

2.7658 g  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; Abnahme: 0.5858 g.

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  21.18. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  21.27.

1.1084 g gelöst in 100 ccm Aceton.

$t = 18^\circ$ .

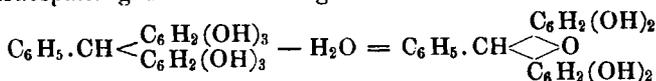
v	12.09	24.18	48.36	96.72	193.44	386.88.
μ	11.4	12.65	13.36	14.27	15.49	17.06.

Durch verschiedene Messungen konnte wenigstens qualitativ festgestellt werden, dass man es mit einem Dissociationsvorgang zu thun hat. Es geht das daraus hervor, dass unter sonst gleichen Bedingungen die Leitfähigkeit um so rascher zunimmt, je höher die Temperatur und je verdünnter die Lösung ist. Vielleicht kann in manchen Fällen die  $\text{CuCl}_2$ -Acetonlösung als Chlorierungsmittel zweckmässig verwendet werden, wobei die Beobachtung der Schnelligkeit in der Zunahme der Leitfähigkeit helfen kann, die günstigsten Einwirkungsbedingungen zu ermitteln.

### 180. C. Liebermann und S. Lindenbaum: Ueber die Condensation des Oxyhydrochinons mit Aldehyden.

(Eingegangen am 14. März 1904.)

Nachdem der Eine von uns<sup>1)</sup> die Fluoresceine, Eosine, das Malachitgrün und das Rosamin durch Einfügung zweier orthoständiger Hydroxyle in oxydische Beizen färbende Farbstoffe umgewandelt hat, schien es uns erwünscht, zum Abschluss dieser ganzen Arbeitsserie noch ein Beispiel aus der Xanthengruppe zu gewinnen. Wir glaubten, zu diesem Ziel in einfachster Weise gelangen zu können, wenn wir versuchten, zunächst 1 Mol. Benzaldehyd mit 2 Mol. eines der drei Trioxybenzole zum Hexaoxytriphenylmethan zu condensiren, dann durch Wasserabspaltung den Xanthenring schlössen:



und schliesslich durch Oxydation zum Farbstoff übergangen. Allerdings war uns aus der Literatur nicht unbekannt, dass hinsichtlich der ersten Phase Baeyer<sup>2)</sup> und Michael<sup>3)</sup> allgemein, und speciell

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 2229 [1901]; 35, 2301 [1902]; 36, 2913 [1903].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 5, 25, 280, 1094 [1872].

<sup>3)</sup> Michael und Ryder, Americ. Journ. 5, 338; diese Berichte 17, Ref. 20 [1884]; diese Berichte 19, 1388 [1886] u. A.

für Resorcin und Pyrogallol, angeben, dass sich stets 1 Mol. Benzaldehyd nur mit 1 Mol. der Phenole condensirt. Diese Regel erscheint aber heute nicht mehr als gesichert; K. Hofmann<sup>1)</sup> meint sogar, dass »bekanntlich Benzaldehyd bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln auf Phenole und aromatische Amine unter Bildung von Derivaten des Triphenylmethans« einwirke, was übrigens in dieser Ausdehnung ebensowenig richtig ist. Soviel steht wohl fest, dass unter verschiedenen Reactionsbedingungen verschiedene, oft sogar gleichzeitig mehrere Producte entstehen, wie dies K. Hofmann's eigene Versuche mit Benzaldehyd und Pyrogallol zeigen, obwohl wir die dort von ihm gegebenen Formeln keineswegs für einwandfrei halten. Bei diesen Verbindungen liegt die Schwierigkeit der richtigen Formulirung, abgesehen von der oftmals amorphen Beschaffenheit der Verbindungen, u. a. auch darin, dass sehr verschiedene Formeln nahezu dieselbe procentuale Zusammensetzung besitzen, zumal bei diesen polyhydrischen Verbindungen noch auf die Möglichkeit des Austritts von mehr oder weniger weiteren Wassermolekülen Rücksicht zu nehmen ist. Dies Kapitel ist nicht nur für den Benzaldehyd, sondern auch für andere Aldehyde, zumal den Formaldehyd, einer neuen Durcharbeitung sehr bedürftig. Einige der bereits früher beschriebenen Verbindungen haben wir daher auch nachgearbeitet und werden das Nothwendige darüber im experimentellen Theil dieser Arbeit angeben.

Bei der Methode, deren wir uns im Folgenden allgemein bedienen — Condensation der Aldehyde mit Phenolen in wässrig-alkoholischer Lösung im Wasserbade bei Gegenwart stark verdünnter Schwefelsäure — haben wir für die Reaction des Benzaldehyds gegen Resorcin und Pyrogallol im allgemeinen die Angaben von Baeyer und von Michael, auch bezüglich des Verhältnisses von 1 Mol. Benzaldehyd zu 1 Mol. des Phenols, bestätigt gefunden. In diesen Fällen wie auch beim Phloroglucin, erhält man farblose Verbindungen, welche sich keineswegs wie Leukoverbindungen von Farbstoffen verhalten und sich nicht oder nicht in einer der gewöhnlichen Weisen in Xanthoverbindungen verwandeln und zu Farbstoffen oxydiren lassen. Ganz verschieden verhält sich unter denselben Bedingungen das in seinem Verhalten zu Aldehyden bisher noch nicht untersuchte Oxyhydrochinon. Die wässrig-alkoholische Lösung färbt sich in diesem Falle alsbald schön dunkelgoldbraun, und man erhält einen schönen, krystallisirenden Farbstoff, bei dessen Bildung die drei oben in Aussicht genommenen Reactionen ohne weiteres gleichzeitig von selbst erfolgt sind, und der die Verbindung der gesuchten Constitution dar-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1139 [1893].

stellt. Wir konnten dann an dem so entstandenen Farbstoff leicht auch die erwarteten färberischen Eigenschaften constatiren.

#### Experimentelles.

##### Benzaldehyd und Oxyhydrochinon.

8 g Benzaldehyd (1 Mol.) und 20 g Oxyhydrochinon (2 Mol.) werden in 200 ccm Alkohol gelöst, mit 32 g concentrirter Schwefelsäure in 160 ccm Wasser versetzt und die Mischung 5—6 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt, wobei sich die Lösung schön dunkelrothbraun färbt. Beim Abkühlen scheidet sich ein Theil des Reactionsproductes in Form voluminöser, gelber Nadelchen, eines Sulfats des Farbstoffes, aus. Um die Gesammtmenge des Farbstoffs zu gewinnen, macht man, ohne die Abscheidung abzufiltriren, das gesammte Reactionsgemisch schwach alkalisch, bis eben die fuchsinrothe Farbe der alkalischen Lösung des Farbstoffs eintritt. säuert mit einigen Tropfen Schwefelsäure schwach an und erhitzt, nachdem man durch Verdünnen mit etwas Wasser die ausgeschiedenen Salze in Lösung gebracht hat, einige Zeit auf dem Wasserbade. Hierdurch erhält man den als feinen orangerothenen Niederschlag ausgeschiedenen Farbstoff in gut filtrirbarer Form und kann ihn mit heissem Wasser vollständig von Schwefelsäure befreien. Die Ausbeute betrug nur 35 pCt. der theoretischen und konnte auch durch Anwendung anderer molekularer Verhältnisse nicht verbessert werden.

Will man den Farbstoff, der in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist und sich nur schwer umkrystallisiren lässt, in analysenreiner Form gswinnen, so geht man entweder über das schwefelsaure Salz (s. u.) oder wendet von vornherein bei der Darstellung filtrirte Lösungen an. Man erhitzt dann einige Stunden länger, wobei sich ein Theil des Farbstoffs krystallisirt ausscheidet, und wäscht mit Wasser, Alkohol und Aether aus.

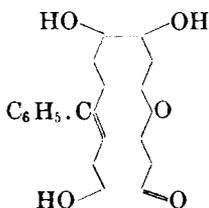
0.1777 g Sbst.: 0.4638 g CO<sub>2</sub>, 0.0633 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 71.25, H 3.75.

Gef. » 71.20, » 3.99.

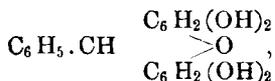
Der Farbstoff ist in Benzol, Chloroform etc. unlöslich, in siedendem Alkohol, Essigester und Eisessig äusserst schwer löslich. Er schmilzt noch nicht bei 300°. Die alkoholische Lösung fluorescirt stark gelbgrün. In Alkali löst er sich mit schön karminrother Farbe, diese Lösung ist selbst bei längerem Kochen mit starker Kalilauge ganz beständig; beim Erkalten krystallisirt in letzterem Fall das Kaliumsalz des Farbstoffs in dunkelkantharidenglänzenden Nadelchen aus, die in Wasser sehr leicht mit Purpurfarbe löslich sind. Säuren fällen daraus unveränderten Farbstoff. Mit Alkohol übergossen und mit

Zinkstaub und Salzsäure versetzt, geht der Farbstoff leicht als Leukoverbindung in Lösung. Die gewöhnlichen oxydischen Beizen färbt der Farbstoff recht intensiv an, Thonerde rothorange, Eisenoxyd grau-violett, die Färbungen sind nicht allzu lichtempfindlich. Da die Acetylbestimmung des Farbstoffs (s. u.) drei Acetylene nachweist, so muss ihm unter Mitberücksichtigung aller obiger Eigenschaften die neben-



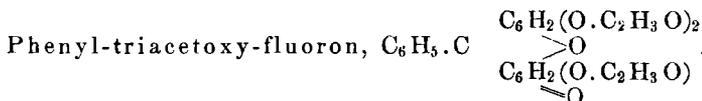
stehende Formel zuertheilt werden. Denn wenn auch die Stellung der Hydroxyle der Oxyhydrochinonreste zum Methankohlenstoffatom an sich noch eine andere sein könnte, so lässt doch der Xanthenringschluss in Verbindung mit der aus dem Beizenfärben folgenden *o*-Stellung zweier Hydroxyle keine zweite Möglichkeit der Hydroxylstellungen zu.

Hiernach kommt der zugehörigen Leukoverbindung,



der Name 9-Phenyl-2.3.6.7-tetraoxy-xanthen zu; der Farbstoff kann als Phenyl-Trioxyfluoron bezeichnet werden.

Zu dem Farbstoff, welchen K. Hofmann (l. c.) aus Pyrogalloil und Benzaldehyd dargestellt hat, steht unser Farbstoff in keinerlei Beziehung; doch dürfte die Verbindung von Hofmann, soweit die Angaben und die zahlreichen Druckfehler der Abhandlung eine Orientirung zulassen, überhaupt kaum eine einheitliche Substanz und für eine Formulirung nicht genügend untersucht sein.



Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt. Orangefarbene Nadeln aus heissem absolutem Alkohol. Schmp. 230—233°. Unlöslich in Alkohol.

0.1831 g Sbst.: 0.4524 g CO<sub>2</sub>, 0.0692 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 67.25, H 4.06.

Gef. » 67.40, » 4.30.

Beim Lösen der Acetylverbindung in ihrem etwa 50-fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure spaltet sie sich fast momentan in den Farbstoff und Essigsäure. Dies gestattet eine quantitative Acetyl-(Rückstands-)bestimmung.

0.2551 g Acetylverbindung gaben 0.1834 g entacetylrten Farbstoff.

C<sub>19</sub>H<sub>9</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>O<sub>5</sub>:C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>, Ber. Farbstoff 71.39. Gef. Farbstoff 71.75.

Schwefelsaures Phenyl-trioxy-fluoron,  
 $C_{19}H_{12}O_5 \cdot H_2SO_4 + C_4H_8O_2$ .

Sehr eigenthümlich verhält sich das Phenyltrioxyfluoron gegen Mineralsäuren. Mit concentrirter Schwefelsäure durchfeuchtet, wird der rothe Farbstoff in einen gelben Brei des Sulfats verwandelt. Die Lösung in mehr concentrirter Schwefelsäure ist gelb statt roth, und fluorescirt sehr stark gelbgrün. Mit wenig Wasser bleibt zuerst das Sulfat erhalten, das, mit viel Wasser gekocht, dann wieder den rothen Farbstoff abscheidet. Aehnliche Salze geben Salzsäure und Salpetersäure. Mit alkoholischer Salzsäure übergossen, löst sich der Farbstoff spielend mit der gelben Farbe des Salzes auf; aus dieser Lösung fällt viel Wasser wieder rothen Farbstoff. Diese Salze sind in Essigester sehr leicht löslich. Auch die gelben Ausscheidungen bei der weiter oben angegebenen Darstellung des Farbstoffs bestehen aus solchen Sulfaten. Von Letzteren existiren möglicherweise mehrere. Eine gut krystallisirende Verbindung von constanter Zusammensetzung, welche mit Essigester zusammen krystallisirt, erhält man leicht folgendermaassen:

0.5 g Farbstoff werden in 25 g concentrirter Schwefelsäure kalt gelöst, mit 30 ccm Essigester versetzt, schnell filtrirt und noch 70 ccm Essigester zugefügt. Beim Stehenlassen in der Kälte scheidet sich das Sulfat allmählich in kleinen, goldglänzenden Blättchen mit grünem Oberflächenschimmer ab. Das Salz wird mit Essigester gut ausgewaschen und im Vacuum über Chlorcalcium getrocknet.

Wir haben die Verbindung nach allen Richtungen direct und indirect durchanalysirt und sehr gut übereinstimmende Resultate erhalten. Im Vacuum wird die Verbindung leicht gewichtsconstant. Ihren Essigester verliert sie bei 105°. Durch Kochen des Rückstands mit Wasser kann man sie in reinen unlöslichen Farbstoff zerlegen und im Filtrat die Schwefelsäure bestimmen.

Das mit Essigester krystallisirte, im Vacuum getrocknete Präparat ergab:

0.1835 g Sbst.: 0.3676 g CO<sub>2</sub>, 0.0755 g H<sub>2</sub>O. — 0.2481 g Sbst.: 0.1556 g Farbstoff, 0.1145 g BaSO<sub>4</sub>.

$C_{19}H_{12}O_5 \cdot H_2SO_4 + C_4H_8O_2$ .

Ber. C 54.52, H 4.40, Farbst. 63.23, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 19.37.

Gef. » 54.65, » 4.61, » 62.72, » 19.42.

0.2507 g Sbst. verloren bei 105° 0.0433 g. — 0.2036 g getr. Sbst. gaben 0.1526 g Farbstoff und 1144 g BaSO<sub>4</sub>.

Verlust (Essigester). Ber. 17.39. Gef. 17.51.

Getr. Subst.  $C_{19}H_{12}O_5 \cdot H_2SO_4$ . Ber. Farbst. 76.55, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 23.45.

Gef. » 74.95. » 23.65.

Bei den mineral-sauren Salzen stickstofffreier Farbstoffe scheint der Fall des Eintritts des Lösungsmittels in das Krystallmolekül übrigens häufiger vorzukommen. So fand der Eine von uns<sup>1)</sup> beim Eupittonschwarz die Zusammensetzung  $C_{19}H_{14}O_3 \cdot HCl \cdot C_2H_5 \cdot OH$ ; Dale und Schorlemmer<sup>2)</sup> beim Aurin aus alkoholischer Salzsäure



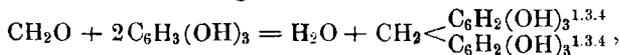
und aus essigsaurer Lösung  $(C_{19}H_{14}O_3 \cdot HCl) \cdot C_2H_5 \cdot OH$ . Vielleicht hängt dies in näherer Weise mit den von A. v. Baeyer<sup>3)</sup> beobachteten eigenthümlichen Verbindungsverhältnissen zusammen.

Die anderen mineral-sauren Salze des Phenyltrioxyfluorons haben wir nicht eingehender untersucht; sie sind sämmtlich gelb und durch siedendes Wasser zersetzlich, sodass sich der Farbstoff über diese Salze, namentlich über das obige Sulfat, sehr leicht analysenrein darstellen lässt.

Die Bildung des Phenyltrioxyfluorons geht so leicht von statten, dass man die Reaction gut zur Erkennung kleiner Mengen Oxyhydrochinons benutzen kann. 0.0005 g Oxyhydrochinon wurden in 10 Tropfen Alkohol gelöst, 1 Tropfen Benzaldehyd in 10 Tropfen Alkohol und 5—6 Tropfen verdünnte (ca. 50-procentige) Schwefelsäure hinzugefügt und  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Zur Erkennung benutzt man die Fluorescenz der Lösung in Alkohol und die carminrothe Färbung bei Zusatz von Alkali. 0.1—0.2 mg Oxyhydrochinon sind so noch leicht indentificirbar.

#### Formaldehyd und Oxyhydrochinon.

Formaldehyd giebt mit Oxyhydrochinon zunächst keinen dem Phenyltrioxyfluoron analogen Farbstoff, sondern in glatter Weise ein farbloses Hexaoxydiphenylmethan (Methylen-bis-oxyhydrochinon) nach der Gleichung:



und entsprechend den beim Formaldehyd auch sonst mit anderen Phenolen von N. Caro<sup>4)</sup>, Möhlau und Koch<sup>5)</sup>, L. Kahl<sup>6)</sup> u. A. in erster Phase beobachteten Condensationen.

Behufs Darstellung der Verbindung setzt man zur eisgeköhlten Lösung von 4.8 g Oxyhydrochinon (2 Mol.) in einem Gemisch von 12 g concentrirter Schwefelsäure und 20 ccm Wasser eine Lösung von 2 g 40-procentiger Formaldehydlösung (1 Mol.) in 10 ccm Wasser. In

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1034 [1901].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 196, 80 [1879].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 1207 [1902].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 25, 939 [1892].

<sup>5)</sup> Diese Berichte 27, 2887 [1894].

<sup>6)</sup> Diese Berichte 31, 143 [1898].

wenigen Minuten erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei, der schnell abgesaugt und mit etwas Eiswasser gewaschen wird. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man die Verbindung in silberglänzenden Nadelchen, die bei  $227-230^{\circ}$  schmelzen, in fast quantitativer Ausbeute.

Spielend löslich in Alkohol, Aceton, leicht in warmem Wasser und Eisessig, schwer oder unlöslich in Benzol, Chloroform, Ligroin. Die Lösung in Alkali ist zuerst grünlich und nimmt dann durch Luftoxydation alle möglichen missfarbigen Töne an.

0.1909 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.4109 g  $\text{CO}_2$ , 0.0839 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_6$ . Ber. C 59.08, H 4.58.

Gef. » 58.71, » 4.92.

Für die Stellung der Hydroxyle zum Methylenkohlenstoff bleiben hier mehrere Möglichkeiten offen, die nicht weiter entschieden wurden.

Die Acetylverbindung krystallisirt aus absolutem Alkohol in farblosen, glasglänzenden Prismen. Schmp.  $152-155^{\circ}$ .

0.1946 g Sbst.: 0.4142 g  $\text{CO}_2$ , 0.0862 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

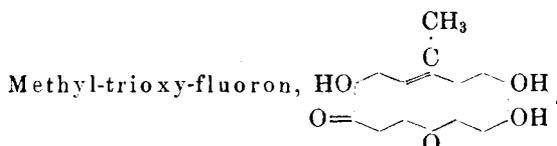
$\text{C}_{13}\text{H}_6\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_6$ . Ber. C 58.12, H 4.69.

Gef. » 58.06, » 4.96.

Es ist uns bisher nicht gelungen, das Methylenbisoxhydrochinon in einen brauchbaren Farbstoff überzuführen.

#### Acetaldehyd und Oxyhydrochinon.

Sehr interessant ist es daher, dass der Acetaldehyd (Paraldehyd) unter wenig abweichenden Umständen sich dem Oxyhydrochinon gegenüber ganz abweichend vom Formaldehyd und ganz ähnlich dem Benzaldehyd verhält.



Man gewinnt den Farbstoff, indem man Oxyhydrochinon (1 Mol.) und Paraldehyd (ca.  $1\frac{1}{4}$  Mol.) in ihrem 3-4-fachen Gewicht 90-proc. Alkohol mit ca. 2 pCt. concentrirter Schwefelsäure versetzt und etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade gelinde digerirt. Dann kocht man den Alkohol und noch übrigen Aldehyd, zuletzt unter Zusatz von wenig Wasser fort, wobei sich die Lösung tiefgoldbraun färbt, erwärmt noch einige Augenblicke auf dem Drahtnetz etwas höher, und fällt den gebildeten Farbstoff durch vorsichtigen Wasserzusatz in Form eines feinvertheilten rothen Pulvers aus. Die ganze Reaction lässt sich auch in wässriger statt in alkoholischer Lösung durchführen. Der Farbstoff

ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol mässig löslich. Die alkoholische Lösung wie die Lösung in concentrirter Schwefelsäure sind gelb und fluoresciren gelbgrün. Die alkalische Lösung ist schön fuchsinroth und gleicht im Farbenton und spectroscopisch sehr der des Phenyltrioxyfluorons.

Methyltrioxyfluoron färbt die gewöhnlichen oxydischen Beizen ungemein lebhaft, Thonerde leuchtend orangegelb, die Eisenbeize braunviolett. Bemerkenswerth ist, dass hier der Farbenton — als Wirkung der Methyl- im Gegensatz zur Phenyl-Gruppe — viel mehr nach Gelb hingerückt ist, im Vergleich zu dem weit rötheren Farbenton des analogen Benzaldehydfarbstoffs.

Sehr beachtenswerth ist der den Ringschluss mitbestimmende Einfluss der Methyl- wie früher der Phenyl-Gruppe; es hat fast den Anschein, als führten diese Nebengruppen des Methankohlenstoffs zu einer grösseren Annäherung der beiden, am Ringschluss beteiligten Hydroxyle. Hierüber sollen weitere Versuche Aufschluss geben.

Unter abgeänderten Bedingungen, z. B. wenn man die alkoholische Lösung von Oxyhydrochinon und Paraldehyd, mit einigen Tropfen rauchender Salzsäure versetzt, 24 Stunden stehen lässt, erhält man mit Wasser einen ganz anderen, kanariengelben Niederschlag, welcher noch keine fluorescirende Lösungen und nur eine ganz schwach röthliche Alkalireaction giebt. Wir werden auf diese Verbindungen daher später noch einmal zurückkommen und dann auch die Analysen mittheilen.

#### Anhang.

##### Benzaldehyd und Pyrogallol.

Benzaldehyd condensirt sich mit Pyrogallol unter sonst ähnlichen Bedingungen ganz anders als mit Oxyhydrochinon. Die Reaction, für welche zweckmässig die Mischungsverhältnisse 8 g Benzaldehyd (1 Mol.), 10 g Pyrogallol (1 Mol.), 60 ccm Alkohol, 40 ccm Wasser, 20 g conc. Schwefelsäure angewendet werden, vollzieht sich bei 4—5-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade fast ohne Färbung der Lösung, und man erhält das Condensationsproduct als krystallinische, fast farblose Ausscheidung in etwa 90 pCt. der theoretischen Ausbeute. Ein besonderer Versuch zeigte, dass die Ausbeute sofort auf nahezu die Hälfte heruntergeht, wenn man statt des obigen Verhältnisses gleicher Moleküle auf 1 Mol. Benzaldehyd 2 Mol. Pyrogallol anwendet, und dass sich dann noch ein Mal dieselbe Menge Condensationsproduct abscheidet, sobald man zum Filtrat von neuem 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd zusetzt.

Den analogen Versuch mit Benzaldehyd und Resorcin, sowie mit Benzaldehyd und Phloroglucin hat unser Mitarbeiter, Hr. Dr. A. Glawe,

mit dem gleichen Erfolge angestellt, sodass hiernach feststeht, dass unter unseren Versuchsbedingungen die Reactionen bei den genannten Phenolen gegen Bittermandelöl immer in dem Verhältniss von 1 : 1 Mol. erfolgen. Dies zu wissen, ist werthvoll, weil hier häufig Verbindungen sehr verschiedener Formeln nahezu die gleiche procentische Zusammensetzung haben.

Unsere Verbindung hat demnach die gleiche Rohzusammensetzung  $C_{13}H_{10}O_3$ , welche auch Michael und Ryder (l. c.) angeben:

0.1780 g Sbst.: 0.4717 g  $CO_2$ , 0.0798 g  $H_2O$ . — 0.1840 g Sbst.: 0.4898 g  $CO_2$ , 0.0818 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{10}O_3$ . Ber. C 72.89, H 4.67.  
Gef. » 72.29, 72.61, » 5.02, 4.98.

und ist offenbar mit deren Substanz identisch. Sie ist fast unlöslich in allen Lösungsmitteln und schmilzt oberhalb  $300^\circ$ . Sie löst sich in verdünntem Alkali ohne Färbung.

Die Acetylverbindung hat die Rohformel  $C_{13}H_7O_3(C_2H_3O)_3$ , krystallisirt aus heissem Eisessig in farblosen Nadelchen, die über  $300^\circ$  schmelzen, und ist in Alkalien unlöslich.

0.1866 g Sbst.: 0.4585 g  $CO_2$ , 0.0853 g  $H_2O$ .

$C_{19}H_{16}O_6$ . Ber. C 67.06, H 4.74.  
Gef. » 67.03, » 5.12.

Die Molekulargrösse der Verbindung aus Benzaldehyd und Pyrogallol ist wahrscheinlich zu verdoppeln. Aber erst nachdem dies sicher festgestellt sein wird, wird man sich mit der Frage nach der Constitution der Verbindung, die auch dann noch recht verschieden gedacht werden kann, beschäftigen können. Die bisherigen Annahmen über die Constitution sind noch keineswegs begründet.

#### Benzaldehyd und Phloroglucin.

Wie Hr. Glawe feststellte, bildet sich das Condensationsproduct leicht und quantitativ schon in der Kälte, wenn 20-procentige Schwefelsäure zu einer alkoholischen Lösung gleicher Moleküle Benzaldehyd und Phloroglucin zugefügt wird. Der farblose Niederschlag ist aber amorph und wird beim Trocknen selbst im Vacuum gelb bis bräunlich. Da er zudem in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich bis unlöslich ist, so liess er sich nicht in eine analysensichere Form bringen. Auch eine zur Analyse geeignete Acetylverbindung konnte nicht erhalten werden. Mit dem Phenyltrioxyfluoron hat also auch dies Product keine Aehnlichkeit. Es ist auch keine Xanthenverbindung, da seine Lösungen nicht fluoresciren; auch lässt es sich weder in eine fluorescirende Verbindung noch in einen Farbstoff überführen.

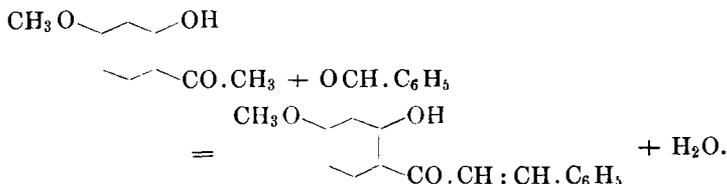
Durch seine molekularen Bildungsverhältnisse steht es der Benzaldehydpyrogallolverbindung am nächsten, aber es hat wohl noch weitere Wasserverluste erlitten, da es in kaltem Alkali nicht mehr leicht löslich ist.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

181. St. v. Kostanecki und M. L. Stoppani: Synthese  
des 3-Oxy-flavonols.

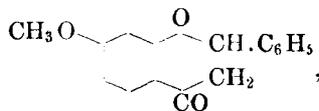
(Eingegangen am 15. März 1904.)

Als Ausgangsmaterial für die Synthese des 3-Oxyflavonols diente das von Emilewicz und Kostanecki<sup>1)</sup> durch Paarung des Paeonols mit Benzaldehyd dargestellte 2'-Oxy-4'-methoxy-chalkon:



Es liess sich auf folgende Weise in das 3-Methoxyflavanon umwandeln:

Eine mit 150 ccm 10-procentiger Schwefelsäure versetzte Lösung von 5 g 2'-Oxy-4'-methoxy-chalkon in 250 ccm Alkohol wird 24 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Die nach dem Erkalten der Flüssigkeit ausgeschiedene Krystallmasse besteht aus 3-Methoxyflavanon und unverändertem Chalkon. Die Trennung beider Körper kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Waschen der Krystalle mit Aether, in welchem Lösungsmittel das Chalkon sehr leicht löslich ist, bewerkstelligt werden. In reinem Zustande krystallisirt das 3-Methoxy-flavanon,



aus Alkohol in farblosen Nadeln, welche bei 91° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit grünlich-gelber, von alkoholischer Natronlauge mit orangegelber Farbe aufgenommen werden.

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 75.59, H 5.51.

Gef. » 75.36, » 5.56.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 311 [1899].