

sich wie sein Dimethyläther. Mit Eisenchlorid zeigt es die Brenzcatechinreaction. Es färbt die Scheurer'schen Streifen an; die erzielten Färbungen sind jedoch unbedeutend. Das 3,4-Diacetoxychromon,  $C_9H_4O_2(O.CO.CH_3)_2$ , wurde durch kurzes Kochen des Dioxychromons mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat erhalten. Langgestreckte Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmp.  $110^\circ$ .

$C_{15}H_{10}O_6$ . Ber. C 59.54, H 3.81.  
Gef. » 59.36, » 4.04.

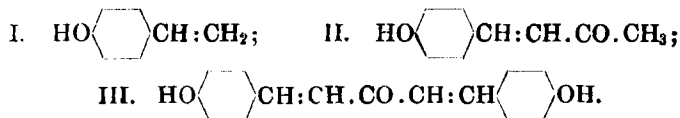
Bern. Universitätslaboratorium.

21. Th. Zincke und G. Mühlhausen:  
Ueber Oxybenzalaceton und Dioxydibenzalaceton.

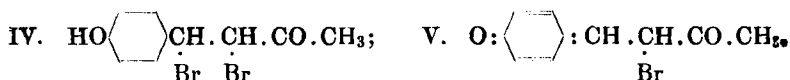
[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 17. December 1902.)

Die Untersuchung dieser beiden Verbindungen (II und III) wurde wesentlich von dem Gesichtspunkte aus unternommen, dass in ihnen Derivate des *p*-Vinylphenols (I) vorliegen:



Beide hofften wir mit Leichtigkeit durch Condensation von *p*-Oxybenzaldehyd mit Aceton darstellen und durch Einwirkung von Brom in reactionsfähige Pseudobromide (IV) überführen zu können, aus denen durch Abspaltung von Bromwasserstoff Methylenchinone (V) sich bilden mussten:



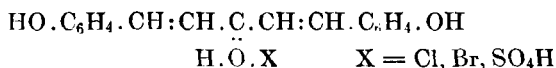
Es zeigte sich aber bald, dass das Oxybenzalaceton nicht leicht darstellbar ist, während die Diverbindung ohne Schwierigkeit in größeren Mengen gewonnen werden kann.

Unsere Erwartung bezüglich der Bromderivate ist aber bis jetzt getäuscht worden; es lassen sich allerdings aus der Dibenzalverbindung leicht Bromide darstellen, so z. B. ein Octobromid, dessen Constitution nicht zweifelhaft sein kann; auch die Abspaltung von Bromwasserstoff bietet keine Schwierigkeiten, aber die Bildung von Me-

thylenchinonen oder von Umwandlungsproducten derselben haben wir noch nicht beobachten können. Wie es scheint, liegen in den Bromderivaten des *p*-Dioxydibenzalacetons Verbindungen vor, welche ihren Phenolcharakter vollständig bewahrt haben und wenig Neigung zeigen, als Pseudobromide zu reagieren<sup>1)</sup>.

Das Dioxydibenzalaceton bietet aber noch ein weiteres Interesse, es gehört zu den in neuerer Zeit vielfach besprochenen Sauerstoffverbindungen, welche sich mit Säuren zu salzartigen Verbindungen, zu sogenannten Oxoniumsalzen, vereinigen können. Nach den Beobachtungen von Baeyer und Villiger<sup>2)</sup> über *p*-Dianisalaceton kann ein derartiges Verhalten nicht weiter überraschen, man hätte es voraussagen können<sup>3)</sup>.

Die entstehenden Salze sind sehr charakteristisch; auf ein Mol. Keton enthalten sie ein Mol. Säure, können also durch die Formel



ausgedrückt werden. Die CO-Gruppe ist aber nicht die alleinige Ursache der Säureaddition, denn die Bromverbindungen geben keine Salze mehr.

Das Oxybenzalaceton giebt ebenfalls Salze, wenn vielleicht auch weniger leicht als die Diverbindung, und so dürfte wohl die wesentliche Ursache der Salzbildung in den Gruppen:

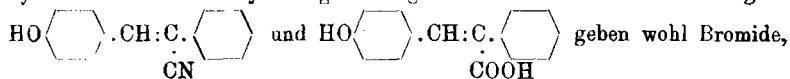


zu suchen sein. Auch die OH-Gruppe könnte Einfluss haben, denn das Dibenzalaceton giebt augenscheinlich Salze von geringerer Beständigkeit<sup>4)</sup>.

#### Darstellung des *p*-Dioxy-dibenzalacetons.

Die Condensation des *p*-Oxybenzaldehyds mit Aceton erfolgt leicht bei Gegenwart von Salzsäure; man erhält zunächst das salz-

<sup>1)</sup> Ganz ähnliche Beobachtungen sind im hiesigen Institut bei der Untersuchung der Condensationsproducte von *p*-Oxybenzaldehyd mit Benzylcyanid und mit Phanylessigsäure gemacht worden. Die Verbindungen:



geben wohl Bromide, aber diese zeigen nicht das Verhalten der Pseudobromide. Führt man die Säure aber durch Abspaltung von CO<sub>2</sub> über in HO⟨C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>⟩CH:CH⟨C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>⟩, so erhält man eine Verbindung, welche Pseudobromide liefert. Th. Zincke.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 1192, 3013 [1902].

<sup>3)</sup> Unsere Versuche waren zum grössten Theil schon abgeschlossen, als die erste Mittheilung von Baeyer und Villiger erschien.

<sup>4)</sup> Vergl. Baeyer und Villiger, diese Berichte 34, 2695 [1901].

saure Salz einer labilen Form des *p*-Dioxydibenzalacetons, welche leicht in die stabile übergeführt werden kann. In kleiner Quantität entsteht als Nebenproduct Oxybenzalaceton.

Die besten Resultate haben wir nach folgender Methode erhalten: 20 g *p*-Oxybenzaldehyd werden in gelinder Wärme in 40 ccm Aceton gelöst und dann unter Kühlung mit Eis nach und nach 50 ccm concentrirte Salzsäure (1.19 spec. Gewicht) zugesetzt. Die Condensation tritt unter Wärmeentwicklung rasch ein, die Flüssigkeit färbt sich dunkelroth und scheidet nach und nach das salzsaure Salz des labilen Dioxydibenzalacetons in blauschwarzen Krystallen ab. Man lässt die Mischung zweckmässig 2—3 Tage in kaltem Wasser stehen, saugt dann das ausgeschiedene Salz ab, wäscht mit etwas Aether nach und zersetzt es durch Wasser, wobei sich die labile Form in dunkelgrünen, schön glänzenden Blättchen abscheidet. Diese wird in Alkohol oder Aceton gelöst, die tief grüne Lösung kurze Zeit gekocht, wobei ein Farbenumschlag nach braun erfolgt, und dann so lange Wasser zugefügt, bis das Reactionsproduct anfängt, sich abzuscheiden. Beim Erkalten krystallisirt der grösste Theil heraus, der Rest kann durch Abdampfen gewonnen und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden. Die Ausbeute beträgt 17 g.

Das Dioxydibenzalaceton krystallisirt in schön orangegelben Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 237—238°; in Eisessig, Aceton, Alkohol ist es leicht löslich, in Aether, Benzol, Chloroform schwer löslich. In Alkali und in Soda löst es sich leicht mit dunkel orange-rother Farbe.

0.2353 g Sbst.: 0.6592 g CO<sub>2</sub>, 0.1308 g H<sub>2</sub>O. — 0.1913 g Sbst.: 0.5371 g CO<sub>2</sub>, 0.0977 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.66, H 5.30.  
Gef. » 76.42, 76.59, » 6.22, 5.72.

Die Acetylverbindung, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt, krystallisirt aus heissem Alkohol in fein seidenglänzenden, gelblichen Nadeln vom Schmp. 165—166°.

0.1840 g Sbst.: 0.4856 g CO<sub>2</sub>, 0.0917 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 71.99, H 5.18.  
Gef. » 71.99, » 5.58.

Der Methylester, durch Einwirkung von Jodmethyl und Alkali dargestellt, ist identisch mit dem Dianisalaceton von Baeyer und Villiger<sup>1)</sup>; wir fanden den Schmp. zu 126.5—127°, während die genannten Autoren 129—130° angeben.

0.2094 g Sbst.: 0.5914 g CO<sub>2</sub>, 0.1189 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 77.52, H 6.17.  
Gef. » 77.04, » 6.35.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 1192 [1902].

## Salze des Dioxy-dibenzalacetons.

Das Dioxydibenzalaceton vereinigt sich ungemein leicht mit Mineralsäuren; die entstehenden Additionsproducte zeigen dunkelviolette oder blauschwarze Färbung; einige krystallisiren gut und lassen sich in reinem Zustande herstellen. Von Wasser und auch von Alkohol werden sie sofort zersetzt. Auch mit organischen Säuren: Oxalsäure, Weinsäure, Chloressigsäure, tritt intensiv dunkelrothe Färbung ein, während wir mit Ferrocyanwasserstoff keine bemerkenswerthen Resultate erzielt haben.

Salzsäure-Verbindung. Eine etwas concentrirte Lösung von Dioxydibenzalaceton in Aceton wird mit überschüssiger concentrirter Salzsäure versetzt und die Mischung stehen gelassen. Die Abscheidung der Verbindung beginnt bald; man erhält kleine, glänzend blauschwarze, prismatische Krystalle, welche durch Waschen mit wasserfreiem Aether von Aceton und Säure befreit und über Schwefelsäure getrocknet werden.

Die Salzsäure wurde durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge ohne Zusatz eines Indicators bestimmt. Die Proben stammen von verschiedenen Darstellungen.

0.2140 g Sbst.: 6.93 ccm  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge. — 0.2473 g Sbst.: 7.87 ccm  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge. — 0.2202 g Sbst.: 7.32 ccm  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge.

$C_{17}H_{14}O_3 \cdot HCl$ . Ber. HCl 12.05. Gef. HCl 11.79, 11.59, 12.10.

Die Bromwasserstoff-Verbindung wurde in concentrirter Essigsäurelösung mit Eisessig-Bromwasserstoff dargestellt; sie scheidet sich beim Abdunsten der Essigsäure in schönen grossen Krystallen ab, welche in Farbe und Habitus der Salzsäure-Verbindung gleichen. Die Krystalle wurden andauernd mit reinem Aether gewaschen und vor der Analyse einige Wochen über Kali und Chlorcalcium aufbewahrt.

0.1345 g Sbst.: 3.61 ccm  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge. — 0.2421 g Sbst.: 6.67 ccm  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge.

$C_{17}H_{14}O_3 \cdot HBr$ . Ber. HBr 23.23. Gef. HBr 21.70, 22.28.

Die Schwefelsäure-Verbindung stellt man am besten in Aether-Aceton-Lösung dar, indem man ausreichend concentrirte Schwefelsäure zusetzt und stehen lässt. Die Verbindung scheidet sich dann in metallglänzenden, fast schwarzen Nadeln aus, welche durch Waschen mit Aether gereinigt wurden.

0.1557 g Sbst.: 8.38 ccm  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge. — 0.1510 g Sbst.: 8.23 ccm  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge.

$C_{17}H_{14}O_3 \cdot H_2SO_4$ . Ber.  $H_2SO_4$  26.93. Gef.  $H_2SO_4$  26.39, 26.73.

Die Analyse ist mit einem aus der grünen Form hergestellten Sulfat ausgeführt worden (vergl. unten).

Auch die oben erwähnte labile Modification des Dioxydibenzalacetons, wie sie durch Zersetzen des ursprünglichen salzsauren Salzes erhalten wird, haben wir untersucht. Sie bildet dunkelgrüne, schön glänzende Blättchen, welche in Alkohol und in Essigsäure mit tief grüner Farbe löslich sind. Wird die alkoholische Lösung sofort mit Wasser versetzt, so scheidet sich die Verbindung wieder unverändert in den charakteristischen grünen Blättern ab; bleibt die Lösung stehen, so schlägt die Farbe bald nach braun um, sie enthält jetzt die stabile, oben beschriebene Modification; rasch erfolgt dieser Uebergang beim Erwärmen der Lösung. Filtrirt man die grünen Blättchen sofort ab und trocknet rasch auf Thon, so halten sie sich bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, werden aber beim Aufbewahren über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum allmählich blauschwarz und lösen sich dann in Aceton mit bläulicher Farbe; beim Anreiben mit Wasser tritt die grüne Farbe wieder hervor, es dürfte sich also wohl um Wasserabgabe handeln. Beim Erhitzen für sich geht die grüne Form ebenfalls in die gelbe über, bei 90–100° beginnt Gelbfärbung, bei 145° ist alles gelb geworden, dann tritt Zusammensintern und bei 232° Schmelzen ein. Benzol, Benzin, Aether, Chloroform lösen die grüne Verbindung nicht, verändern sie auch nicht; in Alkohol, Eisessig, Aceton löst sie sich leicht und geht in diesen Lösungen in die gelbe Form über. In Soda löst sie sich dunkelorange-farben. Säuren fallen aus der Lösung die gelbe Form.

0.1594 g grüne Sbst.: 0.4491 g CO<sub>2</sub>, 0.0784 g H<sub>2</sub>O.

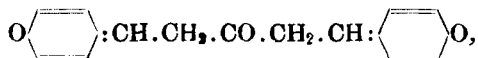
C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.69, H 5.26.

Gef. » 76.85, » 5.51.

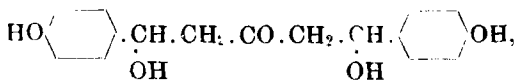
Die grüne Modification bildet ebenfalls Salze, wie sich das schon aus ihrer Darstellung ergibt; man erhält sie zunächst als salzsaures Salz, dem aber Oxybenzalacetone beigemischt ist.

Das salzsaure Salz bildet sich auch beim Zusammenreiben der grünen Blättchen mit concentrirter Salzsäure, hat aber auf diese Weise noch nicht in reinem Zustande erhalten werden können. (Ber. HCl 12.05, gef. HCl 10.10.) In Aceton- oder Alkohol-Lösung können die Salze nicht dargestellt werden, es findet dann stets Bildung der Salze der gelben Form statt. Das oben beschriebene schwefelsaure Salz der gelben Modification ist auf diese Weise dargestellt worden.

Was die Constitution der grünen Verbindung angeht, so liegt in ihr vielleicht die Ketoform des Dioxydibenzalacetons vor, also ein Methylenchinon,



das durch Wasserabspaltung aus dem zunächst entstehenden Aldol,



sich bilden könnte. Ein Nachweis der Chinonnatur des grünen Körpers ist uns aber bis jetzt nicht geglückt; man wird also vorläufig wohl annehmen müssen, dass es sich hier um Stereoisomerie handelt, um eine malenoïde und eine fumaroïde Form<sup>1)</sup>.

#### Oxy-benzalaceton.

Das als Nebenproduct bei der beschriebenen Condensation auftretende Oxybenzalaceton findet sich hauptsächlich in der alkoholisch-wässrigen Lösung vor der Abscheidung der Dibenzalverbindung, hat sich also auch als salzsaures Salz abgeschieden. Man lässt diese Lösungen langsam an der Luft verdunsten, wobei sich das Oxybenzalaceton in langen, fast farblosen Nadeln abscheidet; durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird es gereinigt, hält aber leicht noch etwas der Dibenzalverbindung zurück. Mit Hülfe der Acetylverbindung kann es in reinem Zustande dargestellt werden.

Das Oxybenzalaceton krystallisirt in langen, fast farblosen Nadeln oder in kleinen, glänzenden, spiessigen Krystallen; der Schmelzpunkt liegt bei 102—103°. In Alkohol, Aceton, Essigsäure ist es leicht löslich, in Wasser schwer löslich. Soda und Alkali lösen es mit hell orange gelber Farbe.

0.1560 g Subst.: 0.4259 g CO<sub>2</sub>, 0.0982 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.04, H 6.80.

Gef. » 74.47, » 7.05.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus heissem verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Kleine, seidenglänzende Krystallnadeln. Schmp. 80—81°. In Alkohol, Aceton, Essigsäure leicht löslich.

0.1407 g Subst.: 0.3631 g CO<sub>2</sub>, 0.0741 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 70.56, H 5.93.

Gef. » 70.41, » 5.89.

Das Oxybenzalaceton verbindet sich ebenfalls mit Säuren zu gefärbten Salzen, welche aber noch nicht untersucht sind. Die durch Einwirkung von Brom entstehenden Verbindungen scheinen ebenso wenig den Charakter von Pseudobromiden zu besitzen wie die mit Dioxydibenzalaceton erhaltenen.

1) Die Condensationsproducte von Protocatechualdehyd und von Vanillin mit Aceton treten ebenfalls in einer gelben und einer grünen Form auf.