

fähigen Verbindung verhindern. Durch Schütteln mit etwas Aether lässt sich die störende Beimengung entfernen, das Benzoylmaklurin, welches in Aether sehr schwer löslich ist, hinterbleibt als sandiges Pulver, das aus ziemlich viel kochendem Alkohol umkrystallisirt, derbe, glitzernde Kryställchen liefert. Der Schmelzpunkt des Pentabenzoyl-Maklurins liegt bei 155—156°.

Bern, Universitätslaboratorium.

### 377. A. Komarowsky und St. v. Kostanecki: Ueber das Benzoresorcin.

(Eingegangen am 4. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Wie der Eine von uns vor Kurzem hervorgehoben hat <sup>1)</sup>, kommt den Oxyketonoxyden ein bedeutendes Interesse zu, indem mehrere von den in den Pflanzen vorkommenden gelben Farbstoffen höchst wahrscheinlich zu dieser Körperklasse gehören. Als besonders wichtig erscheinen diejenigen Oxyketonoxyde, die einen Resorcin- oder Phloroglucinkern enthalten, da diese beiden Phenole am häufigsten bei der Spaltung von Pflanzenstoffen erhalten worden sind. Um über die synthetische Gewinnung dieser Verbindungen einige Erfahrungen zu sammeln, erschien es uns zunächst wünschenswerth, die Bedingungen für die Darstellung der einfachen Resorcylketone festzustellen.

Von den sich vom Resorcin ableitenden Ketonen ist nur das Resacetophenon leicht darstellbar. Das Benzoresorcin ist allerdings von Doebner <sup>2)</sup> erhalten worden, aber das von diesem Forscher gewählte Verfahren erscheint jetzt zu complicirt und kann in der That vereinfacht werden.

Benzoresorcin,  $C_6H_3 \begin{matrix} \text{CO} C_6H_5 \\ \text{(OH)}_2 \end{matrix}$ , (2.4-Dioxybenzophenon).

Nach dem Patente der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik <sup>3)</sup> entsteht das Benzopyrogallol,  $C_6H_2 \begin{matrix} \text{CO} C_6H_5 \\ \text{(OH)}_3 \end{matrix}$ , wenn man auf eine heisse, wässrige Lösung von Pyrogallol Benzotrichlorid einwirken lässt. Da diese Bildungsweise beim Pyrogallol so leicht verläuft, dass sie zur technischen Darstellung des Benzopyrogallols benutzt wird, so haben wir zunächst das Resorcin der analogen Reaction unterworfen. Die Erwartung, dass hierbei das Benzoresorcin entstehen werde, gründete sich auf folgende Ueberlegung: Pyrogallol und Resorcin verhalten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2901.

<sup>2)</sup> D. R.-P. 54661 (1890).

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 210, 256.

sich gegenüber der Kohlensäure in statu nascendi gleich. Kocht man die wässrigen Lösungen beider Phenole mit Kaliumhydrocarbonatlösung, so greift die entstehende Kohlensäure in die Phenole ein unter Bildung von Carbonsäuren. Analog der Kohlensäure verhält sich auch dem Pyrogallol gegenüber die Benzoëssäure in statu nascendi (aus Benzotrichlorid und siedendem Wasser). Somit war zu erwarten, dass die Benzoëssäure unter den gleichen Bedingungen wie in den Pyrogallol-, so auch in den Resorcinkern eintreten würde. In der That erhielten wir das Benzoresorcin nach dieser Methode ohne Schwierigkeiten, wenn auch die Ausbeute sich nicht so gut wie beim Pyrogallol gestaltete. Das Reactionsproduct des Benzotrichlorids auf eine kochende, wässrige Resorcinlösung war stets in Folge des als Nebenproduct entstehenden Resorcinbenzeins ziegelroth gefärbt. Beim Extrahiren mit heissem Benzol bleibt das Resorcinbenzeïn ungelöst zurück. Die Benzollösung enthält das Benzoresorcin neben beträchtlichen Mengen von Benzoëssäure. Behufs Trennung beider Körper wird das Benzol vollständig abdestillirt, der Rückstand in Soda gelöst und das Benzoresorcin durch Einleiten von Kohlensäure gefällt. Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol erhält man es vollständig rein. Es schmolz bei  $143-144^{\circ}$  und besass alle von Doebner angegebenen Eigenschaften.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{10}O_3$ .

Procente: C 72.89, H 4.67.

Gef. » » 72.48, » 4.82.

Die nach der Methode von Schotten dargestellte Benzoylverbindung besass den richtigen Schmelzpunkt  $141^{\circ}$ .

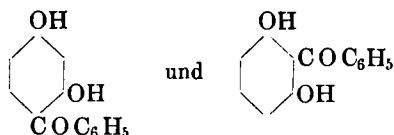
Analyse: Ber. für  $C_{13}H_8O(OCOC_6H_5)_2$ .

Procente: C 76.77, H 4.27.

Gef. » 76.40, » 4.29.

Noch bequemer lässt sich das Benzoresorcin nach der von Nencki und Sieber angegebenen Methode für die Gewinnung der Oxyketone (Einwirkung von Säuren auf Phenole bei Gegenwart von Zinkchlorid) darstellen. Man erhitzt 1 Theil Resorcin,  $1\frac{1}{2}$  Theile Benzoëssäure und  $1\frac{1}{2}$  Theile Chlorzink einige Minuten lang im Oelbade auf  $160^{\circ}$ , wäscht die Schmelze mit Wasser und reinigt sie von dem entstandenen Resorcinbenzeïn und der unangegriffenen Benzoëssäure in der oben angegebenen Weise. Längeres Erhitzen ist unzweckmässig, da dadurch die Ausbeute an Benzoresorcin verringert, dagegen die Menge des Resorcinbenzeins vergrössert wird. Diese Beobachtung führte zu der Vermuthung, dass bei der Bildung von Resorcinbenzeïn, Benzoresorcin als Zwischenproduct auftritt, was wir auch bestätigt fanden, indem durch Erhitzen von Benzoresorcin mit Resorcin und Zinkchlorid das Resorcinbenzeïn entstand.

Dem Benzoresorcín können der Theorie nach zwei Formeln:



zukommen, von denen der ersteren wegen der ähnlichen Bildungsweise des Benzoresorcins mit derjenigen des Resacetophenons a priori die grössere Wahrscheinlichkeit zukam. Um jedoch einen Beleg für die analoge Structur beider Verbindungen zu erbringen, haben wir im Hinblick auf die Arbeiten von Ciamician und Silber und diejenigen Tahara's<sup>1)</sup>, der zuerst das Gelingen der Perkin'schen Reaction bei den aromatischen Oxyketonen constatirt und speciell aus dem Resacetophenon  $\beta$ -Methylumbelliferon erhalten hat, die Ueberführung des Benzoresorcins in das  $\beta$ -Phenylumbelliferon unternommen.

Acetyl- $\beta$ -Phenylumbelliferon,  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3(\text{COCH}_3)$ . Kocht man das Benzoresorcín mit Essigsäureanhydrid und entwässertem essigsauren Natron 24 Stunden lang und setzt zu der erkalteten Masse Wasser hinzu, so fällt ein Oel aus, welches nach längerem Stehen theilweise erstarrt. Die abgepressten Kryställchen lassen sich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol reinigen. Man erhält weisse, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt  $123^\circ$ . Genau denselben Schmelzpunkt und dieselbe Krystallform besass auch das schon vor einiger Zeit im hiesigen Laboratorium durch Acetyliren des  $\beta$ -Phenylumbelliferons dargestellte Acetyl- $\beta$ -Phenylumbelliferon.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3(\text{COCH}_3)$ .

Prozente: C 72.85, H 4.28.

Gef. » » 72.63, » 4.43.

Durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure und Fällen mit Wasser wurde noch das aus Benzoresorcín dargestellte Acetyl- $\beta$ -Phenylumbelliferon verseift und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol das  $\beta$ -Phenylumbelliferon in den charakteristischen Täfelchen mit allen von v. Pechmann angegebenen Eigenschaften erhalten.

Von anderen aromatischen Säuren haben wir noch die *p*-Oxybenzoësäure, die Anissäure und die Protocatechusäure mit Resorcín durch Zusammenschmelzen mit Zinkchlorid gepaart und auch hier die entsprechenden Oxybenzophenone ohne Schwierigkeiten erhalten.

Das (2.4.4')-Trioxybenzophenon,  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4$ , entsteht durch kurzes Erhitzen der *p*-Oxybenzoësäure mit Resorcín und Chlorzink auf  $160^\circ$ . Die erkaltete Schmelze wird zunächst mit Wasser gewaschen, alsdann in Sodalösung gelöst und mit Kohlensäure ausgefällt. Nach

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2459 und 25, 1304.

dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man sehr schwach gelblich gefärbte Nadeln, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten und bei 200—201° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{10}O_4 + H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  13.40.

Gef. » » 12.92, 13.03.

Die bei 100° entwässerte Verbindung ergab bei der Analyse die richtigen Zahlen.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{10}O_4$ .

Procente: C 67.82, H 4.34.

Gef. » » 67.99, » 4.35.

Der aus Anissäure, Resorcin und Chlorzink bei 160° entstehende (2.4.4')-Trioxxybenzophenon-4'-monomethyläther,  $C_{13}H_7O(OH)_2(OCH_3)$  krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkt 165°.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}O_4$ .

Procente: C 68.85, H 4.91.

Gef. » » 68.95, » 4.68.

(2.4.3'.4')-Tetraoxybenzophenon,  $C_{13}H_6O(OH)_4$ , besitzt insofern Interesse, als es als ein Analogon des Maklurins angesehen werden kann, welches, wie in der vorstehenden Mittheilung ausgeführt, ein (2.4.6.3'.4')-Pentaoxybenzophenon sein kann.

Die Eigenschaften des aus Protocatechusäure und Resorcin dargestellten (2.4.3'.4')-Tetraoxybenzophenons sprechen in der That nicht zu Ungunsten dieser Ansicht. Es krystallisirt aus heissem Wasser in fast weissen Nadeln, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten und bei 201—202° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{10}O_5 + 2 H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  12.76.

Gef. » » 12.22.

Die bei 110° getrocknete Substanz war gelb gefärbt und ergab bei der Analyse.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{10}O_5$ .

Procente: C 63.41, H 4.06.

Gef. » » 63.08, » 4.08.

Diese Verbindung färbt Beizen an. Die Färbungen sind den mit Maklurin erzeugten ähnlich, doch etwas schwächer.

Bern, Universitätslaboratorium.