

**294. St. v. Kostanecki und J. Tambor: Ueber die sechs isomeren Monooxybenzalacetophenone (Monooxychalkone).**

(Eingegangen am 21. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Wenn auch seit Langem bekannt ist, dass stellungsisomere gefärbte Verbindungen sehr häufig bedeutende Unterschiede im Farbenton zeigen, so konnte man doch über die hierin herrschenden Verhältnisse keinen Ueberblick gewinnen.

Wir möchten allerdings nicht behaupten, dass Diejenigen, welche sich speciell mit Farbstoffen beschäftigen, ganz im Unklaren über diese Frage seien; im Gegentheil, es besteht für uns kein Zweifel, dass sehr viele Erfahrungen in den einzelnen Farbstoffklassen gesammelt worden und in Fachkreisen allgemein bekannt sind. Indessen liess sich bisher doch keine Regelmässigkeit von allgemeinerem Charakter auffinden. Der Grund hierfür ist wohl in den grossen Schwierigkeiten zu suchen, mit welchen man zu kämpfen hatte, um sämtliche Isomere der einzelnen, in die Discussion gezogenen Verbindungen darzustellen. Zur Vermeidung von Tragschlüssen aber erscheint uns die Kenntniss sämtlicher Isomeren unerlässlich. Betrachtungen über batho- und hypsochrome Gruppen, die nur an zufällig leicht zugänglichem, unvollständigem Material angestellt wurden, mögen deshalb hier unberücksichtigt bleiben.

Da durch Einführung von auxochromen Gruppen der Farbenton besonders auffällig verändert wird, so haben wir uns seit Jahren bemüht, in denjenigen Farbstoffgruppen, in denen wir gearbeitet haben, die isomeren Monooxyderivate darzustellen, um zunächst bei diesen, nur ein einziges Hydroxyl enthaltenden Farbstoffen den Einfluss der Hydroxylstellung gegenüber dem Chromophor zu untersuchen.

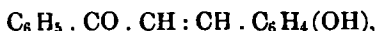
Dreher und Kostanecki<sup>1)</sup> haben bereits darauf aufmerksam gemacht, dass bei den isomeren Monooxyxanthonen der Unterschied in der Färbung durch die Entfernung der salzbildenden Gruppe, also des Hydroxyls von dem Chromophor CO, bedingt ist. »Das 1-Ooxyxanthon ist gelb gefärbt; es besitzt das Hydroxyl dem Chromophor am nächsten, nämlich in der Orthostellung. Das 2-Ooxyxanthon ist schwach gefärbt, indem die beiden die Farbe bedingenden Gruppen in der Metastellung zu einander stehen und somit schon weiter von einander liegen. Dieselbe Stellung finden wir auch in dem 4-Ooxyxanthon. Dasselbe ist allerdings farblos, löst sich aber mit intensiv gelber Farbe in Alkalien auf, sodass der Farbstoffcharakter noch deutlich zu Tage tritt. Ganz anders verhält es sich mit dem 3-Ooxyxanthon, in welchem das Hydroxyl die *p*-Stellung zum Chromo-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 76.

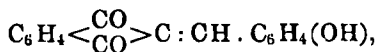
phor einnimmt. Hier kann man die gelbe Farbe nur in der concentrirten Lösung des Natriumsalzes wahrnehmen. Eine verdünnte alkoholische Lösung erscheint farblos, und die freie Verbindung ist rein weiss.« Wie damals schon erwähnt wurde, gewinnt diese Betrachtung dadurch an Interesse, dass bei anderen Farbstoffen, die nur ein einziges Chromophor enthalten, ähnliche Verhältnisse vorzuliegen scheinen. Von den drei isomeren Mononitrophenolen<sup>1)</sup> ist die Ortho-Verbindung am intensivsten gelb gefärbt und löst sich in Alkali mit Orangefarbe auf. Das *m*-Nitrophenol ist schwach gelb gefärbt, löst sich allerdings ebenfalls mit Orangefarbe in Alkalien auf; indessen ist die Lösungsfarbe bedeutend weniger rothstichig als diejenige des *o*-Nitrophenols. Das *p*-Nitrophenol ist hingegen farblos und liefert mit Alkali eine gelbe Lösung.

Während also bei den eben besprochenen Farbstoffen das *p*-Derivat am hellsten gefärbt ist, tiefer die *m*-Verbindung und beim *o*-Derivat die Nüance am meisten nach dem rothen Ende des Spectrums verschoben erscheint, finden wir bei denjenigen Farbstoffen, die das complexe Chromophor  $\text{CO} \cdot \text{C} : \text{C}$  enthalten, und in welcher das Chromophor  $\text{C} : \text{C}$  streptostatisch ist, eine andere Reihenfolge.

Bablich und Kostanecki<sup>2)</sup> haben die drei im Aldehydreste hydroxylirten Monooxybenzalacetophenone,

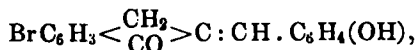


dargestellt. Am tiefsten war hier ebenfalls die *o*-Verbindung gefärbt, am hellsten aber das *m*-Derivat, nicht die *p*-Verbindung, wie bei den früher erwähnten Farbstoffen. Dieselbe Reihenfolge im Farbenton finden wir auch bei den von Kostanecki und Łączkowski<sup>3)</sup> beschriebenen isomeren Monooxybenzalindandionen, von denen alle drei im Aldehydreste hydroxylirten Isomeren,



erhalten worden sind.

Die drei isomeren Monooxybenzalbromindanone,



von Kostanecki und Kłobski<sup>4)</sup> weisen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, ganz dieselbe Regelmässigkeit auf.

<sup>1)</sup> Dieselbe Reihenfolge finden wir auch bei den isomeren Nitranilinen. *o*-Nitranilin ist orange, *m*-Nitranilin gelb, *p*-Nitranilin ebenfalls gelb, jedoch heller als das *m*-Nitranilin. Ferner ist *m*-Nitrodimethylanilin orange, *p*-Nitrodimethylanilin gelb. Das *o*-Derivat dieser Reihe ist erst ganz vor Kurzem erhalten worden. (Vgl. Monatsb. f. Chem. 19, 635; diese Berichte 32, 1667.)

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 233.

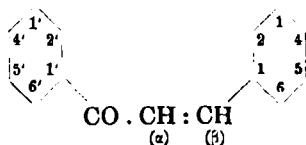
<sup>3)</sup> Diese Berichte 30, 2138.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 31, 720.

	o-Verbindung		p-Verbindung		m-Verbindung	
	Farbe der Krystalle	Lösungs- farbe in Alkali	Farbe der Krystalle	Lösungs- farbe in Alkali	Farbe der Krystalle	Lösungs- farbe in Alkali
Monooxybenzalacetophenone, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$	gelb	rothgelb	schwach gelb	tiefgelb	weiss	schwach gelb
Monooxybenzalindandione, $\text{C}_6\text{H}_4 < \text{CO} > \text{C} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$	orangeroth	fuchsinroth	orange gelb bis gelb	orange	gelb	gelb
Monooxybenzalbromindandione, $\text{BrC}_6\text{H}_3 < \text{CH}_2 \text{CO} > \text{C} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$	gelb	gelblich-roth	hellgelb	rothgelb	hellgelb	gelb

Es erschien uns nun interessant, die Eigenschaften der drei im Ketonreste hydroxylierten Monooxybenzalacetophenone kennen zu lernen. Das *o*-Derivat ist bereits von Feuerstein und Kostanecki<sup>1)</sup> durch Paarung des *o*-Oxyacetophenons mit Benzaldehyd erhalten worden. Auf analoge Weise konnten wir die beiden anderen Isomere durch Einwirkung von Benzaldehyd auf das *p*-Oxy- resp. *m*-Oxy-Acetophenon darstellen.

Da das Kohlenstoffskelett des Benzalacetophenons in mehreren anderen Chromogenen — wie dem Benzalcumaranon, dem Benzalindandion, dem Benzalindanon und auch im Flavon sich vorfindet, und da das Benzalacetophenon wegen seiner Beziehung zum Chinon<sup>2)</sup> für die Theorie der Farbstoffe Wichtigkeit erlangt hat, so erscheint uns die Einführung eines kürzeren Namens für diese Verbindung gerechtfertigt. Wir schlagen vor, das Benzalacetophenon, da es nicht rein gelbe, wie das Flavon und das Xanthon, sondern rothstichig gelbe Farbstoffe liefert, mit dem Namen »Chalkon« (*χαλκός* das Erz, besonders Kupfer) zu belegen und seine Derivate im Sinne des folgenden Schemas zu bezeichnen:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 715.

<sup>2)</sup> Vgl. Haller und Kostanecki, diese Berichte 30, 2947.

4'-Oxychalkon,  $\text{HO}(4')\text{C}_6\text{H}_4(1')\text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Die warme alkoholische Lösung von 4 g *p*-Oxyacetophenon<sup>1)</sup> und 4 g Benzaldehyd wird mit 8 g 50-procentiger Natronlauge versetzt und eine halbe Stunde lang auf dem schwach siedenden Wasserbade erwärmt. Man giesst dann die Lösung in Wasser, säuert an und krystallisirt das ausgeschiedene 4'-Oxychalkon aus verdünntem Alkohol um. Man erhält so gelbe, glänzende Nadeln, die bei 172–173° schmelzen und sich in verdünnter Natronlauge leicht mit gelber Farbe lösen. Beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure färben sich die Krystalle dunkelroth und liefern eine gelblich-rothe Lösung.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$ . Ber. C 80.36, H 5.36.

Gef. » 80.28, » 5.51.

4'-Acetoxychalkon,  $(\text{CH}_3\overset{4'}{\text{CO}} \cdot \text{O})\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1'}{\text{CO}} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Hellgelbe Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmp. 90°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$ . Ber. C 76.69, H 5.26.

Gef. » 76.81, » 5.35.

4'-Aethoxychalkon,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1'}{\text{CO}} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Das 4'-Oxychalkon lässt sich leicht nach dem üblichen Verfahren am Rückflusskühler alkyliren. Das erhaltene 4'-Aethoxychalkon krystallisirte aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 74–75° und erwies sich identisch mit derjenigen Verbindung, welche Stockhausen und Gattermann<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Zimmtsäurechlorid auf das Phenetol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten haben.

3'-Oxychalkon,  $\text{HO}(3')\text{C}_6\text{H}_4(1')\text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Zu der siedenden Lösung von 2 g *m*-Oxyacetophenon und 2 g Benzaldehyd in 20 g Alkohol setzt man 4 g 50-procentiger Natronlauge hinzu und erwärmt die Reactionsflüssigkeit eine halbe Stunde auf dem Wasserbade. Als dann giesst man die Lösung in Wasser, säuert mit Salzsäure an und krystallisirt die freie Verbindung aus verdünntem Alkohol um. Das 3'-Oxychalkon krystallisirt in schwach gelben Täfelchen vom Schmp 126°. In verdünnter Natronlauge ist es mit gelber Farbe leicht löslich. Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Krystalle roth, die Schwefelsäurelösung erscheint gelblich-roth gefärbt.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$ . Ber. C 80.36, H 5.36.

Gef. » 80.25, » 5.53.

<sup>1)</sup> Dargestellt nach der bequemen Methode von Nencki und Stoeber, diese Berichte 30, 1769.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3535.

3'-Acetoxychalkon,  $(\text{CH}_3 \overset{3'}{\text{CO}} \cdot \text{O}) \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1'}{\text{CO}} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .  
Weisse, langgestreckte Blättchen (aus Alkohol). Schmp. 101°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$ . Ber. C 76.69, H 5.26.

Gef. » 76.69, » 5.42.

Da nach dieser Darstellung des 3'- und des 4'-Oxychalkons sämtliche sechs (in den Benzolkernen hydroxylirte<sup>1)</sup>) isomere Mono-oxychalkone bekannt sind, so stellen wir die Eigenschaften derselben der besseren Uebersicht halber in einer Tabelle zusammen.

Name	Krystallform	Schmp.	Lösungs- farbe in Alkali	Lösungs- farbe in conc. $\text{H}_2\text{SO}_4$	Schmp. der Acetyl- verbindung
2'-Oxychalkon <sup>2)</sup>	Gelbe Nadeln	88—89°	orange	gelb	51—52°
3'-Oxychalkon <sup>2)</sup>	Schwach gelbe Täfelchen	126°	gelb	gelblich- roth	101°
4'-Oxychalkon <sup>4)</sup>	Gelbe Nadeln	172—173°	gelb	gelblich- roth	90°
2-Oxychalkon <sup>5)</sup>	Gelbe Blättchen	153—155°	gelblich- roth	gelblich- roth	68—69°
3-Oxychalkon <sup>6)</sup>	Weisse Blättchen	159—160°	schwach gelb	gelb	102—103°
4-Oxychalkon <sup>6)</sup>	Schwach gelbe Schüppchen	182—183°	tiefgelb	orange	129—131°

Bei den im Ketonreste hydroxylirten Mono-oxychalkonen tritt der Unterschied im Farbenton weniger deutlich hervor, als bei den anderen drei Isomeren. Das freie 2'-Oxychalkon ist rothstichig gelb gefärbt, liefert ein schwer lösliches, intensiv gelbes Natriumsalz

<sup>1)</sup> Die beiden in der Seitenkette hydroxylirten Mono-oxychalkone, das  $\alpha$ - und das  $\beta$ -Chalkonol, sind bisher nicht erhalten worden.

<sup>2)</sup> Feuerstein und Kostanecki, diese Berichte 31, 715; Acetylverb., Ueberf. in Flavon: diese Berichte 31, 1757; Derivate: Kostanecki und Ludwig, diese Berichte 31, 2951.

<sup>3)</sup> Diese Mittheilung.

<sup>4)</sup> Diese Mittheilung. Aethyläther: Stockhausen und Gattermann, diese Berichte 25, 3535.

<sup>5)</sup> Bablich und Kostanecki, diese Berichte 29, 233; Harries und Busse, diese Berichte 29, 375; Derivate: Kostanecki und Oppelt, diese Berichte 29, 244; Ueberf. in  $\alpha$ -Cumaryl-Phenylketon: Kostanecki und Tambor, diese Berichte 29, 237.

<sup>6)</sup> Bablich und Kostanecki, l. c. Aethyläther: Kostanecki und Schneider, diese Berichte 29, 1891.

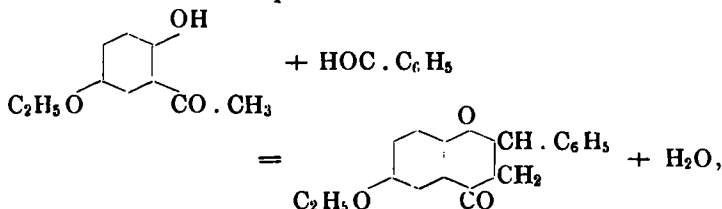
(wodurch es sich von allen anderen Monoxychalkonen deutlich unterscheidet) und wird deshalb von verdünnter kalter Natronlauge nur in geringer Menge aufgenommen. Beim schwachen Erwärmen geht es jedoch vollständig in Lösung, die alsdann orange gefärbt erscheint. Das freie 4'-Oxychalkon ist gleichfalls rothstichig gelb gefärbt, löst sich aber mit gelber Farbe in verdünnter Natronlauge, sodass auch hier die Orthoverbindung gegenüber dem *p*-Derivat denselben Unterschied aufweist, wie in allen oben besprochenen Fällen. Das 3'-Oxychalkon ist nur schwach gelb gefärbt, und auch seine alkoholische Lösung erscheint viel weniger intensiv gefärbt, als diejenige des *p*-Oxychalkons. Hingegen ist seine alkalische Lösung gelb und durchaus nicht heller, als diejenige des 4-Oxychalkons. Wir sind damit beschäftigt, in systematischer Weise noch andere Aldehyde mit den drei Oxyacetophenonen zu paaren, und hoffen hierbei auf Verbindungen zu stossen, bei denen sich der Unterschied im Farbenton deutlicher beobachten lassen wird.

Bern, Universitätslaboratorium.

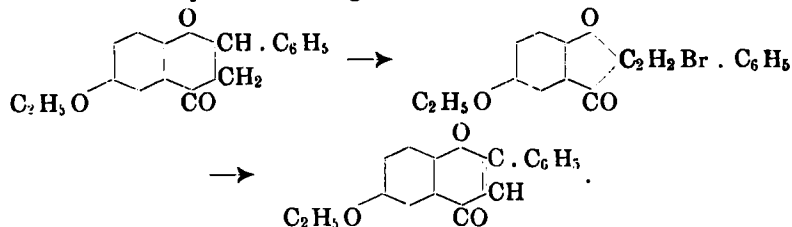
**295. St. von Kostanecki und S. Oderfeld: Ueber das 2,4'-Dioxyflavon.**

(Eingegangen am 21. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Vor Kurzem haben Kostanecki, Levi und Tambor<sup>1)</sup> gezeigt, dass sich der Benzaldehyd mit dem Chinacetophenonmonoäthyläther zu einem Flavanonderivat paaren lässt:



und dass das entstandene 2-Aethoxyflavanon auf folgendem Wege in das 2-Aethoxyflavon übergeführt werden kann:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 325.