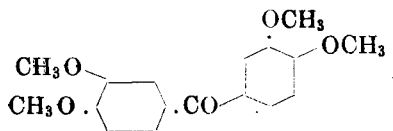


Veratroyl-Veratrol (3.4.3'.4'-Tetramethoxy-Benzophenon),



aus Veratroylchlorid und Veratrol dargestellt. Es bildet aus concentrirtem Alkohol derbe, farblose Prismen, schmilzt bei 145^o und verhält sich gegen concentrirte Schwefelsäure wie die anderen Veratrolketone.

$C_{17}H_{16}O_5$. Ber. C 67.54, H 5.96.
Gef. » 67.35, 67.64, » 6.35, 6.21.

Bern, Universitätslaboratorium.

640. B. König und St. v. Kostanecki: Zur Kenntniss der Leukoverbindungen von Oxyketonen.

(Eingegangen am 2. November 1906.)

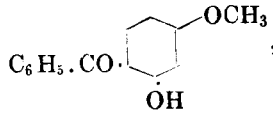
Das Studium der Leukoverbindungen von Oxyketonen erscheint uns sehr erwünscht, nicht nur wegen der beobachteten Analogie zwischen dem Leuko-Maclurin und dem Catechin, sondern, weil die Möglichkeit vorliegt, dass noch verschiedene von den sog. Gerbstoffen entweder zu dieser Körperklasse gehören oder mit ihr verwandt sind.

Vor der Hand war unser Bestreben, gut krystallisirende Leuko-Oxyketone mit verschiedenen Phenolresten aufzufinden. Wir nahmen zuerst das leicht zugängliche Benzoresorcin in Arbeit und suchten den Leuko-Benzoresorcindimethyläther darzustellen.

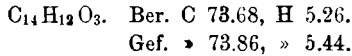
Wie aber vor 11 Jahren Kostanecki und Tambor¹⁾ angegeben haben, lässt sich der Benzoresorcin-dimethyläther durch Methylieren des Benzoresorcins mittels Methyljodid nicht gewinnen; es entsteht hierbei in Folge der Substitution eines Wasserstoffatoms des Benzolkernes durch eine Methylgruppe das Benzo-Methylresorcin neben seinem Monomethyläther. Erst die Anwendung des Dimethylsulfats führte uns zu dem gewünschten Product. Methyliert man das Benzoresorcin mit einem Molekül Dimethylsulfat, so erhält man den Benzoresorcin-monomethyläther; wendet man hingegen einen Ueberschuss von Dimethylsulfat an, so entsteht glatt der Benzoresorcindimethyläther.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2305 [1895].

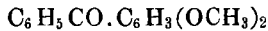
Der Benzo-resorcinn-monomethyläther (2-Oxy-4-Methoxy-Benzophenon),



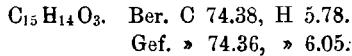
krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, blassgelben Nadeln vom Schmp. 66°.



Der Benzo-resorcinn-dimethyläther (2.4-Dimethoxy-Benzophenon)¹⁾,



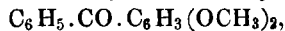
bildet grosse, gestreifte Prismen vom Schmp. 87—88° (aus verdünntem Alkohol).



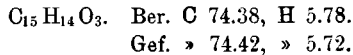
Durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Zinkstaub und Kalihydrat wird er reducirt; die entstandene Leukoverbindung bildet ein Oel, welches in analysenreinem Zustande nicht erhalten werden konnte.

Schön krystallisirende Leukoverbindungen gewannen wir hingegen aus dem Benzoveratrol und den drei isomeren Veratroyl-Dimethoxybenzolen.

Das Benzoveratrol (3.4-Dimethoxy-Benzophenon),



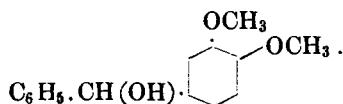
ist bereits von Brüggenmann²⁾ durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Veratrol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellt und als Nadeln vom Schmp. 99° beschrieben worden. Wir erhielten es beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in weissen Tafeln vom Schmp. 103—104°, welche von concentrirter Schwefelsäure mit grünlich-gelber Farbe aufgenommen wurden.



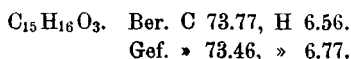
¹⁾ Der Benzo-resorcindimethyläther lässt sich auch durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Resorcindimethyläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid gewinnen.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 53, 256 [1896].

Leuko-Benzoveratrol (3,4-Dimethoxy-Benzhydrol),

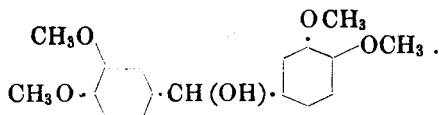


In der beim Leuko-Maclurinpentamethyläther angegebenen Weise dargestellt, krystallisirt das Leuko-Benzoveratrol aus verdünntem Alkohol in weissen Prismen, welche bei 99° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit orangerother Farbe gelöst werden.



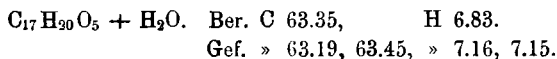
Bei der Oxydation dieser Leukoverbindung mit kalter Chromsäurelösung¹⁾ resultirt fast glatt Benzoveratrol. Die essigsaurer Mutterlauge liefert nach dem Ausschütteln mit Aether kleine Mengen von Benzoësäure.

Leuko-Veratroyl-Veratrol (3,4,3',4'-Tetramethoxy-Benzhydrol),



Reducirt man das in der vorstehenden Mittheilung beschriebene Veratroyl-Veratrol mit Zinkstaub und Alkali, so entsteht das Leuko-Veratroyl-Veratrol, welches aus verdünntem Alkohol in weissen Nadelchen vom Schmp. 95° krystallisirt und von concentrirter Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe aufgenommen wird.

Das an der Luft (Analyse I) oder über Schwefelsäure (Analyse II) getrocknete Präparat enthält 1 Mol. Wasser.

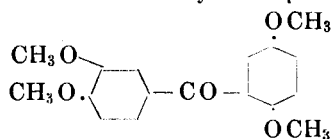


Bei $50-60^\circ$ verliert die Substanz langsam ihr Krystallwasser (Ber. 5.62. Gef. 6.10) und wird zu einer zähen Masse, welche beim Erkalten glasartig erstarrt.

Durch kalte Chromsäurelösung wird das Leuko-Veratroyl-Veratrol zum Theil in das Veratroyl-Veratrol übergeführt, zum Theil erleidet es eine Spaltung, denn wir haben aus der essigsaurer Mutterlauge durch Ausschütteln mit Aether Veratrumaldehyd und Veratrumensäure erhalten.

¹⁾ Kostanecki und Lampe, diese Berichte 35, 1670 [1902].

Veratroyl-Hydrochinon-dimethyläther,
(2.5.3'.4'-Tetramethoxy-Benzophenon).



Eine Lösung von 10 g Veratroylchlorid und 6.8 g Hydrochinon-dimethyläther in Schwefelkohlenstoff wird allmählich mit 10 g Aluminiumchlorid versetzt und in einem gut verschlossenen Kölbchen 48 Stunden sich selbst überlassen. Alsdann zersetzt man das Reaktionsgemisch durch Einwerfen von Eisstücken und entfernt durch Einleiten von Wasserdampf den unveränderten Hydrochinondimethyläther. Das mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Oel erstarrt nach dem Erkalten zu einer braunen, festen Masse, welche abfiltrirt und zur Entfernung der beigemengten Veratrumsäure mit verdünnter Natronlauge ausgekocht wird. Schliesslich reinigt man das zurückgebliebene Keton durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol. In reinem Zustande krystallisirt es aus verdünntem Alkohol in farblosen Prismen vom Schmp. 101—102°, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit Orange-farbe lösen.

$C_{17}H_{18}O_5$. Ber. C 67.54, H 5.96.
Gef. » 67.37, » 6.11.

Der

Leuko-Veratroyl-Hydrochinon-dimethyläther,
(2.5.3'.4'-Tetramethoxy-Benzhydrol),

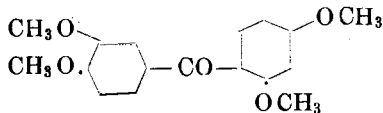
bildet nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol weisse, prismatische Nadeln, welche bei 132—133° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit grünlich-blauer Farbe aufgenommen werden.

Gegen kalte Chromsäurelösung verhält sich diese Verbindung wie das Leuko-Veratroyl-Veratrol.

$C_{17}H_{20}O_5$. Ber. C 67.10, H 6.58.
Gef. » 67.18, » 6.55.

In ganz derselben Weise wie der Veratroyl-Hydrochinondimethyläther wurde auch der

Veratroyl-Resorcin-dimethyläther,
(2.4.3'.4'-Tetramethoxy-Benzophenon),



dargestellt. Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, zu Rosetten vereinigten Nadelchen, welche von concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe aufgenommen werden und bei 107° schmelzen.

$C_{17}H_{18}O_5$. Ber. C 67.54, H 5.95.
Gef. » 67.63, » 5.93.

Der

Leuko-Veratroyl-Resorcin-dimethyläther,
(2.4.3'.4'-Tetramethoxy-Benzhydrol),

stellt farblose, kleine, glitzernde Kryställchen (aus verdünntem Alkohol) dar, welche bei 108° schmelzen. Ihre Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure ist orangeroth.

$C_{17}H_{20}O_5$. Ber. C 67.11, H 6.58.
Gef. » 67.11, » 6.53.

Schliesslich möchten wir erwähnen, dass auch das *p*-Oxy-Benzophenon durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Alkali und Zinkstaub reducirt wird. Die entstandene Leukoverbindung war identisch mit dem *p*-Oxy-Benzhydrol, welches Doebner¹⁾ durch Reduction des *p*-Oxy-Benzophenons mit Natriumamalgam erhalten hat.

Bern, Universitätslaboratorium.

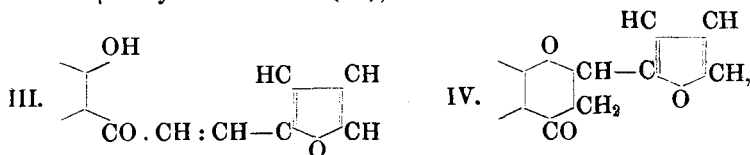
641. St. Courant und St. v. Kostanecki:
Ueber einige *o*-Oxy-Fural-acetophenone.

(Eingegangen am 2. November 1906.)

Während *o*-Oxy-chalkone (I) beim Kochen mit Mineralsäuren ganz allgemein in Flavanone (II) übergehen:



zeigen *o*-Oxy-Furalacetophenone (III) unter den gleichen Bedingungen ein ganz abweichendes Verhalten. Sie liefern nämlich nicht die erwarteten β -Furyl-chromanone (IV),



sondern Säuren, welche unter Aufnahme von zwei Molekülen Wasser entstehen. Wir begegnen hier einer ähnlichen Reaction, wie sie von

¹⁾ Ann. d. Chem. 210, 252 [1881].