

von konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe aufgenommen. Ohne Zweifel liegt hier das Leuko-4-Veratroyl-5-Methoxy-2-Methylcumaran vor; indessen gelang es bis jetzt nicht, das dicke, farblose Öl zum Krystallisieren zu bringen.

Bern, Universitätslaboratorium.

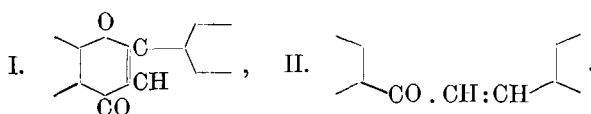
**233. Felicia Zwayer und St. v. Kostanecki:  
Über die Funktion des Doppelchromophors CO:C:C.**

(Eingegangen am 2. April 1908; mitgeteilt in der Sitzung von  
Hrn. J. Meisenheimer.)

Die Farbstoffe mit dem Doppelchromophor CO:C:C kann man je nach der Stellung der Einzelchromophore in vier Gruppen einteilen. Es können nämlich sein:

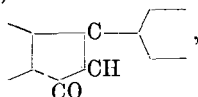
1. beide Chromophore cyclostatisch (Oxyflavone)<sup>1)</sup>,
2. beide Chromophore streptostatisch (Oxychalkone),
3. CO cyclostatisch, C:C streptostatisch (Oxindogenide),
4. CO streptostatisch, C:C cyclostatisch (Oxy-1-benzoylcumarone).

Vergleicht man nun die Gruppen 1 und 2 mit einander, so sieht man, daß sie in ihrem Farbstoffcharakter bedeutende Unterschiede aufweisen. Während die Oxyflavone (I) den einfachen Oxyketonen ähnelnd gelbe Farbstoffe sind und weiße Alkyl- und Acylderivate liefern, gehören die Oxychalkone (II) zu den rotgelben<sup>2)</sup> Farbstoffen und ergeben meist gelbe Alkyl- und Acylverbindungen.



Die Oxyflavone ferner lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe<sup>3)</sup> (zuweilen unter Fluoreszenzerscheinungen), die Oxychalkone hingegen färben sich beim Betupfen mit konzentrierter

<sup>1)</sup> Oxy- $\beta$ -phenylindenone,



welche auch in diese Gruppe gehören würden, sind zurzeit unbekannt.

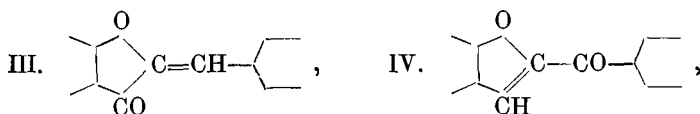
<sup>2)</sup> Kostanecki und Tambor, diese Berichte **32**, 1923 [1899].

<sup>3)</sup> Kesselkaul und Kostanecki, diese Berichte **29**, 1886 [1896].

Schwefelsäure dunkelrot und gehen mit rötlichgelber oder roter Farbe in Lösung.

Die Farbstoffe der dritten Gruppe schließen sich eng den Oxychalkonen an. Klobski und Kostanecki<sup>1)</sup>, welche die Oxindogenide (III) mit den Oxychalkonen verglichen haben, geben an, daß diesen beiden Farbstoffklassen das streptostatische Chromophor C:C den Charakter erteilt, und daß es somit unwesentlich ist, ob das Einzelchromophor CO cyclostatisch oder streptostatisch ist.

Von den Oxy-1-benzoylcumaronen<sup>2)</sup> (IV) waren bisher keine



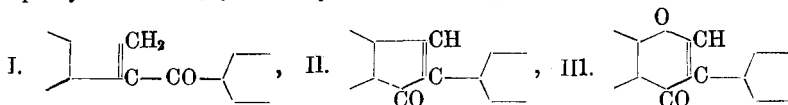
Repräsentanten bekannt; nur ihr Chromogen ist vor 12 Jahren sowohl von Kostanecki und Tambor<sup>3)</sup> als auch auf ganz anderem Wege von Rap<sup>4)</sup> dargestellt worden. Wegen der Wichtigkeit des Doppelchromophors CO.C:C für die Theorie der Farbstoffe<sup>5)</sup> haben wir das Studium der Oxy-1-benzoylcumarone in Angriff genommen und möchten heute das 4'-Oxy-1-benzoylcumaron kurz beschreiben.

Den Methyläther des 4'-Oxy-1-benzoylcumarons erhielten wir auf zwei verschiedenen Wegen.

1. Aus 2-Oxy-4'-methoxy-chalkon (V). Dieses Chalkon wurde acetyliert und durch Behandeln mit Brom in das 2-Acetoxy-4'-methoxy-chalkon-dibromid (VI) übergeführt, welche letztere Verbindung beim Behandeln mit alkoholischem Kali in das 4'-Methoxy-1-benzoyl-Cumaron (VII) überging:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 726 [1898].

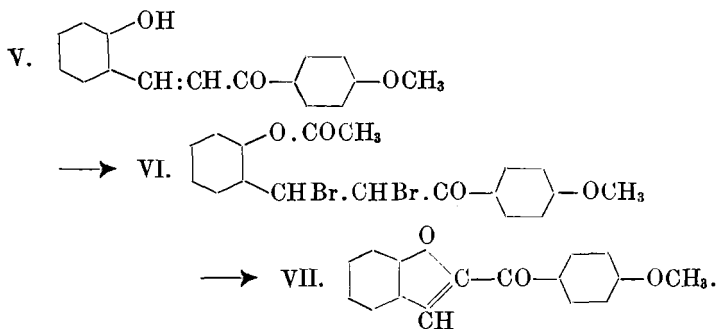
<sup>2)</sup> Oxy-2-benzoylcumarone würden ein ganz anderes Kohlenstoffskelett, als alle die in dieser Mitteilung besprochenen Farbstoffe besitzen und würden nur mit den gleichfalls noch unbekanntem Oxy- $\alpha$ -benzoylstyrolen (I), Oxy- $\alpha$ -phenylindonenon (II) und Oxy-Isolavonen (III):



direkt vergleichbar sein.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 237 [1896]. <sup>4)</sup> Gazz. chim. Ital. 25, II, 285 [1896].

<sup>5)</sup> Haller und Kostanecki, diese Berichte 30, 2947 [1897].



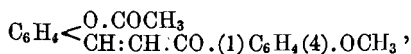
2. Aus Cumarilsäurechlorid und Anisol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

2-Oxy-4'-methoxy-chalkon (Formel V).

7.5 g Salicylaldehyd und 6 g *p*-Methoxyacetophenon werden in Alkohol gelöst und mit 24 g 50-prozentiger Natronlauge versetzt. Nach 24-stündigem Stehen an einem warmen Orte gießt man die rotgefärbte Flüssigkeit in viel Wasser, filtriert von geringen Mengen eines alkaliunlöslichen Oels (wahrscheinlich 2-Oxybenzal-di-*p*-methoxyacetophenon)<sup>1)</sup> ab und säuert dann mit Salzsäure an. Das 2-Oxy-4'-methoxy-chalkon scheidet sich zunächst milchig aus, erstarrt aber nach kurzer Zeit zu gelblich gefärbten Kryställchen, welche sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren lassen. Man erhält so gelbe Blätter, die bei 148° unter Zersetzung schmelzen und sich beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure rot färben, während die Schwefelsäurelösung rotgelb gefärbt erscheint. Das Natriumsalz des 2-Oxy-4'-methoxy-chalkons ist in Wasser leicht löslich. Setzt man aber mehr Natronlauge zu, so krystallisiert es in orangeroten Nadeln aus.

$C_{16}H_{14}O_3$ . Ber. C 75.59, H 5.51.  
Gef. » 75.26, » 5.79.

Das 2-Acetoxy-4'-methoxy-chalkon,



krystallisiert aus verdünntem Alkohol in schwach gelben Blättchen vom Schmp. 129—130°.

$C_{18}H_{16}O_4$ . Ber. C 72.97, H 5.40.  
Gef. » 72.95, » 5.65.

<sup>1)</sup> Vergl. Bablich und Kostanecki, diese Berichte **29**, 234 [1896].

## 2-Acetoxy-4'-methoxy-chalkon-dibromid (Formel IV).

Gibt man zu einer Lösung von 2-Acetoxy-4'-methoxy-chalkon in Schwefelkohlenstoff Brom (1 Mol.) hinzu, so wird dasselbe ohne Bromwasserstoffentwicklung absorbiert, und nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein Krystallbrei, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol weiße Nadeln vom Schmp. 123° bildet.

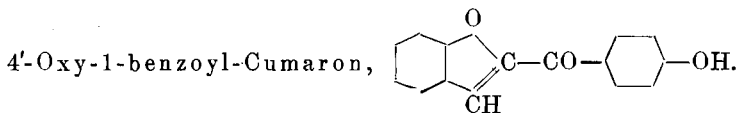
$C_{18}H_{16}Br_2O_4$ . Ber. Br 35.09. Gef. Br 34.83.

## 4'-Methoxy-1-benzoyl-Cumaron (Formel VII).

Da nach Kostanecki und Tambor 2-Acetoxychalkondibromide unter dem Einfluß von alkoholischem Kali sehr leicht in 1-Benzoylcumarone übergehen, so haben wir die analoge Reaktion auch mit dem eben beschriebenen Dibromid ausgeführt. Dasselbe wurde in Alkohol gelöst und die noch warme Lösung mit starker Kalilauge (3:5) versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich dabei rotgelb, und auf Wasserzusatz erhält man einen Niederschlag, der aus Alkohol in weißen Spießen vom Schmp. 103–104° krystallisiert und von konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe aufgenommen wird.

$C_{16}H_{12}O_3$ . Ber. C 76.19, H 4.76.  
Gef. » 75.87, » 5.20.

Da sich Cumarilsäure nach der von Kostanecki und Tambor<sup>1)</sup> bei der Darstellung des Veratroylchlorids angegebenen Vorschrift in ihr Chlorid leicht überführen läßt, so haben wir das rohe Cumarilsäurechlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Anisol einwirken lassen. Das in üblicher Weise isolierte Keton war identisch mit dem eben beschriebenen 4'-Methoxy-1-benzoyl-Cumaron. Der Schmelzpunkt des Gemisches lag bei 103–104°.



Die letztere Bildungsweise ließ sich auch für die Darstellung des 4'-Oxy-1-benzoyl-Cumarons verwerten. Läßt man nämlich Cumarilsäurechlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Phenol einwirken, so resultiert der Cumarilsäureester des 4'-Oxy-1-benzoyl-Cumarons, welcher sich durch Kochen mit alkoholischem Kali leicht verseifen läßt. Nach der Verjagung des Alkohols leitet man in die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 4023 [1906].

alkalische Lösung Kohlendioxyd ein, wobei das 4'-Oxy-1-benzoylcumaron ausfällt und die Cumarilsäure in Lösung bleibt. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man kurze, breite Nadeln vom Schmp. 179–180°.

$C_{15}H_{10}O_3$ . Ber. C 75.63, H 4.20.  
Gef. » 75.50, » 4.48.

Da die Krystalle des 4'-Oxy-1-benzoylcumarons eine hellgelbe Farbe besitzen, so ähnelt es mehr dem 4-Oxychalkon (schwach gelb)<sup>1)</sup> und dem 4'-Oxychalkon (gelb)<sup>2)</sup> als dem 4'-Oxyflavon (weiß)<sup>3)</sup>. Seine Lösung in verdünnter Natronlauge ist gelb gefärbt und besitzt eine schwache grünliche Fluorescenz. Beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen schwach orange und gehen mit gelber Farbe in Lösung.

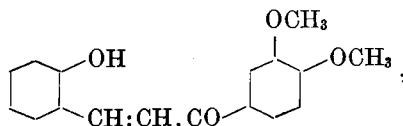
Das 4'-Acetoxy-1-benzoyl-Cumaron,  $C_{15}H_{10}O_2(O.COCH_3)$ , bildet weiße Nadeln (aus verdünntem Alkohol), welche bei 116–117° schmelzen.

$C_{17}H_{12}O_4$ . Ber. C 72.85, H 4.28.  
Gef. » 72.83, » 4.71.

Im Anschluß an diese Arbeit hat Fr. M. Szwejkowska noch das 3'.4'-Dimethoxy-1-benzoylcumaron auf den beiden oben geschilderten Wegen dargestellt.

Das

2-Oxy-3'.4'-dimethoxy-chalkon,



wurde durch Paarung von Salicylaldehyd mit Acetoveratron<sup>4)</sup> bei Gegenwart von starker Natronlauge gewonnen. Es bildet gelbe, dicke Prismen vom Schmp. 148° und liefert ein rotes Natriumsalz, welches in Wasser leicht, in Natronlauge schwer löslich ist. Seine Krystalle färben sich beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure rot und ergeben eine orange gefärbte Lösung.

$C_{17}H_{16}O_4$ . Ber. C 71.83, H 5.63.  
Gef. » 71.84, » 6.00.

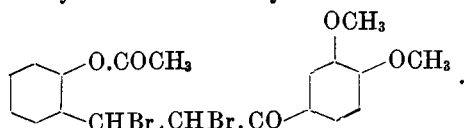
1) Bablich und Kostanecki, l. c.

2) Kostanecki und Tambor, diese Berichte **32**, 1924 [1899].

3) Grossmann und Kostanecki, diese Berichte **33**, 2516 [1900].

4) Bouveault, Bl. [3] **17**, 1021 [1897].

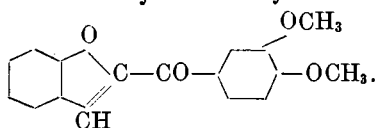
## 2-Acetoxy-3'.4'-dimethoxy-chalkon-dibromid,



Da die Acetylverbindung des 2-Oxy-3'.4'-dimethoxychalkons ein Öl ist, so wurde sie in ätherischer Lösung über Chlorcalcium getrocknet, dann in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit Brom (1 Mol.) behandelt. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels hinterblieb eine Krystallmasse, welche sich aus Alkohol umkrystallisieren ließ. Es resultierten weiße Nadeln, welche bei 174—175° unter Zersetzung schmolzen.

$C_{19}H_{18}O_5Br_2$ . Ber. Br 32.92. Gef. Br 33.14.

## 3'.4'-Dimethoxy-1-benzoyl-Cumaron,



Diese Verbindung wurde sowohl durch Behandeln des 2-Acetoxy-3'.4'-dimethoxychalkondibromids mit alkoholischer Kalilauge als auch durch Einwirkung von Cumarilsäurechlorid auf Veratrol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten. Sie krystallisiert aus Äther in farblosen, gut ausgebildeten, rhomboederähnlichen Krystallen, welche bei 90—91° schmelzen.

$C_{17}H_{14}O_4$ . Ber. C 72.34, H 5.13.

Gef. » 72.16, » 5.13.

Wenn auch das 3'.4'-Dimethoxy-1-benzoyl-Cumaron so wie die Äther der Oxyflavone ungefärbt ist, so verhält es sich gegenüber konzentrierter Schwefelsäure den Chalkonen sehr ähnlich; die Krystalle färben sich rot, die Schwefelsäurelösung orange. Bei den Äthern der Oxyflavone und Oxyflavonole ist eine derartige Färbung nie beobachtet worden; sie werden alle mit rein gelber oder grünlichgelber Farbe von konzentrierter Schwefelsäure gelöst.

## Anhang.

St. v. Kostanecki: Ist die Gruppe  $-C\equiv C-$  ein Chromophor?

Vor 12 Jahren habe ich mit Rossbach<sup>1)</sup> mitgeteilt, daß im Chalkon (II) die Atomgruppierung C:C als Chromophor funktioniert. Wenn nämlich die doppelte Bindung gelöst wird, so resultieren farblose Verbindungen, z. B. Benzylacetophenon (I). Das Chalkon kann

<sup>1)</sup> Diese Berichte **29**, 1432 [1896].

aber auch durch Wasserstoffverlust in eine Leukoverbindung übergeführt werden; denn das von Nef<sup>1)</sup>, sowie von Moureu und Delange<sup>2)</sup> dargestellte Benzoylphenylacetylen (III) ist farblos. Ich konnte mich von dieser Tatsache auch selbst überzeugen, da Hr. Moureu die Freundlichkeit hatte, mir eine Probe seines Präparats zu übersenden.

- I.  $C_6H_5 \cdot CH_2 - CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ , farblos,
- II.  $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ , hellgelblich<sup>3)</sup>,
- III.  $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot CO \cdot C_6H_5$ , farblos.

Schon im Jahre 1896 habe ich darauf hingewiesen<sup>4)</sup>, daß alle Chromophore **doppelte** Bindungen enthalten<sup>5)</sup>. Die Farblosigkeit des Benzoylphenylacetylens bekräftigt nun die Ansicht, daß die Ursache der Farbe in den doppelten Bindungen zu suchen ist, denn sie wird nicht verstärkt und scheint sogar aufgehoben zu werden, wenn die doppelte Bindung in eine dreifache übergeht. Weitere Mitteilungen über Substanzen mit dreifachen Bindungen werden folgen.

Bern, Universitätslaboratorium.

### 234. Bror Holmberg: Esterbildung durch Massenwirkung von Anionen.

(Eingegangen am 6. April 1908; mitget. in der Sitzung von Hrn. W. Löb.)

Bei seiner Untersuchung über die Katalyse der Diazoessigestersersetzung durch das Wasserstoffion fand W. Fraenkel<sup>6)</sup>, daß die Gegenwart von Neutralsalzen, wie Chloriden, Sulfaten oder Nitraten, diese Reaktion in sehr eigentümlicher Weise beeinflusste, nämlich so, daß das Wasserstoffion verbraucht wurde, wodurch die Reaktion schließlich aufhörte, ehe noch aller Diazoessigester zersetzt worden war. Qualitativ konnte er bei Chloriden nachweisen, daß dies auch

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **308**, 276 [1899].

<sup>2)</sup> Bl. [3] **25**, 313 [1901] und **27**, 381 [1902].

<sup>3)</sup> Claisen und Claparède, diese Berichte **14**, 2464 [1881].

<sup>4)</sup> Versuch einer Systematik der organischen Farbstoffe, Verhandlungen der Schweiz. Naturf. Ges. Zürich, 1896; Chem. Zentralbl. **1897**, I, 693.

<sup>5)</sup> Über meine damaligen Bemühungen zur Beantwortung der Frage, ob die Gruppe  $-C \equiv C-$  als Chromophor funktionieren kann, vergl. St. Oerfeld: Über einige aromatische Verbindungen mit dem Atomkomplex  $C \equiv C - CO$  und über die Synthese des 2.4'-Dioxyflavons, Inauguraldissertation, Bern 1899.

<sup>6)</sup> Ztschr. f. physik. Chem. **60**, 202 [1907].