

Wenn diese Reaction der Säure-Anhydride auf die Säuren und deren Salze aber eine allgemeine ist, so sollte sie auch bei den Fettsäuren statthaben und nach dem Schema:

$$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CO.OH} = \text{CH}_3\text{CO.CH}_2\text{CO.OH} + \text{CH}_3\text{CO.OH}$$

verlaufen. Anstatt der Acetessigsäure und der homologen  $\beta$ -Keton-säuren müssten aber selbstverständlich die entsprechenden Ketone auftreten. Dass das wirklich der Fall ist, haben die wichtigen und interessanten Versuche von Perkin sen.<sup>1)</sup> schon vor 10 Jahren bewiesen. Ich glaube, dass diese Thatsachen erst jetzt im klaren Lichte erscheinen und durch meine Versuche in viel einfacherer Weise erklärt werden, als es von Perkin versucht worden ist.

Auch die Bildung der Ketone nach Kipping<sup>2)</sup> durch Eintragen von Phosphorsäure-Anhydrid in die erhitzten Fettsäuren ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass zunächst Säure-Anhydride entstehen und diese auf die Säuren einwirken. Sie wäre dann ein vollständiges Analogon der Volhard'schen Reaction.

Ich werde das weite Gebiet, welches die oben beschriebenen Versuche und Anschauungen eröffnen, mit meinen Schülern in der nächsten Zeit nach verschiedenen Richtungen durchforschen, aber dasselbe ist zu umfassend, als dass es in meiner Absicht liegen könnte, es für mich zu monopolisiren.

Strassburg, den 8. August 1897.

**393. P. Friedlaender und L. C. Schnell: Ueber einige Ketone der Phloroglucinreihe. (Untersuchungen über Flavonderivate VII)<sup>3)</sup>.**

(Eingegangen am 13. August.)

In einer Reihe früherer Abhandlungen wurden Verbindungen beschrieben, welche aus in der Seitenkette chlorirten resp. bromirten *o*-Oxyacetophenonen dargestellt waren und als muthmaassliche Flavonderivate mit gewissen natürlichen gelben Farbstoffen in Zusammenhang gebracht wurden.

Letztere enthalten nun in fast allen Fällen das Molekül des Phloroglucins, während die synthetisch dargestellten Verbindungen sich vom Pyrogallol, Resorcin und Phenol ableiten. Sowohl zur Bestätigung unserer Ansicht, wie um eventuell zu einer ersten Synthese eines natürlichen gelben Farbstoffes zu gelangen, schien es uns dringend

<sup>1)</sup> J. chem. soc. 1886, 317.

<sup>2)</sup> J. chem. soc. 1890, 532 u. 980; 1893, 452.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 30, 1077, 1466.

wünschenswerth, die Reaction auch auf das Phloroglucin auszudehnen. Es kam zu diesem Zwecke darauf an, das noch nicht beschriebene symmetrische Trioxyacetophenon darzustellen, dasselbe in der Seitenkette zu bromiren und mit Aldehyden zu condensiren. Bei Verwendung von Benzaldehyd konnte man erwarten, hierbei eventuell zum Chrysin zu gelangen.

Die Darstellung des symmetrischen Trioxyacetophenons aus Phloroglucin mittels der Nencki'schen Reaction (Eisessig mit Chlorzink) ergab uns kein positives Resultat. Es bilden sich neben erheblichen Mengen von Phloroglucid amorphe, gelblichbraune Condensationsproducte.

Wir versuchten deshalb das Resultat auf einem Umwege zu erreichen. Nach den Erfahrungen von Gattermann ist die Friedel-Crafts'sche Reaction auch auf Phenoläther anwendbar. Man konnte deshalb erwarten, aus Phloroglucintrimethyläther, Aluminiumchlorid und Acetylchlorid ein Trimethoxyacetophenon zu erhalten. Dieselbe Reaction ist von R. Sommer<sup>1)</sup> auch auf Chloracetylchlorid und Phenoläther ausgedehnt und ganz neuerdings auch von Kunkel<sup>2)</sup> mit Erfolg angewendet worden. Wenn es gelang, das so darstellbare Trimethoxy-Acetophenon und -Phenacylchlorid zu verseifen, konnte man zu den genannten Körpern gelangen.

Die erste Erwartung konnten wir experimentell bestätigen, die zweite nur zum Theil. Es gelang die Darstellung des weiter unten beschriebenen Trimethoxy-Acetophenons resp. -Phenacylchlorids in leidlicher Ausbeute, dagegen konnten wir aus diesen Verbindungen nur eine Methylgruppe abspalten und zwar durch Erwärmen mit überschüssigem Aluminiumchlorid nach einem von Gattermann<sup>3)</sup> beobachteten Vorgang.

Beide Reactionen lassen sich in eine Phase zusammenziehen. Wir konnten aus Trimethylphloroglucin, Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid direct Dimethoxy-*o*-oxy-acetophenonchlorid erhalten, welches dann in erwarteter Weise mit Aldehyden reagirte. Dagegen ergaben die üblichen Reagentien kein brauchbares Resultat zur Entfernung der beiden noch vorhandenen Methylgruppen. Wie Hr. Steiner im hiesigen Laboratorium fand, lässt sich in derselben Weise aus *p*-Kresoläther, Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid Methyl-*o*-oxy-phenacylchlorid darstellen.

Die Darstellung von Trimethylphloroglucin nach Will<sup>4)</sup> aus Phloroglucin ergab zunächst keine befriedigende Ausbeute, und wir hätten diese Arbeit angesichts der Kostspieligkeit des Ausgangs-

1) Inaugural-Dissertation, Heidelberg 1896.

2) Diese Berichte 30, 1713.

3) Diese Berichte 25, 3531.

4) Diese Berichte 21, 603.

materials nicht durchführen können, wenn uns nicht die Firma E. Merck in Darmstadt mit bekannter Liberalität eine grössere Menge von Leucotin (Cotorindenrückstände) zur Verfügung gestellt hätte, wofür wir ihr auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen möchten.

Die Rückstände, welche im Wesentlichen aus einem Gemenge von Hydro- und Proto-Cotoin bestanden, wurden zunächst durch 4- bis 5-stündiges Kochen mit 0.85 Th. Jodmethyl und 0.24 Th. Aetznatron in methylalkoholischer Lösung am Rückflusskühler vollständig methyliert und das entstandene alkaliunlösliche Reactionsproduct in Portionen von 30–50 g mit der dreifachen Menge gepulverten Aetznatrons aus eisernen Retorten destilliert (vergl. Hesse und Jobst, Ann. d. Chem. 199, 54, Ciamician und Silber, Berichte 25, 1123). Die Ausbeute an Trimethylphloroglucin, das zweckmässig durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wird, betrug hierbei ca. 20–25 pCt. Die Verbindung krystallisirt namentlich aus Petroläther in prachtvollen centimeterlangen Säulen. Schmp. 52°.

#### Di- und Trimethylphloroacetophenon.

Trimethylphloroglucin wurde in ca. 15 Th. leichten Petroläthers gelöst, etwas mehr, als die berechnete Menge Acetylchlorid zugesetzt und allmählich unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad Aluminiumchlorid eingetragen. Sobald eine Probe der Petrolätherlösung beim Verdunsten keine Krystalle des Trimethylphloroglucins mehr zurückerlässt, ist die Reaction beendet. Der Petroläther wurde von der rothbraunen halbflüssigen Aluminiumchloridverbindung abgegossen, letztere mit Petroläther gewaschen und mit Eiswasser zersetzt. Das Reactionsproduct wird nach kurzem Stehen fest; durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge wird etwas alkalilöslicher Dimethyläther extrahirt, darauf der Rückstand aus Aether und Alkohol umkrystallisirt. Fast farblose, lange, gestreifte Prismen oder Säulen vom Schmp. 97–98°, unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_7(OCH_3)_3COCH_3$ .

Procente: C 62.85, H 6.66.  
Gef. » » 62.76, » 7.08.

Der oben erwähnte Dimethyläther wird zum Hauptproduct, wenn man nach beendigter Reaction und Abgiessen des Petroläthers noch weiteres Aluminiumchlorid zusetzt und ca. 1 Stunde gelinde erwärmt. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadelchen, die nicht ganz scharf bei 85–88° schmelzen. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid tief violett.

Analyse: Ber. für  $C_8H_7OH(OCH_3)_2COCH_3$ .

Procente: C 61.22, H 6.12.  
Gef. » » 61.18, » 6.18.

Dimethylphloroacetophenonchlorid  
(Dimethoxy-oxy-phenacylchlorid).

5 g Trimethylphloroglucin wurden in Ligroin gelöst, mit der gleichen Menge frisch destillirten Chloracetylchlorids versetzt und auf dem Wasserbade 7 g Aluminiumchlorid allmählich zugegeben. Wenn in dem Ligroin kein Trimethylphloroglucin mehr enthalten war, wurde dasselbe abgegossen und der Rückstand noch eine Stunde mit 3 g Aluminiumchlorid erwärmt. Das mit Wasser zersetzte Reactionsproduct besteht aus einem Gemisch verschiedener Körper. Beim Verreiben mit kaltem Alkohol geht ein grosser Theil mit braunrother Farbe in Lösung, aus der sich beim Stehen resp. Verdunsten farblose, nicht näher untersuchte Krystalle vom Schmp. ca. 115—120° abscheiden. Daneben ist in beträchtlicher Menge ein mit Wasserdampf flüchtiges, sich an der Luft färbendes Oel vorhanden, das die Augen- und Nasenschleimhäute sehr heftig angreift, vermuthlich Trimethylphloroacetophenonchlorid.

Die in Alkohol schwer lösliche Substanz (ca. 1 g) wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in farblosen, feinen Nadeln vom constanten Schmp. 142—144° rein erhalten. Analyse und Eigenschaften lassen es wahrscheinlich erscheinen, dass in ihr Dimethylphloroacetophenonchlorid vorliegt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_2(OH \cdot (OCH_3)_2) \cdot COCH_2Cl$ .

Procente: Cl 15.4,  $OCH_3$  26.9.

Gef. » » 15.96, » 24.6, 24.9.

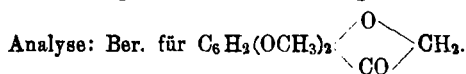
Hinsichtlich der Methoxylbestimmung möchten wir bemerken, dass nach den Erfahrungen von Herzig Phloroglucinderivate keine scharfen Resultate liefern.

Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt.

Dimethoxyketocumaran.

Die Darstellung dieser Verbindung durch Abspaltung von Salzsäure aus der obigen stösst wegen ihrer grossen Alkaliempfindlichkeit auf Schwierigkeiten. Zweckmässig bringt man das Chlorid zuerst durch Lösen in heissem Alkohol und Eingiessen in kaltes Wasser in einen sehr fein vertheilten Zustand, in dem es durch kalte verdünnte Natronlauge rasch mit schwach gelber Farbe gelöst wird. Bei Abwesenheit überschüssiger Lauge scheidet sich dann das Ketocumaran aus der Lösung spontan in Krystallen aus. Häufig bleibt es jedoch gelöst und färbt sich nach kurzem Stehen durch Oxydation roth bis dunkel rothviolett. Sicherer ist es, das Chlorid in feiner Vertheilung mit 1 Mol. Soda ganz kurz zu erwärmen und hierauf anzusäuern. Das schwach gelbliche Ketocumaran wird aus Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle in farblosen, bei 136—138° schmel-

zenden Nadeln erhalten. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.



Procente: C 61.86, H 5.16,  $OCH_3$  31.95.

Gef. » » 61.42, » 5.24, » 30.95.

Durch Fehling'sche Lösung wird es intensiv rothviolett gefärbt.

#### Condensation mit Aldehyden.

Sowohl das Acetophenonchlorid wie das Ketocumaran vereinigen sich mit Aldehyden leicht und glatt schon in der Kälte in verdünnter Lösung bei Anwesenheit von wenig verdünnter Natronlauge zu identischen Condensationsproducten.

Benzaldehyd liefert einen Körper, der aus Alkohol in feinen, seidenglänzenden, kaum gefärbten Nadeln vom Schmp. 150–152° krystallisirt, die sich nicht in Alkalien und Wasser, ziemlich schwer in verdünntem Alkohol lösen. Die Verbindung besitzt die Zusammensetzung eines Dimethylchrysin,  $(CH_3O)_2C_{15}H_8O_2$ .

Analyse: Ber. Procente: C 72.34, H 4.96.

Gef. » » 72.07, » 5.25.

In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich gelborange, die Färbung verschwindet beim Verdünnen. Das Auftreten von Acetophenon beim Erhitzen mit concentrirter Natronlauge konnte an der kleinen uns zu Gebote stehenden Menge nicht nachgewiesen werden. Eisenchlorid färbt die Lösung nicht.

Ob in dieser Substanz wirklich Dimethylchrysin vorliegt, lässt sich zur Zeit nicht entscheiden. Wir verdanken der Liebenswürdigkeit von Prof. Picard in Basel die Probe einer Substanz, welche derselbe vor längerer Zeit beim Weitemethylieren von Tectochrysin (Monomethylchrysin) erhalten hatte. Aus derselben liess sich (durch Schütteln der Benzollösung mit concentrirter Natronlauge als Natronsalz) noch etwas Tectochrysin extrahiren, der sehr geringe Rest, farblose Krystalle, die wenig niedriger als Tectochrysin schmelzen, gab mit Eisenchlorid eine Färbung und war mit unserer Verbindung nicht identisch.

Das Condensationsproduct mit Piperonal scheidet sich nach der Reinigung aus Alkohol in kleinen, gelben Kryställchen vom Schmp. 220–224° aus. Löslich in concentrirter Schwefelsäure mit carminrother Farbe.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{14}O_6$ .

Procente: C 66.26, H 4.29.

Gef. » » 65.85, » 4.84.

Das Condensationsproduct mit Protocatechualdehyd färbt Aluminiumbeize orange gelb, Chrombeize gelbbraun. Ein Vergleich mit

dem Product aus Ketocumaran und Protocatechualdehyd (Berichte 30, 1083) zeigt eclatant, wie die Nuance durch das Vorhandensein selbst der methylylirten Phloroglucinhydroxyle nach Gelb verschoben wird. Auffallend ist die Farbe der Lösung in Alkalien: braungelb in Soda, rothviolet in Natronlauge.

Wie mit aromatischen Aldehyden vereinigen sich das Ketocumaran oder das Acetophenonchlorid auch mit Furfurol zu einem in bräunlich gelben, glitzernden Nadelchen krystallisirenden Körper vom Schmp. 177—179°. Die Analyse gab keine ganz scharfen Zahlen.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{13}O_5$ .

Procente: C 66.17, H 4.41.

Gef. » » 65.32, 65.42, » 4.96, 4.85.

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist rothorange und wird beim Verdünnen mit Wasser gelb.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Wien, Technologisches Gewerbemuseum.

---

#### Berichtigungen.

Jahrgang 30, Heft 12, S. 1658, Z. 18 v. o. lies: »Alkohol« statt »Aether«.

» 30, Heft 13, S. 1737, Anm. Z. 7 v. u. lies: »Ruficoccins« statt »Carminroths«.

• 30, Heft 13, S. 1738, Z. 11 v. o. lies: »essigsurem Natron« statt »Eisessig«.