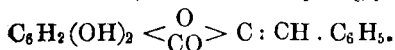


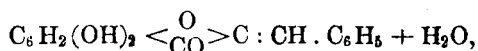
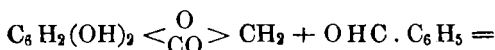
## 218. St. v. Kostanecki: Ueber das 3'4'-Dioxybenzalindandion.

(Eingegangen am 17. Mai.)

Wie Kesselkaul und ich gezeigt haben<sup>1)</sup>, entsteht durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Chlorgallacetophenon,  $C_6H_2(OH)_3 \cdot CO \cdot CH_2Cl$ , das Benzalanhydroglycogallol (3.4-Dioxybenzalcumaranon),



Der Beweis für diese Auffassung wurde dadurch geführt, dass derselbe Körper durch Einwirkung von Benzaldehyd auf das Anhydroglycogallol sich bildet:



und zwar unter genau denselben Bedingungen, wie sie gewöhnlich bei der Darstellung von ungesättigten Ketonen aus Aldehyden und Ketonen eingehalten werden. Ausserdem haben wir an zahlreichen Beispielen gezeigt, wie sehr dieser Farbstoff den bekannten ungesättigten Oxyketonen<sup>2)</sup> ähnelt.

Auf die Wichtigkeit dieser Verbindung für die Theorie der Farbstoffe habe ich bereits hingewiesen, es sei heute nur noch erwähnt, dass das 3.4-Dioxybenzalcumaranon auch wegen seiner Nüance ein Interesse verdient. Bis vor Kurzem bestand nämlich eine scharfe Grenze zwischen den beizenziehenden Oxyketonen und Oxychinonen.

Die Oxyketone (resp. die Oxyxanthone und Oxyflavone) färbten alle die Thonerdebeize gelb an, während die beizenziehenden Oxychinone — selbst die einfachsten — nie ein reines Gelb, sondern meistens ein Roth auf der Thonerdebeize erzeugten. In dem 3.4-Dioxybenzalcumaranon haben wir nun das erste Oxyketon, welches die Thonerdebeize nicht gelb, sondern orange anfärbt und somit zusammen mit den von mir kürzlich beschriebenen ungesättigten Oxyketonen (die ebenfalls andere Farbenreactionen, als die bis dahin bekannten Oxyketone zeigen) eine Brücke zwischen den Oxyketonen und den Oxychinonfarbstoffen bildet.

Die Auffindung von orangefärbenden Oxyketonen machte es nun erwünscht, nach ähnlichen Farbstoffen zu suchen, die, ohne die chinoïde Structur zu besitzen, dennoch in der Nüance den Oxychinonen ähneln würden. Dass solche Farbstoffe existiren müssen, zeigt der Indigo, der in seiner Structur keine vollkommene Analogie

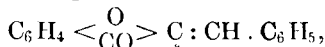
<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1886.

<sup>2)</sup> Bablich und Kostanecki, diese Berichte 29, 233; Kostanecki und Schneider, ebenda 29, 1891.

mit den chinoiden Farbstoffen zeigt<sup>1)</sup> und doch wie die Chinonimidfarbstoffe blau gefärbt ist.

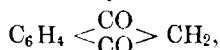
Zu rothen, ungesättigten Oxyketonen konnte man nun möglicherweise auf Grund folgender Erwägung gelangen.

Analog dem Chromogen des eingangs besprochenen Farbstoffs, dem bisher noch nicht dargestellten Benzalumaranon,

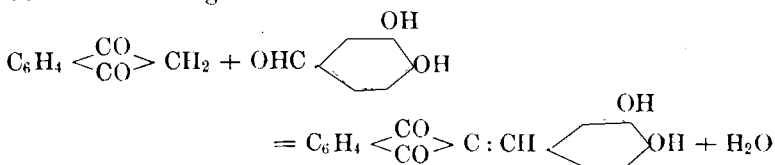


ist das von W. Wislicenus und Kötzle<sup>2)</sup> dargestellte Benzalindandion (Benzaldiketohydrinden),  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} > \text{C} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , constituiert. Die letztere Verbindung enthält ein Chromophor (CO) mehr, als das Benzalumaranon, was jedenfalls für die Nüance der von ihm derivirenden Farbstoffe, die man wegen ihres Zusammenhangs mit den Indogeniden<sup>3)</sup> und den Oxindogeniden als Carbindogenide bezeichnen kann, von Bedeutung sein muss.

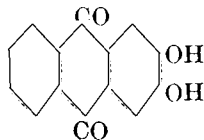
Um einen beizenziehenden Abkömmling des Benzalindandions zu erhalten, wurde Protocatechualdehyd mit dem Indandion,



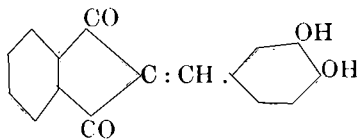
gepaart. Die Condensation erfolgt hier ebenso leicht, wie Wislicenus und Kötzle bei der Paarung des Benzaldehyds mit dem Indandion zu Benzalindandion angegeben haben. Der erhaltene, nach der Gleichung:



entstandene Farbstoff, das 3',4'-Dioxybenzalindandion, verdient Beachtung, sowohl wegen der Analogie mit den Indogeniden und Oxindogeniden als auch wegen derjenigen mit dem Alizarin oder vielmehr mit dem Hystazarin:



Hystazarin



3',4'-Dioxybenzalumaranon.

<sup>1)</sup> Kostanecki und Kesselkaul, l. c.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 252, 72.

<sup>3)</sup> Baeyer, diese Berichte 16, 2197. Kesselkaul und Kostanecki, l. c.; Friedländer und Brüll, diese Berichte 30, 297.

3'.4'-Dioxybenzalindandion,  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle C : CH^1 . C_6H_3(OH)^{3'4'}$ .

Zur Gewinnung dieser schon vor einiger Zeit dargestellten Verbindung<sup>1)</sup> werden molekulare Gewichtsmengen von Protocatechualdehyd und Indandion auf 110—120° im Oelbade erhitzt. Beim Eintritt der Reaction entweicht Wasser, und bald erstarrt der Inhalt des Kölbchens zu einer festen, gelbgefärbten Masse. Die Schmelze wird nun in siedendem Phenol gelöst. Beim Erkalten dieser Lösung scheiden sich gelbgefärbte Nadelchen aus, die bei 257° unter Zersetzung schmelzen. Zur Analyse wurde dieses Product aus Alkohol umkrystallisirt. Die erhaltenen Nadelchen waren bräunlich-gelb gefärbt, ihr Schmelzpunkt aber war unverändert.

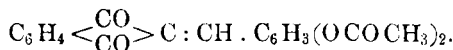
Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{10}O_4$ .

Procente: C 72.18, H 3.76.

Gef. « » 72.18, 72.44, » 3.87, 3.76.

Das 3'.4'-Dioxybenzalindandion sublimirt unzersetzt in gelben Nadelchen. Es löst sich in Alkali mit röthlich-violetter Farbe; die Lösung wird nach einigem Stehen missfarbig und schliesslich bräunlich-gelb. Wie zu erwarten war, färbt das 3'.4'-Dioxybenzalindandion Beizen an; auf Thonerdebeize wurde ein gelbstichiges Roth erhalten. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelbroth gefärbt.

Diacetyl-3'.4'-Dioxybenzalindandion,



Durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat wird das 3'.4'-Dioxybenzalindandion acetylirt.

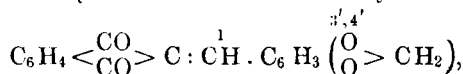
Beim Umkrystallisiren aus Eisessig-Alkohol erhält man gelblich gefärbte Prismen vom Schmp. 186°.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{14}O_6$ .

Procente: C 68.57, H 4.00.

Gef. » 68.43, » 4.13.

3'.4'-Dioxybenzalindandionmethylenäther,



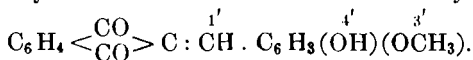
wurde in analoger Weise wie das 3'.4'-Dioxybenzalindandion durch Paarung des Piperonals mit Indandion erhalten. Er krystallisirt aus Pyridin in prachtvollen, intensiv gelbgefärbten Nadeln, die bei 209° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe lösen.

<sup>1)</sup> Chem.-Zeitg. 1896, S. 947.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{10}O_4$ .

Procente: C 73.38, H 3.59,  
Gef. » » 73.09, 72.98, » 3.64, 3.74.

3'.4'-Dioxybenzalindandion-3'-monomethyläther.



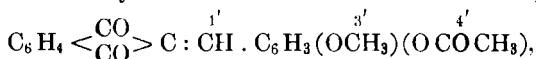
Mit derselben Leichtigkeit wie der Protocatechualdehyd und das Piperonal condensirt sich auch das Vanillin mit dem Indandion. Das Reactionsproduct kann aus Pyridin-Alkohol oder aus Eisessig umkrystallisirt werden und bildet intensiv gelbgefärbte, lange Nadeln, die bei  $212^\circ$  schmelzen. In Alkalien löst es sich mit gelblich-rother Farbe, von concentrirter Schwefelsäure wird es mit kirschrother Farbe aufgenommen.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{12}O_4$ .

Procente: C 72.85, H 4.28.  
Gef. » » 73.05, « 4.27.

Der in üblicher Weise dargestellte

Acetyl-3'.4'-Dioxybenzalindandion-3'-monomethyläther,



krystallisirt aus Eisessig-Alkohol in gelben, rosettenförmig gruppirten Nadeln, die bei  $184-185^\circ$  schmelzen.

— Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{14}O_5$ .

Procente: C 70.81, H 4.34.  
Gef. » » 70.82, « 4.20.

Bern, Universitätslaboratorium.

## 214. M. Kowalski und St. Niementowski: Ueber die Amidine der Anthranilsäuren.

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau in der Sitzung vom 3. März 1897.]

(Eingegangen am 19. Mai.)

Bei der Untersuchung der Acet-*m*-homoanthranilsäure<sup>1)</sup> hat der Eine von uns vor mehreren Jahren die Beobachtung gemacht, dass jene Säure von einem schön krystallisirenden Nebenproducte begleitet wird. Wir glaubten anfänglich, der Körper sei das Derivat einer Verunreinigung der zur Acetylierung verwandten *m*-Homoanthranilsäure, doch bald erkannten wir ihn als ein inneres Anhydrid der

<sup>1)</sup> Stefan v. Niementowski, Journ. prakt. Chem. [2] 40, 19; diese Berichte 21, 1534.