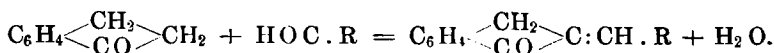


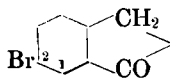
138. W. Klobski und St. v. Kostanecki: Ueber Oxybenzalbromindanone.

(Eingegangen am 6. April).

Ebenso wie das Pseudoindoxyl,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} NH \\ CO \end{array} \right\rangle CH_2$ , das Cumaranon,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} O \\ CO \end{array} \right\rangle CH_2$ , und das Indandion,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle CH_2$ , vermag auch das Indanon,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CO \end{array} \right\rangle CH_2$ , wie bereits Kipping<sup>1)</sup> durch Darstellung des Benzalindanons gezeigt hat, mit den Aldehyden unter Wasseraustritt und Bildung von ungesättigten Ketonen in Reaction treten, nach der allgemeinen Gleichung:



Da wir nun im Anschluss an die Untersuchung der Oxybenzalindandione<sup>2)</sup> auch über die vom Benzalindanon,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CO \end{array} \right\rangle C:CH.C_6H_5$ , derivirenden hydroxylierten Farbstoffe einen Ueberblick gewinnen wollten, so haben wir wegen der schweren Zugänglichkeit des Indanons uns nach einem Derivat desselben umgesehen, das sich in der für diese Untersuchung nothwendigen Menge leichter darstellen liesse. Als eine solche Verbindung erschien uns das 2-Bromindanon,

  $Br \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CO \end{array} \right\rangle CH_2$ , das, wie v. Miller und Rohde<sup>3)</sup> gezeigt haben, durch Erhitzen der *p*-Bromhydrozimmtsäure mit concentrirter Schwefelsäure entsteht.

Die *p*-Bromhydrozimmtsäure haben wir durch directes Bromiren der Hydrozimmtsäure nach der von Gabriel und Zimmermann<sup>4)</sup> gegebenen Vorschrift dargestellt, sie mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und in auf 145° erwärmte, concentrirte Schwefelsäure eingetragen. Nach dem Eintragen der Substanz wird die Temperatur der Lösung wiederum auf 145° gebracht, alsdann erkalten gelassen und in Wasser eingetragen. Das in weissen Flocken ausgeschiedene 2-Bromindanon wird colirt und behufs Trennung von Spuren unangegriffener *p*-Bromhydrozimmtsäure mit Wasserdämpfen übergetrieben.

<sup>1)</sup> Journ. chem. soc. 65, 428.

<sup>2)</sup> Kostanecki, diese Berichte 30, 1183; Kostanecki und Laczkowski, diese Berichte 30, 2139.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 23, 1891.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 13, 2139.

2-Brombenzalindanon,  $\text{Br}(2)\text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Das 2-Bromindanon reagirt mit Benzaldehyd mit grosser Leichtigkeit. Man löst die beiden Componenten in Alkohol auf und tropft in die noch warme Lösung 10-procentige Natronlauge ein. Die Lösung färbt sich gelblich, und es scheidet sich alsbald ein krystallinischer Niederschlag ab, der abfiltrirt und aus ziemlich viel Alkohol oder besser aus Eisessig umkrystallisirt wird.

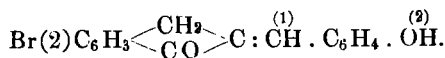
Das 2-Brombenzalindanon krystallisirt in weissen, feinen, seidenglänzenden Nadeln, die bei  $162-163^0$  schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe lösen.

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{BrO}$ . Ber. C 64.27, H 3.67, Br 26.69.

Gef. » 64.61, » 3.82, » 26.67.

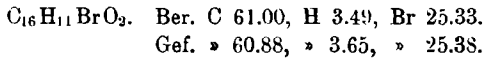
Die drei isomeren Monoxybenzaldehyde lassen sich ebenfalls, wie wir zusammen mit Hrn. K. Miniat festgestellt haben, mit Bromindanon bei Gegenwart von Natronlauge paaren. Beim Salicylaldehyd und *m*-Oxybenzaldehyd verläuft die Reaction glatt; bedeutend schlechter wird die Ausbeute beim *p*-Oxybenzaldehyd. Es entsteht hier ein alkaliumlöslicher Theil, den wir nicht näher untersucht haben. Es mag sein, dass an der Bildung dieses Nebenproductes der *p*-Oxybenzaldehyd nicht theilnimmt, da das Bromindanon für sich durch längere Einwirkung von alkoholischem Alkali verändert wird, indem sich ein in Alkohol schwer löslicher, stark verunreinigter Körper abscheidet. Ebenso wie der *p*-Oxybenzaldehyd verhalten sich auch andere Oxybenzaldehyde, die eine freie Hydroxylgruppe in der *p*-Stellung zur Aldehydgruppe enthalten. Das Vanillin paart sich mit 2-Bromindanon bei Gegenwart von Natronlauge nur schwierig und bei Anwendung von Protocatechualdehyd ist nur ein geringer Theil des Rohproductes in Alkali löslich. Wir haben deshalb Versuche angestellt, um unter anderen Bedingungen die Paarung auszuführen, und gefunden, dass beim Kochen der alkoholischen Lösung beider Componenten unter Zusatz von rauchender Salzsäure auch diese Oxybenzalbromindanone in guter Ausbeute leicht gewonnen werden können.

2'-Oxy-2-Brom-Benzalindanon,



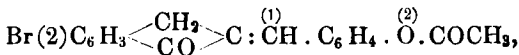
Zu einer warmen alkoholischen Lösung molekularer Mengen Salicylaldehyd und Bromindanon setzt man die doppelte Gewichtsmenge des angewandten Aldehyds an 50-procentiger Natronlauge auf einmal hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich momentan roth, und es scheidet sich das in Natronlauge schwer lösliche Natriumsalz des

2'-Oxy-2-Brom-Benzalindanon aus. Man säuert das Gemisch an, presst den Niederschlag auf Thontellern ab und zieht ihn mit sehr verdünnter, warmer Natronlauge aus. Es geht bei wiederholtem Ausziehen alles in Lösung. Das aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure in Freiheit gesetzte 2'-Oxy-2-Brom-Benzalindanon wird aus ziemlich viel Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so gelbe, glänzende Nadeln, die bei 220° verkohlen.

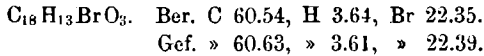


Das 2'-Oxy-2-Brom-Benzalindanon ist in warmer, verdünnter Natronlauge mit gelblich-rother Farbe löslich, beim Erkalten krystallisirt ein schwer lösliches, hellrothes Natronsalz aus. Mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen der freien Verbindung roth, ihre Lösung erscheint orange gefärbt.

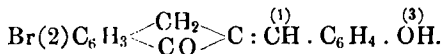
Das 2'-Acetoxy-2-Brom-Benzalindanon,



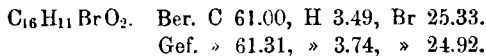
wurde dargestellt durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Es bildet weisse Nadeln (aus Alkohol), die bei 142° schmelzen.



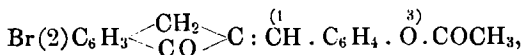
3'-Oxy-2-Brom-Benzalindanon,



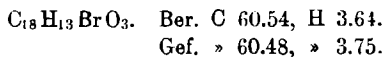
Diese Verbindung bildet sich unter den bei der Darstellung des 2'-Oxy-2-Brom-Benzalindanons angegebenen Bedingungen glatt und krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen, langen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 239°. Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen orange, die Lösung ist gelb. Von Natronlauge wird das 3'-Oxy-2-Brom-Benzalindanon mit gelber Farbe aufgenommen.



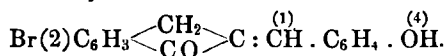
Das 3'-Acetoxy-2-Brom-Benzalindanon,



ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt in weissen Blättchen, die bei 173—174° schmelzen.



## 4'-Oxy-2-Brom-Benzalindanon.



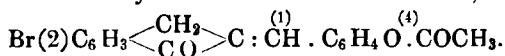
Wie bereits oben erwähnt, paart sich der *p*-Oxybenzaldehyd mit 2-Bromindanon bei Gegenwart von 50-procentiger Natronlauge schwieriger, als seine beiden Isomeren. Die alkoholisch-alkalische Lösung haben wir in verdünnte Salzsäure eingetragen, den Niederschlag abfiltrirt und ihn mit verdünnter, warmer Natronlauge ausgezogen. Das 4'-Oxy-2-Brom-Benzalindanon geht hierbei in Lösung, während auf dem Filter ein durchaus nicht unbeträchtlicher Rückstand zurückbleibt. Aus dem alkalischen Filtrate wird die freie Verbindung mit Salzsäure abgeschieden und muss nun mehrmals aus Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt werden. In reinem Zustande bildet das 4'-Oxy-2-Brom-Benzalindanon ein hellgelbes Krystallpulver, das aus kleinen Nadelchen besteht. Es schmilzt bei 252° und löst sich in verdünnter Natronlauge mit rothgelber Farbe auf; bei Zusatz von mehr Alkali fällt ein orangegefärbtes Natronsalz aus. Concentrirte Schwefelsäure färbt die Kryställchen roth und löst sie mit gelber Farbe auf.

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{BrO}_2$ . Ber. C 61.00, H 3.49.

Gef. » 61.11, » 3.81.

Sofort rein erhält man diese Verbindung, wenn man die beiden Componenten in Alkohol löst,  $\frac{1}{3}$  des Volumens der Lösung an rauchender Salzsäure zusetzt und kurze Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Es scheidet sich alsbald ein gelber, voluminöser Niederschlag ab, der nach dem Umkrystallisiren reines 4'-Oxy-2-Brom-Benzalindanon ergibt.

## 4'-Acetoxy-2-Brom-Benzalindanon,

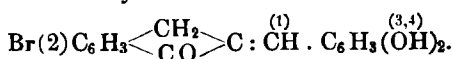


Da diese Verbindung in Alkohol äusserst schwer löslich ist, wurde sie aus Eisessig umkrystallisirt. Weisse Nadeln, die bei 226—227° schmelzen.

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{BrO}_3$ . Ber. C 60.54, H 3.64.

Gef. » 60.68, » 3.80.

## 3',4'-Dioxy-2-Brom-Benzalindanon,



Um zu einem beizenziehenden Abkömmling des 2-Brom-Benzalindanons zu gelangen, haben wir den Protocatechualdehyd mit dem 2-Bromindanon gepaart. Die warme alkoholische Lösung der beiden

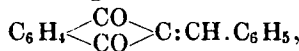
Componenten färbt sich auf Zusatz von 50-procentiger Natronlauge intensiv violett. Der nach dem Eingiessen in verdünnte Salzsäure erhaltene Niederschlag ist aber nur zum geringen Theile in Natronlauge löslich. Das alkoholische Filtrat ergibt beim Ansäuern einen gelben flockigen Niederschlag, der nach nochmaligem Umkrystallisiren aus viel Alkohol bräunlichgelbe Nadeln bildet. Sie schmelzen bei 279—280°, sind in Natronlauge mit violetter Farbe löslich und geben, in concentrirte Schwefelsäure eingetragen, eine orange gefärbte Lösung.

$C_{16}H_{11}BrO_3$ . Ber. C 58.05, H 3.32, Br 24.11.

Gef. » 57.75, » 3.64, » 23.91.

Das 3',4'-Dioxy-2-Brom-Benzalindanon ist, wie zu erwarten war, ein Beizenfarbstoff. Die Thonerdebeize wird je nach ihrer Stärke, gelb bis bellorange gefärbt.

Vergleicht man diese Ausfärbungen mit denjenigen des 3',4'-Dioxybenzalindandions, das die Thonerdebeize roth anfärbt, so ersieht man, dass das 2-Brom-Benzalindanon,  $C_6H_3Br \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CO \end{array} \right\rangle C:CH.C_6H_5$ , ein viel schwächeres Chromogen, als das Benzalindandion,

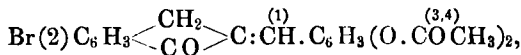


ist, was wohl auf die Anwesenheit eines Chromophors (CO) mehr in der letzteren Verbindung zurückgeführt werden darf.

Für die Gewinnung des 3',4'-Dioxy-2-Brom-Benzalindanons eignet sich, wie bereits erwähnt, die oben benutzte Methode nicht. Viel leichter und in sehr guter Ausbeute erhält man diese Verbindung beim Aufkochen der alkoholischen Lösung der beiden Componenten mit starker Salzsäure. Die Flüssigkeit färbt sich roth, und es scheidet sich das 3',4'-Dioxy-2-Brom-Benzalindanon in bräunlich gelben Nadeln aus.

In der üblichen Weise acetylirt, liefert es das

3',4'-Diacetoxy-2-Brom-Benzalindanon,

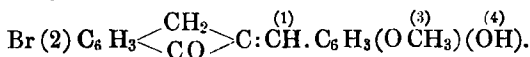


welches aus Eisessig in weissen, zu Rosetten vereinigten Nadelchen vom Schmp. 153° krystallisirt.

$C_{20}H_{15}BrO_5$ . Ber. C 57.86, H 3.61.

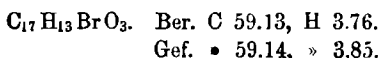
Gef. » 57.65, » 3.87.

3',4'-Dioxy-2-Brom-Benzalindanon-3'-methyläther,

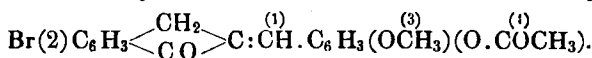


Auch das Vanillin haben wir zuerst bei Gegenwart von Natronlauge mit dem 2-Bromindanon gepaart und den entstandenen 3',4'-Dioxy-2-Brom-Benzalindanon-3'-Methyläther in derselben Weise isolirt,

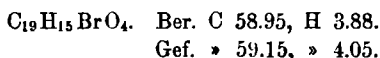
wie oben beim 4'-Oxy-2-Brom-Benzalindanon angegeben wurde. Ganz glatt erfolgt die Paarung bei Gegenwart von Salzsäure. Das gelb gefärbte Reactionsproduct wird, da es in Alkohol sehr schwer löslich ist, zweckmässig aus Pyridin-Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so prachttvolle, gelbe Nadeln, die bei 254—255° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelblich-rother Farbe lösen. Von warmer, verdünnter Natronlauge werden sie gleichfalls mit gelblich-rother Farbe aufgenommen; beim Erkalten der Lösung scheidet sich das schwer lösliche Natronsalz aus.



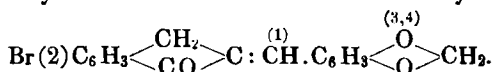
Acetyl-3',4'-Dioxy-2-Brom-Benzalindanon-3'-methyläther,



Weisse, compacte Kryställchen (aus Eisessig-Alkohol). Schmp. 201—202°.

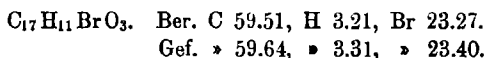


3',4'-Dioxy-2-Brom-Benzalindanon-Methylenäther,



Das Piperonal reagirt auf das 2-Bromindanon bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge ebenso leicht, wie der Benzaldehyd. Der entstandene 3',4'-Dioxy-2-Brom-Benzalindanon-Methylenäther krystallisirt aus Eisessig-Alkohol in glänzenden, strohgelben Nadeln. Schmp. 223—224°.

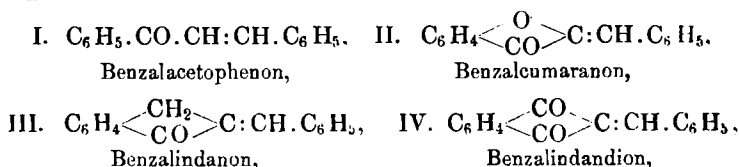
In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit kirschrother Farbe.



Die eben beschriebenen Oxybrombenzalindanone unterscheiden sich von den Oxybenzalindandiononen durch ihre Beständigkeit gegen Alkali. Sie ähneln in dieser Beziehung den Oxybenzalcumaranonen, die gleichfalls gegen Alkali sehr beständig sind. Alle drei Körperklassen zeigen grosse Aehnlichkeit mit einander in ihren Farbenreactionen; namentlich finden wir bei allen dreien grosse Mannichfaltigkeit in den Färbungen mit concentrirter Schwefelsäure. Analoge Färbungen mit concentrirter Schwefelsäure lassen sich übrigens auch verfolgen bei den Oxybenzalacetophenonen, welche dasselbe Doppelchromophor — CO.C:C —, wie jene drei Farbstoffklassen enthalten.

Aus unseren bisherigen Versuchen mit den Farbstoffen, die das Doppelchromophor, CO.C:C, besitzen, folgt weiter, dass diese Farb-

stoffe grosse Aehnlichkeit unter einander aufweisen, gleichgültig, ob die Gruppe CO in einer Seitenkette steht (streptostatisch ist, I), oder ob sie einem fünfgliedrigen Ringe angehört (cyclostatisch ist, II—IV). Den Farbstoffen, die sich von folgenden Chromogenen ableiten:



ertheilt das streptostatische Chromophor, C:C, den Charakter, und es ist wahrscheinlich, dass sich diesen Farbstoffen auch die von dem bereits bekannten Benzalindoxyl<sup>1)</sup>,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} NH \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{array} \right\rangle C:CH.C_6H_5,$  derivirenden Farbstoffe eng anschliessen werden.

Es wird nun interessant sein, den Effect der Atomgruppierung CO.C:C zu erfahren, wenn umgekehrt das Chromophor CO streptostatisch und die Gruppe C:C cyclostatisch wird (wie z. B. im  $\alpha$ -Cumarylphenylketon<sup>2)</sup>,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH \end{array} \right\rangle C.CO.C_6H_5,$  ferner wenn beide Chromophore cyclostatisch werden.

Bern, Universitätslaboratorium.

### 139. St. v. Kostanecki und D. Maron: Ueber das 2-Oxydibenzalacetone.

(Eingegangen am 6. April.)

Vor Kurzem haben Haller und der Eine von uns<sup>3)</sup> über einen Farbstoff mit dem complexen Chromophor CO.C:C.C:C, das 3.4-Dioxycinnamylidencumaranon, berichtet und die Gründe angegeben, weshalb das Studium der Farbstoffe mit complexen Chromophoren wünschenswerth erschien.

In der heutigen Mittheilung möchten wir einige Farbstoffe mit dem complexen Chromophor C:C.CO.C:C beschreiben, welches aus denselben Gliedern wie das obige zusammengesetzt ist, jedoch die Einzelchromophore in anderer Reihenfolge enthält.

<sup>1)</sup> Baeyer, diese Berichte 16, 2197.

<sup>2)</sup> Kostanecki und Tambor, diese Berichte 29, 237; Rap, Gazz. chim. 25, II, 285.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 30, 2947.