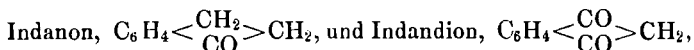
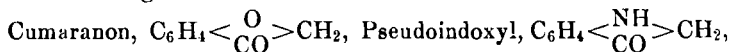


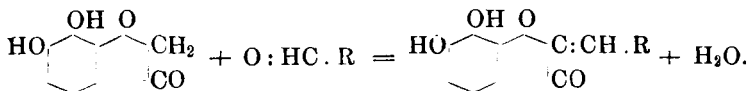
125. W. Feuerstein und K. Brass: Condensationsproducte des Dioxy-cumaranons mit Aldehyden.

(Eingegangen am 16. Februar 1904.)

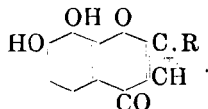
Das Nencki'sche Anhydroglykopyrogallol oder Dioxycumaranon lässt sich analog dem



mit Aldehyden in folgender Weise zu ungesättigten Ketonen condensiren:



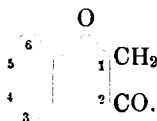
Mit dieser Gleichung schliessen wir uns den Anschauungen von Kostanecki<sup>1)</sup> an, während P. Friedländer<sup>2)</sup> der Ansicht war, dass die entstehenden Körper Flavonderivate seien und demnach folgende Constitution besässen:



Von den genannten Autoren sind schon eine Reihe derartiger Condensationsproducte beschrieben worden. Im Folgenden sollen noch einige neue Vertreter dieser interessanten Farbstoffklasse hinzugefügt werden. Dank der Gegenwart der zwei benachbarten Hydroxylgruppen sind alle diese Körper Metall-Beizfarbstoffe. Diejenigen, welche im Kerne des Aldehydes eine Amidogruppe enthalten, färben auch tannirte Baumwolle an.

Benzal- und Cinnamyliden-Dioxycumaranone.

Eine Nomenclatur der Derivate und Substitutionsproducte des Cumaranons haben Stoermer und Bartsch vorgeschlagen<sup>3)</sup>, indem sie die Kohlenstoffatome folgendermassen numerirten:

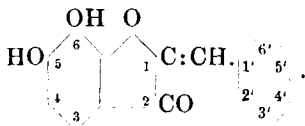


<sup>1)</sup> Kesselkaul und Kostanecki, diese Berichte 29, 1886 [1896].

<sup>2)</sup> Friedländer und Rüd, diese Berichte 29, 878 und 1751 [1896]; Friedländer und Löwy, diese Berichte 29, 2434 [1896].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 33, 3176 [1900].

Darnach wäre die Verbindung, welche bei der Herstellung aller hier beschriebenen Körper den Ausgang bildete — ein Dioxyphenylen-methylenketonoxyd — das 5.6-Dioxycumaranon, welches wir aber immer nur kurz »Dioxycumaranon« nennen. Die Namen seiner von uns dargestellten Condensationsproducte mit Aldehyden bilden wir auf Grund folgender Numerirung für das Einfachste derselben:



#### Ausführung der Condensationen.

Aequimolekulare Mengen des Dioxycumarons und des Aldehyds werden jede für sich in möglichst wenig Alkohol aufgelöst. Die gemischten Lösungen werden am Rückflusskühler erhitzt und mit etwas rauchender Salzsäure versetzt. Gleich nach Zugabe der Salzsäure schlägt die Farbe der Lösung um, ein Zeichen, dass die Vereinigung des Dioxycumarons mit dem Aldehyd sofort eintritt. Ist das Condensationsproduct in Alkohol schwer löslich, so scheidet es sich auch alsbald krystallinisch aus; man hört mit dem Erwärmen auf, lässt zur vollständigen Auskrystallisation erkalten und saugt danach das Product ab. In Alkohol leicht lösliche Condensationsproducte werden durch Eingiessen in Wasser gefällt. Die Amidoderivate bleiben, wenn die Lösung nicht sehr concentrirt ist, gewöhnlich gänzlich gelöst und werden in diesem Falle isolirt, indem man die salzsaure Condensationsflüssigkeit mit verdünntem Ammoniak vorsichtig neutralisirt. War hingegen die Lösung stark concentrirt, so krystallisirt nach beendeter Condensation in der Kälte das Chlorhydrat des betreffenden Productes aus, welches man abfiltrirt und durch Uebergiessen mit warmem Wasser zersetzt; aus der Mutterlauge des Chlorhydrats kann man eventuell durch Neutralisiren den Rest gewinnen. Die Ausbeuten sind bei Anwendung reiner Ausgangsmaterialien sozusagen quantitativ.

Untersucht wurden insbesondere die Condensationsproducte mit Dimethylamidobenzaldehyd, *o*-, *m*-, *p*-Nitrobenzaldehyd, Nitrodimethyl-*p*-amidobenzaldehyd, *o*-Chlor-, *p*-Methyl-, *p*-Methoxy-Benzaldehyd, Zimmtaldehyd, *p*-Nitro- und Dimethyl-*p*-amido-Zimmtaldehyd. Von diesen Körpern waren diejenigen mit Dimethyl-*p*-amido- und *m*-Nitro-Benzaldehyd schon von Friedländer und Löwy dargestellt worden, unter Anwendung von Chlorgallacetophenon. Die von diesen Autoren angegebenen Schmelzpunkte sind erheblich niedriger als die von uns gefundenen.

4'-Dimethylamidobenzal-dioxyumaranon,  $C_{17}H_{15}O_4N$ .

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Umkrystallisirt wird es am besten aus Anisol und bildet dann blauviolett schimmernde Kryställchen (Schmp.  $281^{\circ}$ ), die in Alkali mit blutrother, in concentrirter Schwefelsäure mit oranger Farbe löslich sind. Seine Aether, sowie seine Anisollösung zeigen Fluorescenz. Färbt auf Baumwolle Aluminiumbeize rothbraun, Eisenbeize braun und Tannin hellroth, gechromte Seide orange.

Ber. C 68.68, H 5.05, N 4.71.

Gef. » 68.92, » 5.15, » 4.60.

Friedländer und Löwy<sup>1)</sup> geben den Schmelzpunkt dieses Körpers zu  $203^{\circ}$  an.

4'-Dimethylamidobenzal-diacetyl-dioxyumaranon,  
 $C_{21}H_{19}O_6N$ .

Dargestellt wird es, wie auch alle noch folgenden Acetylverbindungen, aus der Muttersubstanz durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat. Es ist in Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in Form schwach violett glänzender Nadeln, die bei  $215^{\circ}$  schmelzen. Entsprechend seiner Constitution färbt dieser Körper wohl tannirte Baumwolle, und zwar lebhaft roth, Beizen aber nicht an.

Ber. N 3.67. Gef. N 3.81.

4'-Nitrobenzal-dioxyumaranon,  $C_{15}H_9O_6N$ .

Hier ist schon das Rohproduct so rein, dass es zur Analyse nicht umkrystallisirt zu werden braucht. Der Körper löst sich in Alkali mit tief indigoblauer, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe und ist auch in Wasser und Alkohol in der Wärme leicht löslich. Aus einem Gemisch der beiden Letzteren umkrystallisirt, bildet es goldbroncefarbene Nadeln, die bei  $360^{\circ}$  noch nicht schmelzen. Gechromte Seide wird braun, eisengebeizte Baumwolle gleichfalls braun und aluminiumgebeizte Baumwolle rothbraun gefärbt.

Ber. C 60.20, H 3.01, N 4.68.

Gef. » 60.55, » 3.33, » 4.64.

4'-Nitrobenzal-diacetyl-dioxyumaranon,  $C_{19}H_{13}O_8N$ .

Hellbraune Krystalle, die in Alkohol schwer, leichter in Eisessig löslich sind. Schmp.  $219^{\circ}$ .

Ber. N 3.65. Gef. N 4.08, 3.85.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2434 [1896].

3'-Nitrobenzal-dioxy-cumaranon,  $C_{15}H_9O_6N$ .

Das gelbbraune Rohproduct, aus 90-procentiger Essigsäure umkrystallisirt, liefert feine, gelbe Krystallnadeln vom Schmp.  $274^{\circ}$ . Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother, Alkalien mit rothvioletter Farbe. (Schmp.  $219-221^{\circ}$  nach Friedländer und Löwy.)

Die Färbungen, welche dieser Körper erzeugt, sind bedeutend lebhafter als die des 4'-Nitroderivates. Gechromte Seide wird rothbraun, mit Aluminium gebeizte Baumwolle schön orange und eisengebeizte Baumwolle tief-, fast grünstichig braun gefärbt.

Ber. N 4.68. Gef. N 4.88.

2'-Nitrobenzal-dioxy-cumaranon,  $C_{15}H_9O_6N$ .

Ist in Alkalien mit violetter, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslich. Es sind also die Färbungen der Lösungen aller drei Nitroderivate in concentrirter Schwefelsäure gleich, während ihre alkalischen Lösungen merklich verschieden gefärbt sind.

In Alkohol und Eisessig leicht löslich; feine, gelbe Nadeln. Schmp.  $278^{\circ}$ . Die auf Beizen erzeugten Töne sind viel matter und unreiner als die des 3'-Nitroderivates.

Ber. N 4.68. Gef. N 4.67.

4'-Dimethylamido-3'-nitro-benzal-Dioxy-cumaranon,  
 $C_{17}H_{14}O_6N_2$ .

Bildet feine, rothe Nadeln, die in Aether unlöslich, in Alkohol sehr leicht und in Wasser erst beim Erwärmen löslich sind. In Alkali geht es mit kirschrother, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe in Lösung. Schmp. über  $250^{\circ}$ .

Die Töne seiner Ausfärbungen auf den schon mehrfach erwähnten Beizen liegen zwischen denen der drei Nitrokörper und denen des 4'-Dimethylamidoderivates: auf Eisen ein gelbstichiges Braun, auf Aluminium ein lebhaftes Orange und auf Chrom ein liches Braun. Auch tannirte Baumwolle färbt es, und zwar gelb; es ist aber sehr leicht möglich, dass wir es in diesem Falle mit dem Antimonlack unseres Körpers zu thun haben, denn seine Acetylverbindung zieht garnicht mehr auf Tannin, während doch z. B. die Acetylverbindung des 4'-Dimethylamidoderivats — welche sich von Ersterer nur durch das Fehlen der Nitrogruppe unterscheidet — Tannin noch gut anfärbt. Wahrscheinlich ist es der Eintritt der Nitrogruppe, welcher den basischen Charakter dieser Verbindung so herabdrückt und ihr dadurch die Fähigkeit, sich mit Tannin zu verbinden, entzieht.

Ber. N 8.18. Gef. N 8.03.

Der 3-Nitro-4-dimethylamidobenzaldehyd wurde uns von Hrn. Dr. J. Demant in lebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt.

4'-Dimethylamido-3'-nitrobenzal-Diacetyl-dioxycumaron,  $C_{21}H_{18}O_8N_2$ .

Bildet gelbrothe Krystalle vom Schmp. 212°. Sie sind in Wasser und Alkohol beim Erwärmen nur sehr schwer löslich, in Aether unlöslich.

Wie bereits hervorgehoben, hat dieser Körper zufolge des sauren Einflusses der Nitrogruppe keine Affinität mehr für Tannin.

Ber. N 6.57. Gef. N 6.55.

2'-Chlorbenzal-dioxycumaron,  $C_{13}H_9O_4Cl$ .

Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln oder Blättchen; Erstere zeigen einen goldgelben, Letztere einen grünen Schimmer. Schmp. 253°. Alkali löst mit kirschrother, concentrirte Schwefelsäure mit rothgelber Farbe.

Er färbt Aluminiumbeize orange, ähnlich wie das 4'-Dimethylamido-3'-Nitroderivat, Eisenbeize braun und gechromte Seide fast genau so, wie die 4'-Dimethylamidoverbindung, nämlich intensiv orange.

Ber. Cl 12.15. Gef. Cl 12.33.

4'-Methylbenzal-dioxycumaron,  $C_{16}H_{12}O_4$ .

Grüngelb glänzende Krystallschuppen, die bei 276° schmelzen. In Aether, Benzol schwer, in Wasser, Alkohol leicht löslich. Verdünnte Natronlauge giebt eine fuchsinrothe, concentrirte Schwefelsäure eine eosinrothe Lösung.

Eisengebeizte Baumwolle wird olivgrün, aluminiumgebeizte grünstichig gelb und mit Chrom gebeizte Seide grünstichig orange gefärbt. Das Charakteristische aller dieser Färbungen ist ihr Stich in's Grüne, den wir beim 4'-Methoxyderivat wieder finden.

Ber. C 71.64, H 4.47.

Gef. » 71.57, » 4.59.

4'-Methoxybenzal-dioxycumaron,  $C_{16}H_{12}O_5$ .

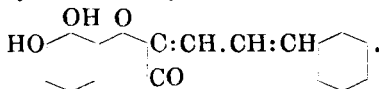
Feine, goldgelbe Nadelchen, Schmp. 252°. Gegen Lösungsmittel verhält es sich so wie das Tolylderivat. In concentrirter Schwefelsäure ist es mit eosinrother, in verdünntem Alkali mit kirschrother Farbe löslich.

Concentrirtes Alkali, welches in der Kälte keine Einwirkung ausübt, zersetzt beim Erwärmen vollständig, wobei man den Geruch nach Anisaldehyd deutlich wahrnimmt. Jedenfalls wird die Verbindung unter dem Einfluss des concentrirten Alkalis an der Stelle der doppelten Bindung gespalten. Färbbeeigenschaften wie beim Tolylderivat. Die Töne, welche diese beiden Körper erzeugen, sind ganz

und gar die gleichen, es ist also auf die färbenden Eigenschaften dieser Körper ohne Einfluss, wenn eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe durch eine  $\text{OCH}_3$ -Gruppe ersetzt ist.

Ber. C 67.60, H 4.22.  
Gef. » 67.40, » 4.55.

Cinnamyliden-dioxyecumaranon,  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4$ .



Der Körper bildet glitzernde, gelbe Krystallschüppchen, die bei  $236^\circ$  schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Verdünnte Natronlauge löst ihn mit tiefvioletter, concentrirte Schwefelsäure mit carmoisinrother Farbe. Concentrirte Natronlauge greift erst beim Erwärmen an, wobei ein deutlich wahrzunehmender Geruch nach Zimmtaldehyd auftritt, da der Körper bei der dem Fünfring benachbarten Doppelbindung gespalten wird. Das Cinnamylidendioxyecumaranon ist ein viel kräftigerer Farbstoff, als das Benzaldioxyecumaranon. Die Töne seiner Färbungen auf mit Aluminium und Eisen gebeizter Baumwolle — ein sehr lebhaftes Orange und ein reines Braun — sind ebenso kräftig wie die der entsprechenden Färbungen einiger substituirtter Benzaldioxyecumaranone. Auf gechromter Seide erzeugt es ein rothstichiges Braun, welches die analogen Färbungen aller substituirtten Benzaldioxyecumaranone, mit Ausnahme des 4'-Nitrobenzaldioxyecumaranons, an Intensität übertrifft.

Ber. C 72.86, H 4.23.  
Gef. » 72.00, 72.91, » 4.53, 4.44.

4'-Nitrocinnamyliden-dioxyecumaranon,  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$ .

Es bildet dunkelrothe, dem 4'-Dimethylamidoderivat sehr ähnliche Krystallblättchen mit blaviolettem Flächenschimmer. Schmp. gegen  $265^\circ$ . Alkali löst mit dunkelgrüner, concentrirte Schwefelsäure mit carmoisinrother Farbe. In Wasser, Alkohol und Aether ist es löslich.

Von allen in dieser Abhandlung beschriebenen Dioxyecumaranonen ist das 4'-Nitrocinnamylidendioxyecumaranon das farbkräftigste. Ein tiefes Braun erzeugt es auf gechromter Seide; mit Aluminium gebeizte Baumwolle wird roth, mit Eisen gebeizte braunviolett gefärbt.

Ber. N 4.30. Gef. N 4.10.

4'-Dimethylamido-cinnamyliden-Dioxyecumaranon,  
 $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$ .

Es stellt schillernde, dunkelviolette Kryställchen vom Schmp.  $262^\circ$  dar, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Die ätherische Lösung fluorescirt, die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist orange-

roth, die in verdünntem Alkali kirschroth. Es ist ein viel kräftigerer und schönerer Farbstoff als das entsprechende Benzaldioxy-cumaranon. Ein besonders hübsches und lebhaftes Roth erzeugt es auf tannirter Baumwolle, ein etwas helleres Roth auf mit Aluminium und ein röthliches Braun auf mit Eisen gebeizter Baumwolle. Gechromte Seide wird orange gefärbt.

Ber. N 4.34. Gef. N 4.43.

4'-Dimethylamido-cinnamyliden-Diacetyl-dioxy-cumaranon,  
C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N.

Dunkelrothe Nadelchen vom Schmp. 206°. In Aether, Alkohol und Wasser löslich. Tannirte Baumwolle wird rosa gefärbt.

Ber. N 3.44. Gef. N 3.60.

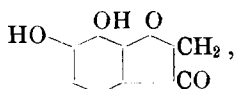
Der Dimethylparamidozimmtaldehyd, der in der Literatur noch nicht beschrieben ist, wurde uns von Hrn. Dr. A. Feder, welcher denselben dargestellt und untersucht hat, in liebenswürdiger Weise überlassen.

Mülhausen i/E. Chemie-Schule.

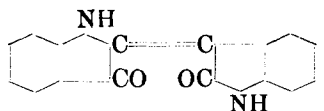
126. W. Feuerstein und K. Brass: Ueber Gallorubin.

(Eingegangen am 16. Februar 1904.)

Nach den klassischen Arbeiten A. v. Baeyer's<sup>1)</sup> lässt sich Indoxyl mit Isatin zu Indirubin vereinigen. Eine ähnliche Condensation findet auch zwischen Anhydroglykopyrogallol oder Dioxy-cumaranon,



und Isatin statt und wurde zuerst von P. Friedländer und H. Rüdts ausgeführt<sup>2)</sup>. Die von v. Baeyer für das Indirubin festgestellte Constitution ist bekanntlich die folgende:



Ohne Zweifel hat daher ein aus Anhydroglykopyrogallol und Isatin gebildeter Körper eine ähnliche Constitution, ist also ein Dioxy-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 2199 [1883]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 1751 [1896].