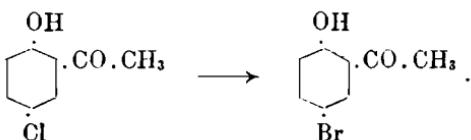


362. Franz Kunckell und Martin Hammerschmidt:
Über einige substituierte Chalkone.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 13. August 1913.)

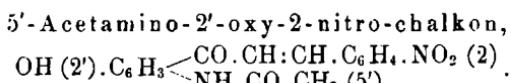
Vor ungefähr zwei Jahren (1911) teilten F. Kunckell und A. Fürstenberg an dieser Stelle »Über das *o*-Oxy-acetophenon, *o*-Oxy-5-chlor-acetophenon und einige Chlorchalkone und Chlorflavone« kurz mit. Zu dieser Arbeit¹⁾ waren substituierte *o*-Oxy-acetophenone verwendet worden, z. B.



Diese in *para*-Stellung durch Cl bzw. durch Br und J substituierten *o*-Oxy-acetophenone²⁾ waren durch Ersatz der Aminogruppe nach Sandmeyer von Fürstenberg hergestellt.

Wenngleich die Reaktion genannter Ketone mit Benzaldehyd gut verlief, so ließ dennoch die Ausbeute der betreffenden Chalkone zu wünschen übrig. Im Anschluß an die Arbeit hat der erste von uns Nitro- und Chlor-benzaldehyde, *p*-Tolylaldehyd, Salicylaldehyd und Terephthalaldehyd zur Gewinnung neuer Chalkone resp. Flavone verwendet, über die wir kurz berichten wollen.

Einwirkung von *o*-Nitro-benzaldehyd auf 5-Acetamino-
o-oxy-acetophenon:



Zur Darstellung dieses Chalkons, das wenig beständig ist und nach kurzer Aufbewahrung sich zersetzt, lösten wir einerseits 5.0 g Acetamino-*o*-oxy-acetophenon in ungefähr 40 ccm Alkohol und anderseits 2.0 g *o*-Nitrobenzaldehyd in 20 ccm Alkohol. Beide Lösungen brachten wir zusammen und gaben tropfenweis ca. 20 ccm einer

¹⁾ Leider ist mir in der Abhandlung, B. 44, 3655 [1911], ein Fehler unterlaufen, den ich hier richtig stellen möchte; das an genannter Stelle publizierte Chlor-chalkon muß nach der von mir angenommenen Nomenklatur 5'-Chlor-2'-oxy-chalkon bezeichnet werden. Siehe Näheres Dissertation Fürstenberg, Rostock 1912. Kunckell.

²⁾ Die NH₂-Gruppe durch Cyan zu ersetzen, gelang Fürstenberg in nur geringer Ausbeute.

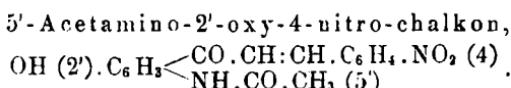
33-proz. wäßrigen Natronlauge hinzu. Durch Abkühlung hielten wir die Reaktionsmischung auf ungefähr 20°. Diese Abkühlung ist unbedingt erforderlich, da sonst durch starke Selbsterwärmung Zersetzung eintritt und keine Ausbeute erzielt wird. Bei der Zugabe der ersten Tropfen wäßriger Natronlauge gibt die gelbe Farbe der Lösung in rot, dann dunkelrot über. Nach Zugabe von ungefähr 15 ccm Natronlauge wird die Lösung schmutzig-braunrot, und es tritt ein deutlicher fäkalartiger Geruch auf. Nach kurzem Stehen wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert unter andauernder Kühlung. Hiernach schied sich ein braungelber, flockiger Niederschlag aus, der nach Umkrystallisieren aus Alkohol in Form rosettenförmig zusammenstehender gelbbrauner Nadelchen den Schmp. 205° zeigte (unter Zersetzung).

0.1008 g Sbst.: 7.4 ccm N (12°, 747 mm).

$C_{17}H_{14}N_2O_5$. Ber. N 8.6. Gef. N 8.6.

Dies Nitrochalkon löst sich in Alkohol unter Erwärmung leicht; in Benzol, Chloroform und Aceton ist es schwerer löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit dunkelroter Farbe.

Es gelang weder ein Dibromid, noch aus diesem ein Flavon zu erhalten.



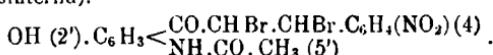
p-Nitrobenzaldehyd mit 5-Acetamino-*o*-oxyacetophenon in obigen Mengenverhältnissen und denselben Substanzen in Reaktion gebracht, liefert ein ziegelrotes Nitrochalkon in reichlicher Menge. Schmelzpunkt liegt bei 204°.

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung der reagierenden Substanzen trat zuerst intensive Gelbfärbung ein, die über Orangerot in Weinrot überging. Aus Alkohol krystallisiert das Chalkon mikrokristallinisch. Es löst sich leicht in Alkohol, schwerer in Chloroform, Aceton und Benzol, in Wasser ist es völlig unlöslich.

0.1871 g Sbst.: 0.4282 g CO₂, 0.0689 g H₂O. — 0.2141 g Sbst.: 15.8 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{17}H_{14}N_2O_5$. Ber. C 62.57, H 4.3, N 8.6.
Gef. » 62.42, » 4.1, » 8.6.

Durch Versetzen einer Lösung dieses Chalkons in Chloroform mit der berechneten Menge Br gelang es uns, das 5'-Acetamino-2'-oxy-4-nitro-chalkon-dibromid in Form gelber Nadelchen zu erhalten. Schmp. 125° (vorher schon sinternd).



0.1320 g Sbst.: 0.1010 g AgBr.

$C_{17}H_{14}N_2O_5Br_2$. Ber. Br 32.9. Gef. Br 32.6.

Es gelang uns nicht, durch Erhitzen mit alkoholischem Kali das betreffende Flavon zu erhalten.

5'-Acetamino-2'-oxy-4-chlor-chalkon,
 $OH(2').C_6H_3<CO.CH:CH.C_6H_4.Cl(4)$.
 $NH.CO.CH_3(5')$.

5.0 g 5-Acetamino-*o*-oxy-acetophenon lösten wir in ungefähr 70 ccm Alkohol und gaben dazu eine Lösung von 2 g *p*-Chlorbenzaldehyd in 20 ccm Alkohol. Zu dieser auf dem Wasserbade erwärmten hellgelben Lösung gaben wir tropfenweise 25 ccm einer 30-proz. Kalilauge. Die hellgelbe Färbung ging hierbei in hellrot über und nach weiterem Zusatz entstand eine schöne bordeauxrot gefärbte Lösung. Zur vollständigen Durchführung der Reaktion muß dies so entstandene Gemisch noch 10—15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt werden. Nach dem Neutralisieren mit verdünnter Schwefelsäure schied sich aus der stark abgekühlten Reaktionsmischung ein orangegefärbter, flockiger, reichlicher Niederschlag aus, der nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol goldgelbe, verfilzte Nadeln lieferte. Schmp. 174°.

Der Körper ist leicht in warmem Alkohol, dagegen schwer in Chloroform, Benzol und Aceton löslich.

0.1980 g Sbst.: 0.0880 g AgCl.

$C_{17}H_{14}NClO_3$. Ber. Cl 11.2. Gef. Cl 11.0.

Die Anlagerung von Brom an diesen Körper gelang trotz der Stabilität nicht, und daher war es uns auch nicht möglich, das entsprechende Chlorflavon zu erhalten.

5'-Acetamino-2'.2-dioxy-chalkon,
 $OH(2').C_6H_3<CO.CH:CH.C_6H_4.OH(2)$.
 $NH.CO.CH_3(5')$.

Salicylaldehyd lieferte auf oben schon öfter angegebene Weise mit 5'-Acetamino-*o*-oxy-acetophenon dieses Chalkon.

Zu bemerken ist, daß wir ungefähr 30—40 Minuten lang die Reaktionsmischung auf dem Wasserbade erhitzen mußten, trotzdem eine starke Selbsterhitzung nach Zugabe der gesamten Kalilauge eintrat. Erhitzten wir nicht auf dem Wasserbade in der angegebenen Weise, so blieb das Reaktionsgemisch gelb und nach dem Neutralisieren mit Schwefelsäure trat keine Ausscheidung eines Reaktionsprodukts ein, sondern die gelbe Lösung wurde farblos und blieb klar; es war also keine Kondensation eingetreten. Als wir auf oben angegebene Weise ungefähr 40 Minuten erhitzt hatten, wurde die alkoholische Lösung (des Ketons und Aldehyds) zuerst hellrot, dann kirschrot und zuletzt bordeauxrot. Nach der in der Kälte vollzogenen Neutralisation fiel ein flockiger, orangegefärbter Niederschlag, der aus Alkohol kleine, gelbe Krystalle lieferte. Schmp. 134°.

Dieses Chalkon ist in Alkohol löslich, schwerer in Äther, Chloroform, Aceton; in Ligroin und Petroläther geht der Körper nicht in Lösung.

0.1392 g Sbst.: 0.3499 g CO₂, 0.0633 g H₂O. — 0.1848 g Sbst.: 7.4 ccm N (19.5°, 772 mm).

C₁₇H₁₅NO₄. Ber. C 68.7, H 5.0, N 4.7.

Gef. » 68.5, » 5.1, » 4.6.

Es gelang uns nicht, ein Dibromid oder ein entsprechendes Flavon zu erhalten.

Nach den voraufgehenden Angaben stören negative Substituenten im Aldehyd die Bildung eines Chalkons, und es scheint, als ob die Stabilität der betreffenden Chalkone mit negativen Substituenten in *ortho*-Stellung des Aldehyds viel geringer sei als die der in *para*-Stellung des Aldehydrestes substituierten Chalkone.

Sehr leicht und günstig wirkt bei dieser Reaktion der *p*-Toluylaldehyd.

5'-Acetamino-2'-oxy-4-methyl-chalkon,
OH (2').C₆H₅ < CO.CH:CH.C₆H₄.CH₃ (4)
NH.CO.CH₃ (5')

2.5 g Acetamino-oxy-acetophenon und 1.2 g *p*-Toluylaldehyd in Alkohol gelöst brachten wir zusammen.

Zu dieser gelben Mischung fügten wir tropfenweise 15 ccm einer 30-proz. Natronlauge. Anfangs wurde die Lösung citronengelb und nach weiterem Zusatz der Alkalilösung schied sich ein gelber, grün fluoreszierender Niederschlag aus (das Natriumsalz). Durch Erwärmen auf dem Wasserbade ging es wieder in Lösung, und es trat eine intensive kirschrote Farbe ein. Nach dem Neutralisieren mit verdünnter Salzsäure schlug die rote Farbe plötzlich in Citrouengelb um, und das Chalkon fiel in reichlicher Menge zeisiggelb aus.

Aus Alkohol zweimal umkristallisiert, erhielten wir gelbe, verfilzte Nadeln, die nach öfterem Umkristallisieren gelblich-weiß wurden, jedoch denselben Schmelzpunkt von 185° behielten.

0.1284 g Sbst.: 0.3438 g CO₂, 0.0670 g H₂O. — 0.2137 g Sbst.: 8.8 ccm N (21°, 769 mm).

C₁₈H₁₇NO₃. Ber. C 73.2, H 5.7, N 4.7.

Gef. » 73.0, » 5.8, » 4.6.

Diese Verbindung löst sich in warmem Alkohol und Äther wie Chloroform leicht, schwerer in Benzol, Aceton und Ligroin.

5'-Acetamino-2'-oxy-4-methyl-chalkon-dibromid.

C₆H₅(OH)²(CO.CH.Br.CH.Br.C₆H₄.CH₃)²(NH.CO.CH₃)².

Zur Darstellung dieser Verbindung lösten wir obiges Chalkon unter Erwärmen in Chloroform, kühlten die Chloroformlösung ab und gaben während des Kühlens tropfenweise die berechnete Menge Br in Chloroform gelöst hin-

zu. Nach ungefähr 4 Stunden langem Stehen schied sich das Dibromid in weißgelben Krystallen aus, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol in kleinen, warzenförmigen, weißen Gebilden sich ausschieden. Schmp. 162°.

0.1280 g Sbst.: 0.1040 g Ag Br.

Ber. Br 35.16. Gef. Br 34.62.

Im Anschluß hieran haben wir auch Terephthal-aldehyd auf die oben angegebene Weise mit 5-Acetamino-*o*-oxy-acetophenon in Reaktion gebracht. Wir haben hierbei eine gelbe Substanz (Chalkon?) Schmp. 217°, erhalten, von der wir aber noch nicht genau wissen, welche Zusammensetzung diese Substanz hat, denn Koblenwasserstoff- und Stickstoffbestimmungen ergeben nicht genau, ob ein Molekül des Ketons oder zwei mit dem Terephthalaldehyd in Reaktion getreten sind. Auf andre Weise werden wir die Konstitution einwandfrei beweisen und das Ergebnis an dieser Stelle publizieren¹⁾.

Rostock, den 12. August 1913.

363. Eduard Buchner und Kurt Rehorst: *d,l-a-Pinen* und *Diazoessigester*.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität zu Würzburg.]

(Eingegangen am 4. August 1913.)

Wie Buchner und Weigand an den Beispielen des Camphens²⁾ und des Bornylens³⁾ gezeigt haben, kann man eine Kohlenstoffdoppelbindung in Terpenen durch Kondensation mit Diazoessigester unter Stickstoffabspaltung festlegen. Dabei wird der vorher empfindlichsten Stelle des Moleküls erhebliche Widerstandskraft gegen Oxydationsmittel verliehen, indem hier ein Cyclopropanring entsteht, welcher durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung in Form einer Polycarbonsäure herausgeschält werden kann. Aus deren Natur läßt sich dann auf das Vorliegen einer endo- oder einer semicyclischen Doppelbindung im ursprünglichen Terpen schließen.

¹⁾ Die Chalkone und Flavone werden in der Literatur von den verschiedenen Autoren mit verschiedenen, häufig sich widersprechenden Bezeichnungen versehen. Ich schließe mich der von v. Kostanecki vorgeschlagenen Bezeichnung an.

Diese Verbindungen habe ich kurz beschrieben, um mir ein ruhiges Weiterarbeiten auf diesem Gebiete zu sichern. Auch Terephthal-aldehydsäure und analoge Körper habe ich bereits in den Kreis meiner Untersuchungen aufgenommen. Kunckell.

²⁾ B. 46, 759 [1913].

³⁾ B. 46, 2108 [1913].