

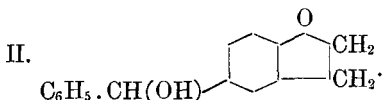
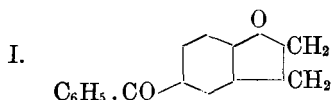
bereits früher von Fahrion¹⁾ und Koritschoner²⁾ vertretene Ansicht, daß in der Abietinsäure zwei doppelte Bindungen vorkommen.

Über diese Versuche werde ich im Zusammenhang mit den Untersuchungen über den Abbau der Abietinsäure, die mich schon seit längerer Zeit beschäftigen, bald ausführlich berichten.

522. St. v. Kostanecki, V. Lampe und Ch. Marschalk: Synthesen von Leuko-Cumaranketonen.

(Eingegangen am 5. August 1907.)

Das *p*-Benzoyl-cumaran (I) besitzt insofern ein größeres Interesse, als seine Leukoverbindung (II) die Muttersubstanz des Catechins sein kann.



Wie wir bereits angedeutet haben³⁾, versuchten wir, zu einer Synthese des *p*-Benzoyl-cumarans und seiner Derivate auf zwei verschiedenen Wegen zu gelangen.

1. Durch Überführung der *p*-Oxy-benzophenone in die entsprechenden Cumaranderivate.

2. Durch Einwirkung von aromatischen Säurechloriden bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf das Cumaran und seine Substitutionsprodukte.

Als Ausgangsmaterial für eine mögliche Synthese des *p*-Benzoyl-cumarans auf erstere Art diente uns zunächst das *o*-Chlor-*p*-benzoylphenol (III), welches Nencki und Stoeber⁴⁾ durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf *o*-Chlorphenol bei Gegenwart von sublimiertem Eisenchlorid erhalten haben.

Wir versuchten nun, mittels Äthylenbromid den *o*-Chlor-*p*-benzoylphenol-bromäthyläther (IV) zu gewinnen, in der Erwartung, daß

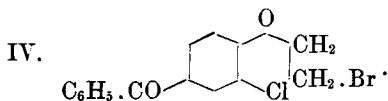
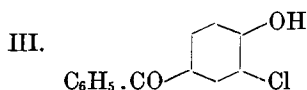
¹⁾ Ztschr. für angew. Chem. **14**, 1208 [1901].

²⁾ S. dessen Dissertation: Untersuchungen über das Russische Pech und das Harz von *Pinus palustris*. Wien 1903, S. 57.

³⁾ Kostanecki und Lampe, diese Berichte **39**, 4021 [1906].

⁴⁾ Diese Berichte **30**, 1771 [1897].

dieser Körper bei der Wurtz'schen Reaktion in das *p*-Benzoyl-cumaran (I) übergehen würde.



Einwirkung von Äthylenbromid auf *o*-Chlor-*p*-benzoylphenol.

10 g *o*-Chlor-*p*-benzoylphenol (1 Mol.) wurden in eine aus 1 g Natrium (1 Mol.) hergestellte Natriumalkoholatlösung eingetragen und mit 16 g Äthylenbromid (2 Mol.) 12 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Die auf dem Wasserbade eingeeengte Reaktionsflüssigkeit ergab auf Zusatz von Wasser einen weißen Niederschlag, der in verdünnter Natronlauge unlöslich war und sich durch kochenden Alkohol in zwei Teile trennen ließ. Der leicht lösliche Teil bildete das Hauptprodukt der Reaktion und bestand aus dem

o-Chlor-*p*-benzoylphenyl-bromäthyl-äther (Formel IV).

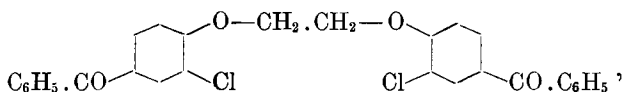
Er krystallisierte aus verdünntem Alkohol in weißen Täfelchen, welche bei 79–80° schmolzen.

$C_{13}H_{12}ClBrO_2$. Ber. C 53.02, H 3.53.

Gef. » 53.17, » 3.72.

Der nach dem Ausziehen mit heißem Alkohol zurückgebliebene geringe Rückstand erwies sich als der

Äthylenglykol-di-*o*-chlor-*p*-benzoylphenyläther,



und krystallisierte aus Eisessig in kleinen, weißen Nadelchen vom Schmp. 224–226°

$C_{28}H_{20}Cl_2O_4$. Ber. C 68.41, H 4.07, Cl 14.46.

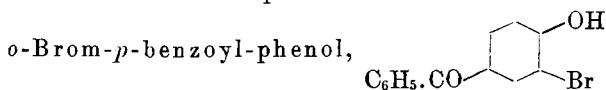
Gef. » 68.10, » 4.52, » 14.23.

Während nach Stoermer und Göhl¹⁾ verschiedene *o*-Chlor- oder *o*-Bromphenylbromäthyläther unter Einfluß von metallischem Natrium in Cumarane übergehen, konnten wir bei dem *o*-Chlor-*p*-benzoylphenylbromäthyläther eine Ringschließung bisher nicht bewerkstelligen; wir erhielten auch bei längerer Einwirkung von metallischem Natrium stets die unveränderte Substanz zurück. Da nun bekanntlich die Bromderivate bei den Wurtz'schen Synthesen reaktionsfähiger sind

¹⁾ Diese Berichte **36**, 2876 [1903].

als die entsprechenden Chlorverbindungen, so erschien uns geboten, auch den *o*-bromierten *p*-Benzoylphenylbromäthyläther auf sein Verhalten gegenüber metallischem Natrium zu untersuchen.

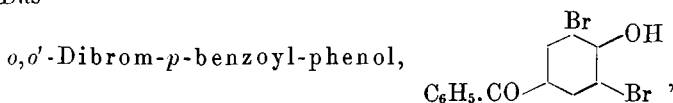
Einwirkung von Äthylenbromid auf *o*-Brom-*p*-benzoylphenol.



Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf käufliches *o*-Bromphenol bei Gegenwart von sublimiertem Eisenchlorid entsteht zwar *o*-Brom-*p*-benzoylphenol, indessen ist die Ausbeute schlecht, was wohl vor allem darauf zurückzuführen ist, daß die Reinheit des im Handel befindlichen *o*-Bromphenols viel zu wünschen übrig läßt. Bromiert man das *p*-Benzoylphenol in Eisessiglösung mit der äquimolekularen Menge Brom, so bildet sich sein Monobromprodukt neben einer geringen Menge des Dibrom-*p*-benzoylphenols, welches letzteres sich erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol vollständig beseitigen läßt. Hantzsch¹⁾, welcher inzwischen die beiden Bromprodukte beschrieben hat, trennt sie durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol oder Eisessig. Das durch Bromieren des *p*-Benzoylphenols erhaltene Monobromprodukt ist identisch mit dem aus dem *o*-Bromphenol dargestellten, woraus folgt, daß es als das *o*-Brom-*p*-benzoylphenol aufzufassen ist. Es krystallisiert aus Alkohol in sternförmig gruppierten, weißen Nadeln vom Schmp. 180—181°.

$C_{13}H_9BrO_2$. Ber. C 56.31, H 3.25, Br 28.88.
Gef. » 56.02, 56.37, » 3.38, 3.60, » 28.64.

Das



läßt sich leicht darstellen durch Einwirkung der bimolekularen Menge Brom auf eine kalte Lösung des *p*-Benzoylphenols in Eisessig. Es bildet dicke, weiße Prismen (aus Alkohol), welche bei 152—153° schmelzen.

$C_{13}H_8Br_2O_2$. Ber. C 43.82, H 2.25, Br 44.94.
Gef. » 43.77, » 2.82, » 45.29.

o-Brom-*p*-benzoylphenylbromäthyläther.

Das alkalion unlösliche Produkt der Reaktion zwischen Äthylenbromid und *o*-Brom-*p*-benzoylphenol ließ sich durch Schwefelkohlenstoff in einen löslichen und einen unlöslichen Teil trennen. Auf Zu-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3094 [1906].

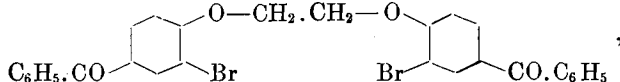
satz von Ligroin zu der Schwefelkohlenstofflösung erhielten wir den *o*-Brom-*p*-benzoylphenylbromäthyläther, welcher in reinem Zustande aus verdünntem Alkohol in weißen Blättchen vom Schmp. 96—97° krystallisierte.

$C_{15}H_{13}Br_2O_2$. Ber. C 46.87, H 3.13.

Gef. » 47.03, » 3.41.

Der

Äthylenglykol-di-*o*-brom-*p*-benzoyl-phenyläther,



entsteht nur in geringer Menge. Er ist unlöslich in Alkohol, leicht löslich in heißem Eisessig oder kochendem Benzol. Aus letzterem krystallisiert er in weißen Nadelchen, welche bei 229—230° schmelzen.

$C_{28}H_{20}Br_2O_4$. Ber. C 57.93, H 3.45.

Gef. » 57.86, » 3.61.

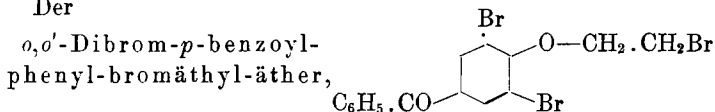
Der *o*-Brom-*p*-benzoylphenylbromäthyläther erwies sich bei der Wurtzschen Reaktion ebenso träge wie der *o*-Chlor-*p*-benzoylphenylbromäthyläther.

Die gleiche Erfahrung haben wir auch mit dem Dibrom-*p*-benzoylphenylbromäthyläther gemacht, das wir durch

Einwirkung von Äthylenbromid auf *o,o'*-Dibrom-*p*-benzoylphenol

erhalten haben. Auch bei dieser Reaktion entsteht als Hauptprodukt der entsprechende Bromäthyläther; der Äthylenglykol-di-dibrom-*p*-benzoylphenyläther bildet sich nur in sehr geringer Menge.

Der



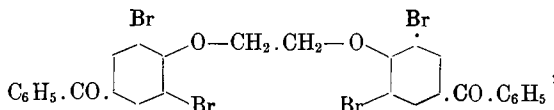
krystallisiert aus Alkohol in weißen Tafelchen vom Schmp. 106—107°.

$C_{15}H_{11}Br_3O_2$. Ber. C 38.87, H 2.38, Br 51.84.

Gef. » 38.83, » 2.75, » 51.53.

Der

Äthylenglykol-di-*o,o'*-dibrom-*p*-benzoyl-phenyläther,



ist unlöslich in Alkohol, leicht löslich hingegen in kochendem Benzol. Er bildet weiße, prismatische Nadeln vom Schmp. 217—218°.

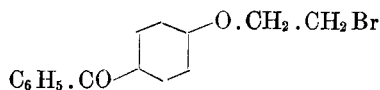
$C_{28}H_{10}Br_4O_2$. Ber. C 45.53, H 2.44.
Gef. » 45.92, » 2.57.

Einwirkung von Äthylenbromid auf *p*-Benzoyl-phenol.

Da sich für das von uns erstrebte Ziel die Wurtzsche Methode nicht verwerten ließ, so suchten wir mittels der Reaktion von Friedel und Crafts die gewünschte Ringschließung zu bewerkstelligen. Durch Einwirkung von Äthylenbromid auf *p*-Benzoyl-phenol erhielten wir ohne Schwierigkeiten als Hauptprodukt der Reaktion den *p*-Benzoylphenylbromäthyläther, welcher aber unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid nicht in das *p*-Benzoyl-cumaran überging, sondern zu *p*-Benzoyl-phenol verseift wurde.

Der

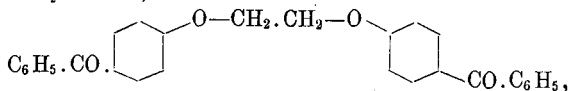
p-Benzoylphenyl-bromäthyl-äther,



krystallisiert aus Alkohol oder aus Benzol-Ligroin in zusammenge-
wachsenen, dicken Prismen, welche bei 72° schmelzen.

$C_{15}H_{13}BrO_2$. Ber. C 59.02, H 4.26.
Gef. » 59.19, » 4.53.

Der in geringerer Menge daneben entstandene Äthylenglykol-di-*p*-benzoyl-phenyläther,



bildet weiße Blättchen (aus Benzol) vom Schmp. 195°.

$C_{28}H_{22}O_4$. Ber. C 79.62, H 5.21.
Gef. » 79.28, » 5.38.

Einwirkung von aromatischen Säurechloriden auf Cumaran.

Da im Cumaran ein cyclischer Äther des Phenols vorliegt, und aromatische Säurechloride sehr leicht mit Phenoläthern reagieren, so ließen wir auf Cumaran Benzoylchlorid, Veratroylchlorid und Trimethylgalloylchlorid einwirken und erhielten in der Tat die entsprechenden Ketone, das Benzoylcumaran, das Veratroylcumaran und das Trimethylgalloylcumaran. Wenn man nun in Betracht zieht, daß bei Anwendung von Phenoläthern die Säurereste stets in die *p*-Stellung zu der Alkyloxygruppe eintreten, so erscheint der Schluß gerechtfertigt, daß auch die von uns erhaltenen Cumaranketone das *p*-Benzoylcumaran, das *p*-Veratroylcumaran und das *p*-Trimethylgalloylcumaran sind. Die Erbringung eines strengen Beweises hierfür wird noch viel

Mühe kosten¹⁾; ist aber unsere Ansicht richtig, so können in den weiter unten beschriebenen Leuko-cumaranketonen die ersten synthetischen Catechine vorliegen.

p-Benzoyl-cumaran (Formel I).

Ein Gemisch von 6 g Cumaran und 7 g Benzoylchlorid wird mit etwas Schwefelkohlenstoff überschichtet und allmählich mit 6 g Aluminiumchlorid versetzt. Nach einigem Schütteln überläßt man die dicke, gelblichrot gefärbte Reaktionsmasse 48 Stunden lang sich selbst und zerlegt die entstandene Aluminiumverbindung durch Eintragen von Eisstücken. Man vertreibt nun durch Einleiten von Wasserdampf das unangegriffene Cumaran, nimmt das nicht flüchtige Öl mit Äther auf und wäscht die ätherische Lösung behufs Beseitigung der beigemengten

¹⁾ Wir gedenken zunächst zu beweisen, daß die aromatischen Säurereste in dieselbe Stellung in das Cumaran eintreten wie in das *o*-Äthylanisol. Zu diesem Zwecke soll im Hinblick auf unsere Mitteilung über die Aufspaltung des sauerstoffhaltigen Ringes im Catechin (diese Berichte 40, 720 [1907]) die analoge Reaktion beim *p*-Benzoylcumaran, *p*-Veratroylcumaran und *p*-Trimethylgalloylcumaran durchgeführt werden, wobei Diphenylmethanderivate

von der allgemeinen Formel:

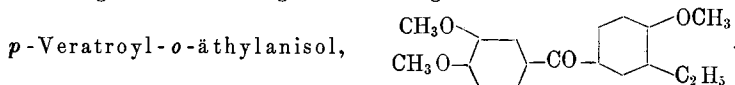
$$\text{R} \cdot \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2 - \text{C}_2\text{H}_5$$

zu erwarten sind. An-

dererseits sollen dieselben Verbindungen aus den entsprechenden *o*-Äthylanisol-

ketonen, $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2 - \text{C}_2\text{H}_5$, dargestellt werden.

Da wir eine geringe Menge von Äthylphenol als Nebenprodukt bei der Darstellung des Cumarans nach der Methode von Alexander gewonnen haben, so haben wir dasselbe methyliert und aus dem erhaltenen *o*-Äthylanisol die folgenden Verbindungen bereits dargestellt.

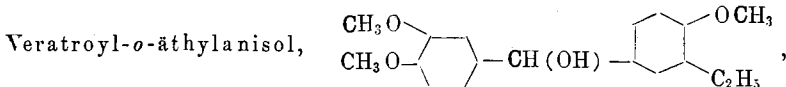


Dieses Keton läßt sich leicht durch Paarung des *o*-Äthylanisols mit Veratroylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid darstellen. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 103–104°, welche von konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe aufgenommen werden.

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Ber. C 72.00, H 6.66.

Gef. » 71.97, » 6.77.

Es liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Alkali das Leuko-*p*-



welches aus verdünntem Alkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 84–85° kry-

Benzoessäure mit verdünnter Natronlauge aus. Der nach dem Verdunsten des Äthers zurückgebliebene Rückstand erstarrt im Kältegemisch und kann auf porösem Porzellan getrocknet werden. Zur Reinigung krystallisiert man ihn aus Ligroin um und erhält so gut ausgebildete Krystalle vom Schmp. 44° , welche beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure sich schwach orange färben und mit gelber Farbe in Lösung gehen.

$C_{15}H_{12}O_2$. Ber. C 80.35, H 5.05.

Gef. » 79.97, » 5.57.

Hr. A. Fock-Berlin hatte die Güte, diese Krystalle zu messen und uns darüber folgendes mitzuteilen.

Triklin:

$a : b : c = 1.4568 : 1 : 1.8354$.

$A = 107^{\circ}35'$ $\alpha = 101^{\circ}32'$

$B = 113^{\circ}42'$ $\beta = 109^{\circ}45'$

$C = 108^{\circ}40'$ $\gamma = 103^{\circ}9'$.

Beobachtete Formen: $a = \{100\}$, $b = \{010\}$, $c = \{001\}$ und $o = \{1\bar{1}1\}$.

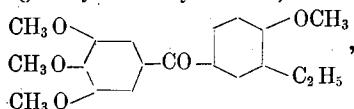
Zur Untersuchung lagen drei etwa 5 mm große Krystalle vor, an denen die Pinakoide vorherrschten, so daß sie dem Ansehen nach teils Rhomboedern glichen. Die Form $o\{1\bar{1}1\}$ trat nur untergeordnet auf. Daneben wurde frei-

stallisiert und von konzentrierter Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe gelöst wird.

$C_{18}H_{22}O_4$. Ber. C 71.52, H 7.29.

Gef. » 71.28, » 7.45.

Das *p*-Trimethylgalloyl-*o*-äthylanisol,

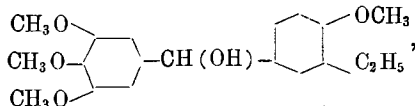


bildet glitzernde Kryställchen (aus verdünntem Alkohol), welche bei 105° schmelzen. Beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure färben sie sich orange und liefern eine gelbe Lösung.

$C_{19}H_{22}O_5$. Ber. C 69.09, H 6.66.

Gef. » 68.70, » 6.72.

Das Leuko-*p*-Trimethylgalloyl-*o*-äthylanisol,



wird aus Benzol-Ligroin in farblosen Nadelchen erhalten. Dieselben schmelzen bei $86-88^{\circ}$ und werden von konzentrierter Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe aufgenommen.

$C_{19}H_{24}O_5$. Ber. C 68.67, H 7.23.

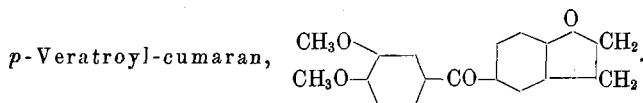
Gef. » 68.33, » 7.44.

lich auch noch ein Prisma beobachtet, doch dürfte es wahrscheinlich nur die Fläche $a\{100\}$ in Zwillingsstellung zur Spaltungsfläche $b\{010\}$ gewesen sein. Bei der trüben Beschaffenheit und unvollkommenen Struktur war eine sichere Entscheidung nicht möglich.

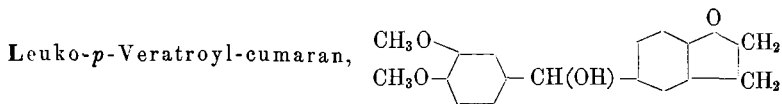
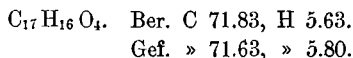
	Beobachtet	Berechnet
$a : b = (100) : (010)$	$= 71^{\circ}20'$	—
$a : c = (100) : (001)$	$= 66^{\circ}18'$	—
$b : c = (010) : (001)$	$= 72^{\circ}25'$	—
$o : c = (\bar{1}\bar{1}1) : (001)$	$= 61^{\circ}52'$	—
$o : b = (\bar{1}\bar{1}1) : (010)$	$= 58^{\circ}54'$	—
$o : a = (\bar{1}\bar{1}1) : (100)$	$= 57^{\circ}42'$	$57^{\circ}44\frac{1}{2}'$.

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach $b\{010\}$, merklich nach $c\{001\}$, durch $b\{010\}$ gesehen, treten optische Axen nicht aus.

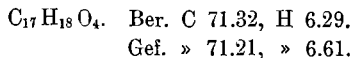
Beim Kochen einer alkoholischen Lösung des *p*-Benzoylcumarans mit Zinkstaub und Alkali entsteht das Leuko-*p*-Benzoylcumaran, welches unserer Auffassung nach die Muttersubstanz des Catechins sein dürfte. Wir haben diese Verbindung bisher nur als dickflüssiges Öl erhalten. Es wird von konzentrierter Schwefelsäure mit gelblich roter Farbe aufgenommen.



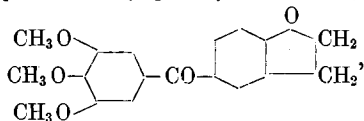
In ganz analoger Weise läßt sich auch das Veratroylchlorid mit dem Cumaran paaren. Der nach der Verjagung des unangegriffenen Cumarans zurückgebliebene feste Rückstand wird abfiltriert, mit verdünnter Natronlauge zur Entfernung der beigemengten Veratrunsäure ausgekocht, dann getrocknet, mit Äther, in welchem Lösungsmittel das Veratroyl-cumaran schwer löslich ist, ausgewaschen und schließlich aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert. Wir erhielten so weiße, kurze, dicke, gut ausgebildete Prismen, welche bei $136\text{--}137^{\circ}$ schmolzen und sich gegenüber konzentrierter Schwefelsäure so wie das *p*-Benzoylcumaran verhielten.



Das *p*-Veratroyl-cumaran wird durch Zinkstaub und Alkali glatt zu seiner Leukoverbindung reduziert. Sie bildet farblose, kurze, dicke, zusammengewachsene Säulen (aus verdünntem Alkohol) vom Schmp. $97\text{--}98^{\circ}$ und wird von konzentrierter Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe aufgenommen.



Das

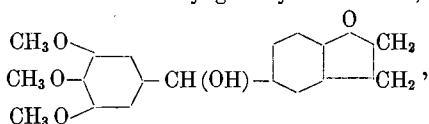
p-Trimethylgalloyl-cumaran,

krystallisiert aus Alkohol in Nadeln, welche bei 110—111° schmelzen. Beim Benetzen mit konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen orange und ergeben eine gelbe Lösung.

$C_{18}H_{18}O_5$. Ber. C 68.79, H 5.73.
Gef. » 68.80, » 6.11.

Das

Leuko-Trimethylgalloyl-cumaran,

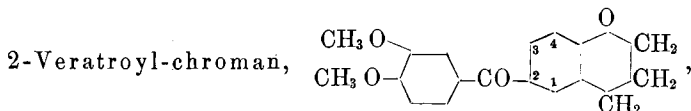


krystallisiert aus Benzol-Ligroin in weißen Blättchen, welche bei 108—109° schmelzen und von konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe aufgenommen werden.

$C_{18}H_{20}O_5$. Ber. C 68.35, H 6.32.
Gef. » 68.20, » 6.65.

Einwirkung von Veratroylchlorid auf Chroman.

Wenn unsere Auffassung richtig ist, daß das Cumaran bei den eben beschriebenen Reaktionen wie ein Phenoläther reagiert, so waren auch bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Chroman, welches gleichfalls ein cyclischer Phenoläther ist, ganz analoge Ketone zu erwarten, was der Versuch denn auch ergab. Bei der Paarung des Veratroylchlorids mit dem Chroman¹⁾, für dessen Überlassung wir seinem Entdecker, Hrn. J. v. Braun, zum besten Danke verpflichtet sind, erhielten wir in guter Ausbeute das



welches aus verdünntem Alkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 103—104° krystallisierte. Seine Lösung in konzentrierter Schwefel-

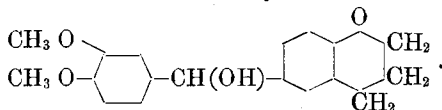
¹⁾ Mit dem Rest des uns zur Verfügung stehenden Chromans haben wir festgestellt, daß es sich auch mit Benzoylchlorid paaren läßt. Das erhaltene Keton bildet ein Öl, welches im Kältegemisch zu einer weißen Krystallmasse erstarrt und unter einem Druck von 710 mm bei 365° siedet.

$C_{16}H_{14}O_2$. Ber. C 80.67, H 5.88.
Gef. » 80.30, » 6.11.

säure war gelb gefärbt und besaß eine sehr schwache grünliche Fluorescenz.

$C_{18}H_{18}O_4$. Ber. C 72.48, H 6.04.
Gef. » 72.46, » 6.20.

Leuko-2-Veratroyl-chroman,



Diese interessante Verbindung, welche möglicherweise noch eine größere Bedeutung für die Chemie der sogenannten Gerbstoffe erlangen wird, entsteht glatt, wenn man das 2-Veratroyl-chroman mit Zinkstaub und Alkali reduziert. Sie krystallisiert aus verdünntem Alkohol in kurzen, dicken, gut ausgebildeten Prismen, welche bei 115—116° schmelzen. Ihre Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist fuchsinrot.

$C_{18}H_{20}O_4$. Ber. C 72.00, H 6.66.
Gef. » 71.98, » 6.81.

Bern, Universitätslaboratorium.

523. St. v. Kostanecki: Weitere Synthesen in der Flavongruppe.

(Eingegangen am 5. August 1907.)

Bei der Ausarbeitung der Flavongruppe wurden im hiesigen Laboratorium einige Flavonfarbstoffe mit dem Cuminolreste erhalten, die ich hier kurz beschreiben möchte.

2-Oxy-4'-isopropyl-flavon.
(Bearbeitet von Hrn. M. Kolker.)

Setzt man zu einer Lösung von 4 g Chinacetophenonmonomethyläther und 3.6 g Cuminol in 20 ccm Alkohol 8 g heißer, 50-proz. Natronlauge hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit sofort rot und erstarrt nach einigem Stehen zu einer festen Masse. Auf Wasserzusatz erhält man einen gelben Niederschlag, der solange aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird, bis er farblos erscheint und sich in Alkohol mit stark violetter Fluorescenz löst. Er bildet dann schöne Blättchen vom Schmp. 90°, welche von alkoholischer Natronlauge mit roter und