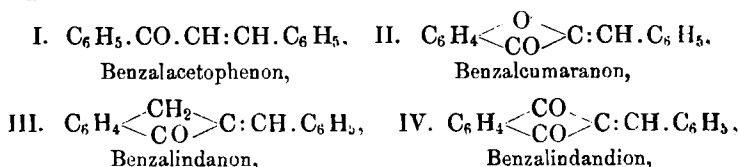


stoffe grosse Aehnlichkeit unter einander aufweisen, gleichgültig, ob die Gruppe CO in einer Seitenkette steht (streptostatisch ist, I), oder ob sie einem fünfgliedrigen Ringe angehört (cyclostatisch ist, II—IV). Den Farbstoffen, die sich von folgenden Chromogenen ableiten:



ertheilt das streptostatische Chromophor, C:C, den Charakter, und es ist wahrscheinlich, dass sich diesen Farbstoffen auch die von dem bereits bekannten Benzalindoxyl¹⁾, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} NH \\ CO \end{array} \right\rangle C:CH.C_6H_5$, 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 α -Cumarylphenylketon²⁾, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} O \\ CH \end{array} \right\rangle C.CO.C_6H_5$), 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 uns³⁾ 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.

¹⁾ Baeyer, diese Berichte 16, 2197.

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

³⁾ Diese Berichte 30, 2947.

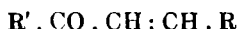
Haller und Kostanecki haben gezeigt, dass Verbindungen, welche die Gruppe $\text{CO} \cdot \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{C}$ enthalten, tiefer gefärbt werden, als die entsprechenden ungesättigten Ketone mit dem Chromophor $\text{CO} \cdot \text{C} : \text{C}$, dass also durch das Hinzutreten der Atomgruppierung $\text{C} : \text{C}$ an das Chromophor der ungesättigten Ketone in der eben angedeuteten Weise, die Nüance der Farbstoffe nach dem rothen Ende des Spectrums verschoben wird. Ob dasselbe auch eintritt, wenn die Atomgruppierung $\text{C} : \text{C}$ zu dem Chromophor der ungesättigten Ketone ($\text{CO} \cdot \text{C} : \text{C}$) in der Art hinzutritt, dass das complexe Chromophor $\text{C} : \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C} : \text{C}$ zu Stande kommt, lässt sich wegen des sehr spärlichen Materials heute noch nicht mit Sicherheit beurtheilen. Die einzigen von den bisher bekannten Verbindungen, die direct vergleichbar sind, wären nur das Benzalacetophenon und das Dibenzalacetone.



Unsymmetrisch gebaute Verbindungen mit dem complexen Chromophor $\text{C} : \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C} : \text{C}$, Verbindungen also, die nach dem Typus $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{R}'$ gebaut sind, dürfen nur dann zum Vergleiche herangezogen werden, wenn von den entsprechenden ungesättigten Ketonen die beiden möglichen Isomeren,

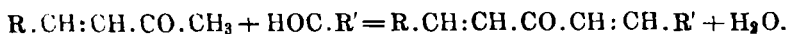


und



thatsächlich bekannt sind, was bisher nicht der Fall war. Den ersten derartigen Fall bringen wir weiter unten zur Sprache.

Die Verbindungen mit dem complexen Chromophor $\text{C} : \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C} : \text{C}$ entstehen nach Claisen durch Einwirkung von Aldehyden auf ein aus dem Aceton dargestelltes ungesättigtes Keton, $\text{R} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, nach der allgemeinen Gleichung:



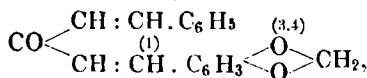
Von den Aldehyden wurden bisher der Benzaldehyd, das Furfuroal und das Piperonal zu den Synthesen verworhet. Die hierbei resultirenden Verbindungen zeigen übrigens einen sehr auffälligen Unterschied in ihrem Verhalten gegenüber concentrirter Schwefelsäure. Während das Dibenzalacetone von dieser mit tief orangerother Farbe aufgenommen wird¹⁾, löst sich das Dipiperonalacetone nach Haber²⁾ mit intensiv blauer Farbe auf, die allmählich in violettroth übergeht. Dieser Angabe Haber's möchten wir noch hinzufügen, dass das Dipiperonalacetone hierbei verändert wird, indem auf Wasserzusatz zu der Schwefelsäurelösung ein schmutzig-grüner Niederschlag ausfällt,

¹⁾ Claisen u. Ponder, Ann. d. Chem. 223, 142.

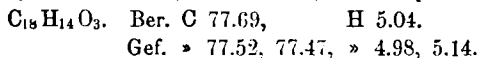
²⁾ Diese Berichte 24, 617.

— ein Verhalten, das an die Reaction des Bixins, des Farbstoffes des Orlean, erinnert. Wir haben im Hinblick auf diese Analogie das Benzalpiperonalaceton dargestellt und sowohl diese Verbindung, als auch alle weiter unten beschriebenen Derivate des Dibenzalacetons auf ihr Verhalten gegenüber concentrirter Schwefelsäure und nachherigem Wasserzusatz geprüft.

Das Benzalpiperonalaceton,



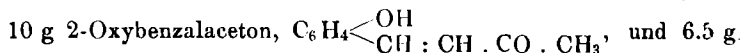
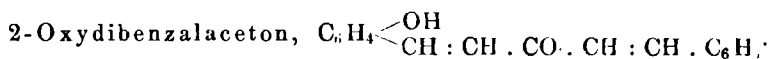
haben wir sowohl durch Einwirkung von Piperonal auf Benzalaceton, als auch durch Paarung des Benzaldehyds mit Piperonalaceton nach der von Claisen und Ponder für die Gewinnung des Dibenzalacetons aus Benzalaceton und Benzaldehyd gegebenen Vorschrift dargestellt. Gelbe Krystallkrusten (aus Alkohol). Schmp. 115°.



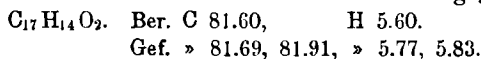
In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit fuchsinrother Farbe auf, bei Zusatz von Wasser entsteht ein dunkel gefärbter, flockiger Niederschlag.

Da uns besonders daran gelegen war, solche Verbindungen mit dem complexen Chromophor C : C . CO . C : C darzustellen, welche freie Hydroxylgruppen enthalten, somit Farbstoffe sind, so haben wir die Darstellung der Monoxydibenzalacetone und speciell diejenige des 2-Oxydibenzalacetons unternommen.

Wir haben dasselbe erhalten durch Einwirkung von Benzaldehyd auf das von Harries beschriebene 2-Oxybenzalaceton.

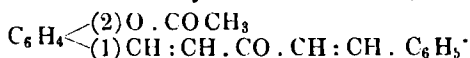


Benzaldehyd wurden in 130 g Alkohol gelöst und die Lösung mit 100 g 10-procentiger Natronlauge versetzt. Nach 24 Stunden giesst man die Lösung in verdünnte Salzsäure und krystallisirt den Niederschlag aus Benzol um. Das 2-Oxydibenzalaceton ist in diesem Lösungsmittel schwerer löslich, als das 2-Oxybenzalaceton und krystallisirt in gelben Blättchen, die genau denselben Schmelzpunkt 139° wie das 2-Oxybenzalaceton besitzen. Seine Lösung in Alkali ist gelblich-roth gefärbt (2-Oxybenzalaceton löst sich mit gelber Farbe auf). Mit concentrirter Schwefelsäure erhält man eine gelblich-roth gefärbte Lösung, die auf Wasserzusatz einen rothen Niederschlag giebt.



Das 2-Oxydibenzalacetone enthält ein Chromophor C : C mehr als das 2-Oxybenzalacetophenon¹⁾, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot C_6H_5, \end{matrix}$ und das 2'-Oxybenzalacetophenon²⁾, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot C_6H_5, \end{matrix}$ welche Verbindungen nun beide bekannt sind. Die alkalischen Lösungen des 2-Oxydibenzalacetons sind tiefer gefärbt, als diejenigen der beiden isomeren o-Oxybenzalacetophenone, sodass in der That das eine Chromophor mehr auch hier auf die Nuance von demselben Einfluss ist, wie ihn Haller und Kostanecki bei der Untersuchung der Farbstoffe mit dem complexen Chromophor CO . C : C . C : C gefunden haben.

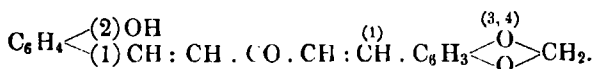
2 - Acetoxydibenzalacetone,



Die Acetylverbindung des 2-Oxydibenzalacetons lässt sich durch sehr kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat erhalten. Sie krystallisirt aus Alkohol in sehr schwachgelben Nadeln vom Schmp. 72—73°.

$C_{19}H_{16}O_3$. Ber. C 78.08, H 5.48.
Gef. » 77.81, » 5.54.

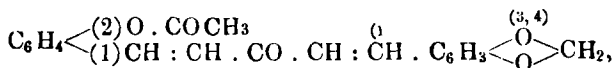
2 - Oxybenzalpiperonalacetone,



Unter den eben angegebenen Bedingungen reagirt auch das Piperonal auf das 2-Oxybenzalacetone. Das entstandene 2-Oxybenzalpiperonalacetone krystallisirt aus viel Benzol in kleinen gelben Kryställchen, die bei 168° schmelzen und sich in Alkalien mit gelblich-rother, in concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe lösen. Aus der letzteren Lösung fällt auf Wasserzusatz ein dunkel-violetter Niederschlag, der sich in Alkalien mit violetter Farbe löst.

$C_{18}H_{14}O_4$. Ber. C 73.47, H 4.76.
Gef. » 73.73, » 4.90.

Das 2 - Acetoxybenzalpiperonalacetone,



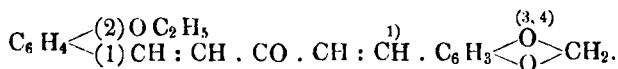
krystallisirt aus Eisessig-Alkohol in bernsteingelben, körnigen Krystallen, die bei 144—145° schmelzen.

$C_{20}H_{16}O_5$. Ber. C 71.42, H 4.76.
Gef. » 71.47, » 4.77.

¹⁾ Bablich und Kostanecki, diese Berichte 29, 233.

²⁾ s. d. vorstehende Mittheilung von Feuerstein und Kostanecki.

2 - Aethoxybenzalpiperonalaceton,



Das 2-Oxybenzalpiperonalaceton liefert beim Kochen seiner alkoholischen Lösung mit 1 Molekül Kalihydrat und etwas mehr als ein Molekül Aethyljodid das 2-Aethoxybenzalpiperonalaceton, welches aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 90° krystallisirt.

C₂₀H₁₈O₄. Ber. C 74.53, H 5.59.
Gef. » 74.55, » 5.66.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich diese Verbindung mit rothvioletter Farbe. Wasser erzeugt einen schmutzig violetten Niederschlag.
Bern, Universitätslaboratorium.

140. E. Knoevenagel: Ueber eine Darstellungsweise der Alkyliden-Acetessigester.

(Eingegangen am 4. April.)

Vor zwei Jahren berichtete ich an diesem Orte¹⁾ über eine »Darstellungsweise des Benzylidenacetessigesters« durch Condensation von Benzaldehyd und Acetessigester mittels geringer Mengen Piperidin oder Diäthylamin.

Damals wurde gezeigt, dass Benzaldehyd und Acetessigester durch den Einfluss der Basen nur bei niederen Temperaturen (unter — 5°) zu gleichen Molekülen unter Wasseraustritt zum Benzylidenacetessigester zusammentreten, dass dagegen bei nur 20 — 30° höherer Temperatur ein Molekül Benzaldehyd stets mit zwei Molekülen Acetessigester reagirt unter Bildung des Benzylidenbisacetessigesters, wie Hautzsch²⁾ zuerst beobachtete und wie ich in einer Arbeit über 1,5-Diketone³⁾ bestätigte⁴⁾.

¹⁾ Diese Berichte 29, 172.

²⁾ Diese Berichte 18, 2583.

³⁾ Ann. d. Chem. 281, 75.

⁴⁾ Die neuesten Beobachtungen lehrten, dass auch bei Zimmertemperatur manchmal Condensation von Benzaldehyd und Acetessigester zu gleichen Molekülen selbst dann stattfand, wenn die Versuche im Verhältniss von einem Molekül Benzaldehyd zu zwei Molekülen Acetessigester angesetzt wurden. Danach ist es möglich, dass die Grenztemperatur der beiden Prozesse etwas höher, als bei — 5° liegt; doch scheint es beinahe, als ob auch die Geschwindigkeit des Processes Einfluss auf diese Grenztemperatur habe: Der Benzylidenacetessigester bildete sich nur dann, wenn die Condensation in Folge der Anwendung sehr geringer Mengen Piperidin auch sehr langsam verlief; wurde die Condensation durch etwas grössere Mengen Piperidin dagegen rascher geleitet, so entstand Benzylidenbisacetessigester, ohne dass hierbei eine nennenswerth höhere Temperatur, als bei langsamer Condensation im Inneren des Reaktionsgemisches bemerkt wurde.