

Ausbeute war der Nachweis von Azoxy-Körper nicht möglich; der Schmelzpunkt, den wir nach wiederholtem Umkrystallisiren bei  $260 - 261^{\circ}$  fanden, wäre bei weiterer Reinigung wohl noch auf  $265^{\circ}$  gestiegen. Zahlreiche Reactionen bewiesen indessen zur Genüge die Identität der oben unter 2 und 3 genannten Producte mit unserem, durch Reduction des Nitro- oder Azoxy-Körpers gewonnenen.

Mülhausen i. E. Chemie-Schule.

### 517. R. Haller und St. v. Kostanecki: Ueber das 3.4-Dioxycinnamylidencumaranon.

(Eingegangen am 1. December.)

In der vor einiger Zeit erschienenen Mittheilung von Kostanecki und Rossbach<sup>1)</sup> wurde darauf aufmerksam gemacht, dass in den ungesättigten Ketonen,  $R.CO.CH:CH.R'$ , die Atomgruppierung  $C:C$  als Chromophor functionirt. Wird nämlich im Benzalacetophenon,  $C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_5$ , die doppelte Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen in die einfache übergeführt, so resultiren Verbindungen, die trotz der Anwesenheit des Chromophors  $C:O$  vollständig farblos erscheinen.

Diese Beobachtung erklärt den von dem Einen von uns<sup>2)</sup> vor Kurzem hervorgehobenen Unterschied in den Farbenreactionen der ungesättigten Oxyketone<sup>3)</sup> und der bis dahin bekannten Oxyketone von dem Typus  $R.CO.R'$  in befriedigender Weise. Die letzteren Verbindungen enthalten nur ein Chromophor  $C:O$ , die ungesättigten Oxyketone hingegen zwei benachbarte Chromophore  $C:O$  und  $C:C$ . Während nun die einfachen Oxyketone sich in Alkalien mit gelber Farbe lösen und auf Thonerdebeize gelbe Färbungen erzeugen, liefern die ungesättigten Oxyketone meist orange oder roth gefärbte alkalische Lösungen und färben die Aluminiumbeize orange<sup>4)</sup> an. Durch das Hinzutreten des Chromophors  $C:C$  zu dem Chromophor  $C:O$  wird somit die Nüance der Oxyketone tiefer, d. h. sie wird nach dem rothen Ende des Spectrums verschoben.

Es entstand nun eine für die Theorie der Farbstoffe sehr wichtige Frage: Was erfolgt, wenn wir noch ein Chromophor, sei es ein

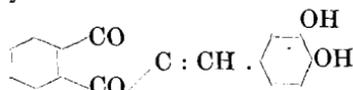
<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1492.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 1184.

<sup>3)</sup> Bablich und Kostanecki, diese Berichte 29, 233, Kostanecki und Schneider, ebenda 29, 1891.

<sup>4)</sup> Kesselkaul und Kostanecki, diese Berichte 29, 1886.

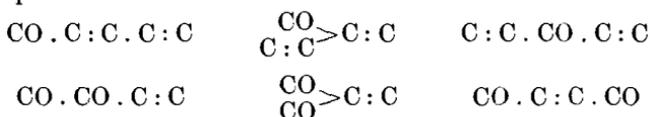
Carbonyl oder die Atomgruppierung C : C, zu den bereits vorhandenen zwei Chromophoren der ungesättigten Oxyketone hinzutreten lassen?

A priori war zu erwarten, dass man auf diesem Wege zu rothfärbenden Oxyketonen gelangen können würde, und in der That erzeugte das 3,4'-Dioxybenzalindandion



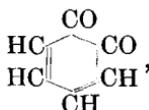
welches ein Chromophor mehr, als die ungesättigten Oxyketone, und zwar in benachbarter Stellung zu den beiden anderen enthält, auf Thonerdebeize ein gelbstichiges Roth. Da aber das Hinzufügen des dritten Chromophors zu den zwei Chromophoren der ungesättigten Oxyketone in verschiedener Weise erfolgen kann, so müssen weitere Versuche zeigen, welche Zusammenstellung von Chromophoren für die Darstellung **roth** färbender Oxyketone günstig und welche von geringerem Werthe sind.

Theoretisch gelangt man, je nachdem die drei Chromophore eine normale oder eine verzweigte Kette bilden, zu folgenden complexen Chromophoren:

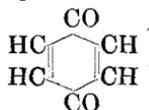


Vor der Hand interessirten uns aus folgendem Grunde besonders diejenigen von den eben angeführten Chromophoren, welche eine normale Kette bilden.

Die Chromophore CO . C : C . C : C und CO . CO . C : C enthalten dieselben Atomgruppierungen wie sie im *o*-Chinon,



angenommen werden, und die Chromophore C : C . CO . C : C und CO . C : C . CO würden dem *p*-Chinon,

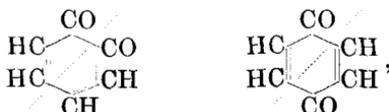


entsprechen. Bisher pflegte man in den Chinonen nur zwei Chromophore  $\begin{pmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{pmatrix}$  anzunehmen; jedoch geschieht dies nur deswegen, weil sich nur diese zwei Chromophore direct nachweisen lassen und weil man bisher keine Anhaltspunkte hatte, eine ähnliche Function auch den Gruppen CH : CH zuzuschreiben. Es scheint uns aber richtiger

zu sein, auch jeder der beiden (CH:CH)-Gruppen die Function eines Chromophors zuzuerkennen, sodass ein Chinonmolekül als ein aus vier zusammenhängenden Chromophoren bestehendes Chromogen aufzufassen wäre.

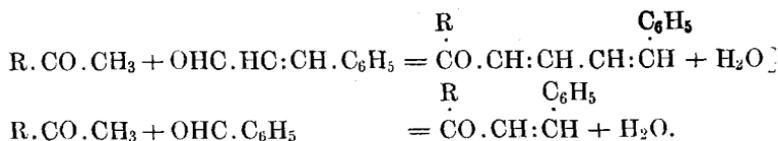
Die Eigenschaften der Oxychinone stehen mit dieser Auffassung gut im Einklang. Es wurde nämlich von dem Einen von uns<sup>1)</sup> bereits betont, dass die beizenziehenden Oxychinone, im Gegensatz zu den gelb färbenden Oxyketonen, die Thonerdebeize nicht rein gelb, sondern meistens roth anfärben, und dass die ungesättigten Oxyketone somit als eine Brücke zwischen den Oxyketonen und den Oxychinonfarbstoffen erscheinen, indem sie auf Thonerdebeize orange Färbungen erzeugen.

Nun enthalten die beiden Chinone zweimal die Chromophore der ungesättigten Ketone:



welch erstere ringförmig mit einander verkettet, sich in ihrer Wirkung unterstützen können<sup>2)</sup>, sodass der Effect zu Stande kommt, den wir bei den Ausfärbungen mit Oxychinonen wahrnehmen.

Unsere weiteren Versuche werden zeigen, in wie weit solche gegenseitige Unterstützung der Chromophore CO und C:C stattfindet. In der heutigen Mittheilung referiren wir über die Verbindungen, die das dreifache Chromophor CO.C:C.C:C enthalten. Dieselben sind aus Zimmtaldehyd und den Ketonen in derselben Weise erhältlich, wie aus Benzaldehyd und den Ketonen die ungesättigten Ketone mit dem Doppelchromophor CO.C:C gewonnen werden:



Zur besseren Uebersicht stellen wir in der folgenden Tabelle die mittels Zimmtaldehyd gewonnenen Verbindungen neben den unter Anwendung von Benzaldehyd dargestellten zusammen. In derselben ist die Ketoncomponente durch die Ketone: Aceton, Acetophenon, Resacetophenondiäthyläther, sowie durch chromophorreichere, ketonartige Verbindungen, das Indandion und das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, gebildet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1138.

<sup>2)</sup> Beim *o*-Chinon kann auch eine gegenseitige Unterstützung der benachbarten, gleichartigen Chromophore stattfinden.

Componenten		Name	Formel	Farbe der Krystalle	Lösungsfarbe conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Keton	Aldehyd				
Aceton	Benzaldehyd	Benzalaceton <sup>1)</sup>	$\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3$ $\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}$	farblos	gelb kryst orang
	Zimmtaldehyd	Cinnamylidenaceton <sup>2)</sup>	$\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3$ $\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}$	schwach gelb	orang
Acetophenon	Benzaldehyd	Bezalacetophenon <sup>3)</sup>	$\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}$	hellgelb	gelb kryst orang
	Zimmtaldehyd	Cinnamylidenacetophenon <sup>4)</sup>	$\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}$	gelb	roth
Resacetophenondiäthyläther	Benzaldehyd	Benzalresacetophenondiäthyläther <sup>5)</sup>	$\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ $\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}$	hellgelb	gelb kryst orang
	Zimmtaldehyd	Cinnamylidenresacetophenondiäthyläther <sup>6)</sup>	$\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ $\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}$	gelb	intens orang
Indandion	Benzaldehyd	Benzalindandion <sup>7)</sup>	$\text{C}_6\text{H}_5 \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ $\text{CH} : \text{C} \cdot \text{CO}$	hellgelb	hell orang
	Zimmtaldehyd	Cinnamylidenindandion <sup>8)</sup>	$\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ $\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{CO}$	orange	dunkel roth
1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon	Benzaldehyd	4-Benzal-1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon <sup>9)</sup>	$\text{CH}_3 \quad \text{N}$ $\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C} \quad \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{CH} = \text{C} - \text{CO}$	roth	gell
	Zimmtaldehyd	4-Cinnamyliden-1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon <sup>10)</sup>	$\text{CH}_3 \quad \text{N}$ $\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C} \quad \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{C} - \text{CO}$	violet- roth	oran.

<sup>1)</sup> Claisen, Claparède, diese Berichte 14, 2461.

<sup>2)</sup> Diehl, Einhorn, diese Berichte 18, 2321; Scholtz, diese Berichte 28, 1730.

<sup>3)</sup> Claisen, Claparède, diese Berichte 14, 2463; Kostanecki, Rossbach, diese Berichte 29, 1492.

<sup>4)</sup> Scholtz, diese Berichte 28, 1730.

<sup>5)</sup> Kesselkaul, Kostanecki, diese Berichte 29, 1886.

<sup>6)</sup> Der Cinnamylidenresacetophenondiäthyläther krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 125°.

Analyse: Ber. für C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>.

Procente: C 78.26, H 6.83.

Gef. » » 78.12, » 6.90.

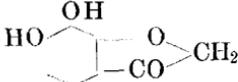
<sup>7)</sup> W. Wislicenus, Kötzle, Ann. d. Chem. 252, 72.

<sup>8)</sup> Kostanecki, Laczkowski, diese Berichte 30, 2138.

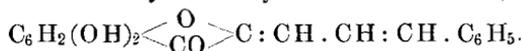
<sup>9)</sup> Knorr, Ann. d. Chem. 238, 179.

Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich, sind die Cinnamylidenketone tiefer gefärbt, als die entsprechenden Benzalketone. Sowohl bei der Betrachtung der Farbe der Krystalle als auch ihrer Lösungen ist der Unterschied nicht zu verkennen. Auch die Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure ist bei den mittels Zimmtaldehyd dargestellten Verbindungen bedeutend tiefer.

Unser Bestreben war nun, einen beizenziehenden Farbstoff mit den Chromophoren  $\text{CO} \cdot \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{C}$  darzustellen, um über den Werth dieser Combination von Chromophoren für die Synthese roth färbender Farbstoffe ein Urtheil zu gewinnen. Es eignete sich hierzu das

3.4-Dioxycumaranon, , welches mit Aldehyden wie ein Keton reagirt und in Folge der zwei orthoständigen Hydroxylgruppen beizenziehende Farbstoffe liefert.

3.4-Dioxycinnamylidencumaranon,



Zu der alkoholischen Lösung molekularer Mengen von Zimmtaldehyd und 3.4-Dioxycumaranon wird verdünnte Natronlauge tropfenweise zugesetzt, bis die Lösung eine violette Farbe annimmt. Man lässt alsdann einige Zeit stehen, säuert mit verdünnter Essigsäure an und destillirt den Alkohol ab. Es scheidet sich hierbei ein orange gefärbtes krystallinisches Pulver ab, welches aus Eisessig in schwach bräunlichgelben, breiten, rosettenförmig gruppirten Nadeln oder aus verdünntem Alkohol in bräunlich-gelben Blättchen krystallisirt. Ihre Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure ist fuchsinroth.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4$ .

Procente: C 72.85, H 4.28.

Gef. » » 72.70, » 4.41.

In Alkalien löst sich das 3.4-Dioxycinnamylidencumaranon mit violetter Farbe auf, während das 3.4-Dioxybenzalcumaranon eine rothe Färbung giebt. Die Thonerdebeize färbt es etwas röther, als das 3.4-Dioxybenzalcumaranon, jedoch ist der Unterschied unbedeutend, die Ausfärbungen erscheinen gleichfalls orange.

Das Diacetyl-3.4-dioxycinnamylidencumaranon,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCOCH}_3)_2 \left\langle \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , krystallisirt aus Alkohol in langen, gelben Nadeln, die bei  $176^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_6$ .

Procente: C 69.23, H 4.39.

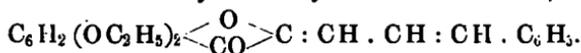
Gef. » » 69.00, » 4.36.

1) Kesselkaul und Kostanecki, diese Berichte 29, 1886.

Die Verbindung ist lichtempfindlich. Setzt man die Krystalle dem directen Sonnenlichte aus, so verändern sie sich schon nach recht kurzer Zeit, indem sie sich mit einem losen, weissen Flaum überziehen. Beim Aufbewahren am zerstreuten Tageslichte findet diese Umwandlung nach einiger Zeit ebenfalls statt.

Diese entstandene, hochschmelzende und schwer lösliche Verbindung ist noch nicht genauer untersucht.

3.4-Diäthoxycinnamylidencumaranon,



Das 3.4-Dioxycinnamylidencumaranon lässt sich wie alle bisher bekannten Oxindogenide leicht alkyliren. Durch Kochen seiner alkalisch-alkoholischen Lösung mit Aethyljodid wurde das 3.4-Diäthoxycinnamylidencumaranon erhalten, das aus verdünntem Alkohol in gelben, zu prachtvollen Rosetten vereinigten Nadeln krystallisirt. Schmp. 123°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_4$ .

Procente: C 75.00, H 5.95.

Gef. » » 74.90, » 6.07.

Bern. Universitäts-Laboratorium.

Berichtigungen.

Jahrgang 30, Heft 16, S. 2514, Z. 10 v. o. lies:

»Vor fast drei« anstatt »Vor vier«.

Jahrgang 30, Heft 17, S. 2731 zwischen Z. 3 und 4 v. o. lies:

