen in goldgelben Blättchen krystallisirenden, bei 221° schmelzenden Körper ohne Schwierigkeiten. Die Kräställchen enthalten 1 Mol. Krystallwasser, das sie schon beim längeren Stehen über Schwefelsäure, rasch beim Erhitzen im Trockenschranken, ver- llieren:

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{10}O_4 + H_2O$.

Procente: H_2O 6.61.

Gef. » » 6.80.

Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung: Ber. für $C_{15}H_{10}O_4$.

Procente: C 70.86, H 3.93.

Gef. » » 70.89, » 3.97.

In ihrem äusseren Aussehen erinnert uns diese Substanz an das von Bäblich und dem Einen von uns²⁾ beschriebene *o*-Oxybenzal- acetophenon, also an ein hydroxylirtes ungesättigtes Keton. Zwei Reactionen machten es uns zur Gewissheit, dass hier kein Oxyflavon vorliegt.

¹⁾ Für die Ueberlassung des Chloracetopyrogallols sind wir der Firma Heyden Nachf. in Radebeul zum besten Danke verpflichtet.

²⁾ Diese Berichte 29, 233.

1. Der Körper ist kein gelber Farbstoff, wie die Oxyflavone und Oxyflavonole. Die darauf bezügliche Angabe von Friedländer und Rüdt ist nicht richtig; die Thonerdebeize wird orange gefärbt.

2. Der Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv orangerother Farbe auf, während alle bekannten Oxyxanthone und Oxyflavone mit rein gelber Farbe (zuweilen unter Fluorescenzerscheinungen) in Lösung gehen.

Dieser Befund veranlasste uns, besonders festzustellen, ob wir dieselbe Substanz wie die HHrn. Friedländer und Rüdt in Händen hatten. Da die genannten Autoren in ihrer Mittheilung weder den Schmelzpunkt noch den Krystallwassergehalt ihrer Verbindung angegeben haben, so haben wir behufs sicherer Identificirung die von ihnen beschriebene Acetylverbindung dargestellt.

Diacetyl-Benzalanhydroglycogallol, $C_{15}H_8O_2(O\text{COCH}_3)_2$, wurde durch kurzes Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat erhalten. Es krystallisiert aus Essigsäure in farblosen Nadeln, die bei 201° schmolzen (Friedländer und Rüdt gaben $198-199^\circ$ an).

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}O_6$

Procente: C 67.45, H 4.14.

Gef. » » 67.27, » 4.17.

Auch bei dieser Verbindung fanden wir grosse Aehnlichkeit mit den Acetylverbindungen der von uns studirten ungesättigten Oxyketone. Da hiernach an der Identität unserer Verbindung mit dem sog. Dioxyflavon nicht zu zweifeln war, so haben wir, um die Ansicht der HHrn. Friedländer und Rüdt zu widerlegen, die Aethylirung des Benzalanhydroglycogallols vorgenommen. Alle neutralen Alkyläther der Oxyxanthone und der Oxyflavone sind nämlich vollständig weiss, während die Alkyläther der ungesättigten Ketone, die im biesigen Laboratorium in ziemlich grosser Anzahl¹⁾ dargestellt worden sind, alle zuweilen schwach, aber immer doch deutlich gelb gefärbt erscheinen. Einen grösseren Unterschied nimmt man beim Auflösen in conc. Schwefelsäure wahr. Die alkylierten ungesättigten Oxyketone färben sich so wie ihre Stammsubstanz, das Benzalacetophenon²⁾, orange, während wir bei den erwähnten Oxy- γ -Pyronerivaten nie diese Art der Färbung beobachtet haben.

Benzalanhydroglycogalloldiäthyläther,
 $C_6H_2(OC_2H_5)_2 < \begin{matrix} O \\ \backslash \\ CO \end{matrix} > C : CHC_6H_5$.

Das Benzalanhydroglycogallol lässt sich sehr leicht alkyliren wenn man 1 Mol. desselben in alkoholischer Lösung mit 2 Mol. Kalii-

¹⁾ Vergl. die folgende Mittheilung und diese Berichte 29, 246.

²⁾ Kostanecki und Rossbach, diese Berichte 29, 1488.

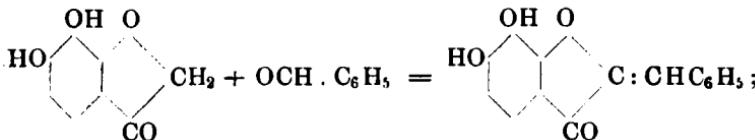
hydrat und etwas mehr als 1 Mol. Aethyljodid auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Verschwinden der alkoholischen Reaction wird der Alkohol abgedampft, der Rückstand wird mit verdünnter Natronlauge ausgezogen und alsdann aus Alkohol umkristallisiert. Wir erhalten so, wie wir es erwartet hatten, lange, gelbe Nadeln, die sich mit conc. Schwefelsäure orange färbten. Ihr Schmelzpunkt lag bei 115°. Die Verbindung lässt sich unzersetzt destilliren, beim Erkalten erstarrt das Destillat strahlenförmig.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{18}O_4$.

Procente: C 73.54, H 5.80.

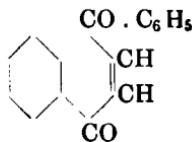
Gef. » » 73.48, » 5.82.

Schliesslich haben wir, um die Constitution des Farbstoffes direct zu beweisen, das Anhydroglycogallol dargestellt und dasselbe auf den Benzaldehyd bei Gegenwart von verdünnter Kalilauge einwirken lassen. Die beiden Substanzen reagirten nach folgender Gleichung:

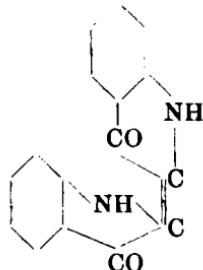


es entstand das Benzalanhydroglycogallol.

Da die Oxindogenide ebenso wie die Indogenide gefärbt erscheinen, so scheint uns der Schluss gerechtfertigt, dass das Chromogen des Indigos die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ($= \text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$) ist, deren Synthese wir in Angriff genommen haben. Die Verbindung enthält einen offenen α -Naphtochinonring:



ein Umstand, der zur Erklärung der Farbeeigenschaften des Indigos



hier angeführt werden mag.

Diese Betrachtung rückt auch den Grund unserem Verständnisse näher, aus welchem die Indogenide des Isatins eine Kuppe geben, die anderen Indogenide aber nicht.

Bern, Universitätslaboratorium.

346. St. v. Kostanecki und M. Schneider:

Ueber die Aether einiger ungesättigter Oxyketone.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Da in Folge der vorstehenden Mittheilung die Alkyläther der ungesättigten Oxyketone nun an Interesse gewonnen haben, so wollen wir hier einige derselben beschreiben, die wir theils im Anschluss an die Mittheilung von Bablich und Kostanecki¹), theils neuerdings dargestellt haben.

3-Aethoxybenzalacetophenon, $C_6H_4^{(3)OC_2H_5}(1)CH:CH.CO.C_6H_5.$

Wir haben diese Verbindung sowohl durch Aethylirung des 3-Oxybenzalacetophenons (1 Mol. 3-Oxybenzalacetophenon wurde mit 1 Mol. Aetzkali in alkoholischer Lösung und etwas mehr als 1 Mol. Aethylbromid einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt), als auch durch Paarung des 3-Aethoxybenzaldehyds²) mit Acetophenon erhalten. Bei der letzteren Darstellungsweise wurden genau die Bedingungen eingehalten, die Kostanecki und Rossbach³) bei der Darstellung des Benzalacetophenons angegeben haben.

Das 3-Aethoxybenzalacetophenon krystallisiert aus Alkohol in schwach gelben Prismen mit rhombischen Flächen, die bei 75° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe lösen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{16}O_2$.

Procente: C 80.95, H 6.34.

Gef. • • 81.36, » 6.53.

¹) Ueber Oxybenzalacetophenone, diese Berichte 29, 233. Da vor Kurzem in dieser Zeitschrift (S. 375) die Vermuthung ausgesprochen worden ist, ich hätte eine im Anfang des vorigen Jahres publicirte Ankündigung des Studiums der Condensationsproducte von Ketonen mit Salicylaldehyd übersehen, so sei bei dieser Gelegenheit hier erwähnt, dass die Untersuchung der Oxybenzalacetophenone und ihrer Umwandlungsproducte zu jener Zeit abgeschlossen war und theils im Jahre 1894, theils im Anfang des Jahres 1895 in Dissertationen veröffentlicht worden ist. Ich habe eine Ankündigung meiner Versuche seinerzeit für überflüssig gehalten, da der Zusammenhang der Arbeit von Bablich und mir mit meiner im Jahre 1893 erschienenen Mittheilung über das Chrysin ohne weiteres ersichtlich ist.

St. v. Kostanecki.

²) Diese Berichte 28, 2001.

³) Diese Berichte 29, 1492.