

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 dar gestellt haben.



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.

4-Aethoxybenzalacetophenon, $C_6H_4\text{---}(1)\text{CH}:\text{CH.CO.C}_6H_5\text{---}(4)OC_2H_5$, ist gleichfalls sowohl durch Aethylirung des 4-Oxybenzalacetophenons als auch durch Einwirkung von 4-Aethoxybenzaldehyd¹⁾ auf Acetophenon bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge erhalten worden.

Sehr schwach gelbe, lange, quadratische Tafeln vom Schmp. 63°, die sich mit concentrirter Schwefelsäure orangegelb färben.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{16}O_2$.

Procente: C 80.95, H 6.34.

Gef. » » 81.36, » 6.53.

Piperonalacetophenon, $C_6H_3(O_2CH_2)\text{CH}:\text{CH.CO.C}_6H_5$. Setzt man zu einer alkoholischen Lösung von molekularen Mengen Piperonal und Acetophenon verdünnte Natronlauge zu, so scheidet sich sehr bald das Piperonalacetophenon als schwach gelb gefärbte Krystallmasse aus. Beim Umkristallisiren aus ziemlich viel heissem Alkohol erhält man lange, gelbe Nadeln, die bei 122° schmelzen. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sich diese Verbindung ganz ähnlich den oben beschriebenen Aethern der ungesättigten Oxyketone.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}O_3$.

Procente: C 76.19, H 4.76.

Gef. » » 76.21, » 4.61.

Um auch die Eigenschaften des Aethers eines ungesättigten Oxyketons mit einem anderen Ketonreste kennen zu lernen, haben wir das 5-Brom-2-oxybenzalaceton durch Paarung von Bromsalicylaldehyd mit Aceton dargestellt und dasselbe mit Aethylbromid äthylirt.

5-Brom-2-oxybenzalaceton, $\text{BrC}_6H_3\text{---}\overset{\text{OH}}{\text{CH}}:\text{CH.CO.CH}_3$, lässt sich leicht nach der für das 2-Oxybenzalacetophenon gegebenen Vorschrift von Harries²⁾ gewinnen. Es krystallisiert in prachtvollen, gelblich gefärbten, rosettenförmig gruppierten Prismen vom Schmp. 154 bis 155°. In Alkali löst es sich mit orangegelber Farbe, concentrirte Schwefelsäure wird orange gefärbt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9BrO_2$.

Procente: C 49.79, H 3.73, Br 33.19.

Gef. » » 50.24, » 4.04, » 33.35.

¹⁾ Den 4-Aethoxybenzaldehyd haben wir durch Erhitzen (auf dem Wasserbade) einer alkoholischen Lösung von *p*-Oxybenzaldehyd mit Aetzkali und Aethylbromid gewonnen. Er bildet ein bei 255—256° siedendes Öl, welches an der Luft energisch Sauerstoff absorbiert, indem *p*-Aethoxybenzoësäure entsteht.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}O_2$.

Procente: C 72.00, H 6.60.

Gef. » » 71.96, » 6.61.

²⁾ Diese Berichte 24, 3180.

5-Brom-Acetyl-2-oxybenzalaceton,
 $\text{BrC}_6\text{H}_3 < \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3,$

bildet aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, farblose, säulenförmige Krystalle vom Schmp. 89 — 90°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{BrO}_3$.

Procente: C 50.89, H 3.89, Br 28.26.
 Gef. » » 50.98, » 4.12, » 27.86.

5-Brom-Benzoyl-2-oxybenzalaceton,
 $\text{BrC}_6\text{H}_3 < \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3,$

wurde nach der Methode von Schotten-Baumann dargestellt und krystallisiert aus Alkohol in prismatischen Nadeln, die bei 123° schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{BrO}_3$.

Procente: C 59.13, H 3.76.
 Gef. » » 59.15, » 3.80.

5-Brom-2-äthoxybenzalaceton, $\text{BrC}_6\text{H}_3 < \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3,$
 schwach gelbe, zusammengruppierte Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 106 bis 107°. Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure tief orange.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BrO}_2$.

Procente: C 53.53, H 4.82.
 Gef. » » 53.63, » 4.79.

Es war noch für uns von Interesse, zu erfahren, ob die drei isomeren Aethoxybenzaldehyde und das Piperonal noch weitere Condensationsprodukte mit dem Acetophenon bilden können, analog denjenigen, die Kostanecki und Rossbach¹⁾ bei der Paarung des Benzaldehyds mit Acetophenon erhalten haben. Dies ist in der That der Fall, da wir beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung der erwähnten Aldehyde mit Acetophenon und concentrirter Natronlauge die entsprechenden Substitutionsprodukte des Dibenzaltriacetophenons erhalten haben.

Di-2-äthoxybenzaltriacetophenon,
 $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{O}_5 = \text{C}_6\text{H}_4 < \text{OC}_2\text{H}_5$
 $\quad \quad \quad > \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
 $\quad \quad \quad > \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
 $\text{C}_6\text{H}_4 < \text{OC}_2\text{H}_5.$

Aus viel Alkohol umkristallisiert, bildet diese Verbindung breite Nadeln vom Schmp. 190 — 192°, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe lösen.

¹⁾ Diese Berichte 24, 3180.

Analyse: Ber. für $C_{42}H_{40}O_5$.

Procente: C 80.77, H 6.41.

Gef. » » 80.67, » 6.26.

Di-3-äthoxybenzaltriacetophenon, $C_{42}H_{40}O_5$, ist in **Alkohol** sehr schwer löslich, krystallisiert aus Benzol in weissen **Krystallkrusten** vom Schmp. 225° und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit bräunlich-rother Farbe.

Analyse: Ber. für $C_{42}H_{40}O_5$.

Procente: C 80.77, H 6.41.

Gef. » » 80.97, » 6.39.

Di-4-äthoxybenzaltriacetophenon, $C_{42}H_{40}O_5$, wird von Alkohol nur spurenweise, ziemlich reichlich von heissem Eisessig aufgenommen, aus dem es als weisse Krystallmasse auskristallisiert. Schmp. $226 - 227^{\circ}$. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit bräunlich-rother Farbe.

Analyse: Ber. für $C_{42}H_{40}O_5$.

Procente: C 80.77, H 6.41.

Gef. » » 81.08, » 6.52.

Dipiperonaltriacetophenon, $C_{40}H_{32}O_7$, wurde beim Umkristallisiren aus Benzol-Alkohol als weisser, krystallinischer, voluminöser Niederschlag erhalten. Schmp. $253 - 257^{\circ}$. Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure braun, beim Stehen braun-violet.

Analyse: Ber. für $C_{40}H_{32}O_7$.

Procente: C 76.92, H 5.12.

Gef. » » 76.71, 77.02, » 5.24, 5.58.

Bern, Universitätslaboratorium.

847. Walther Löb: Elektrolytische Reduction des Nitrobenzols in salzsaurer Flüssigkeit.

[Vorläufige Mitteilung aus dem elektrochem. Institut der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 11. Juli.)

Gelegentlich eines Vortrages auf der diesjährigen Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft¹⁾ erwähnte ich die Darstellung von *o*- und *p*-Chloranilin durch Elektrolyse des Nitrobenzols. Im Folgenden gebe ich eine kurze Beschreibung der diesbezüglichen Versuche.

Die organische Elektrosynthese unterscheidet zweierlei Arten von Substitution, je nachdem dieselbe am negativen oder positiven Pole verläuft, je nachdem sie also auf Reductions- oder Oxydationswirkung

¹⁾ Z. f. Elektrochem. 1896/97, Heft 2.