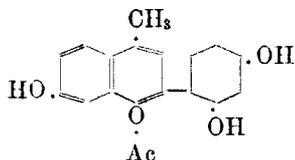


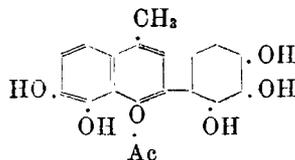
**45. Herman Decker und Paul Becker:  
Über die Ringöffnung in der Phenopyrylium-Reihe.**

(Eingegangen am 9. Dezember 1921.)

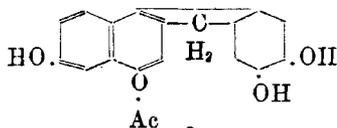
Nach der Darstellung der einfachsten Phenopyrylium-Salze hatten der eine von uns und v. Fellenberg<sup>1)</sup> erkannt, daß eine Reihe von Farbstoffen, die von anderen Forschern früher erhalten worden waren, in Form ihrer Salze Oxyderivate der Phenopyrylium-Reihe sind. Hierher gehören z. B. das Phenacetin, das Resacetin und andere, aus mehrwertigen Phenolen und Essigsäure von Nencki dargestellte Verbindungen, die zahlreichen nach Bülow aus  $\beta$ -Diketonen und mehrwertigen Phenolen entstehenden farbigen Salze, die aus Rot- und Blauholz isolierten Farbstoffe<sup>2)</sup>.



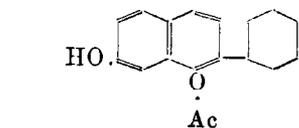
Resacetin,  
Nencki und Sieber



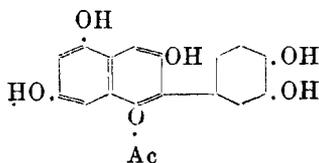
Gallacetin,  
Nencki und Sieber



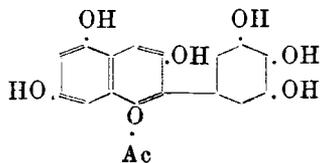
Isobrasilein  
Perkin und Robinson



einfachster Phenopyrylium-Farbstoff  
Decker und v. Fellenberg



Cyanidin  
Willstätter



Delphinidin  
Willstätter

Die umfassenden Untersuchungen Willstätters<sup>3)</sup> über die Pflanzenfarbstoffe der Früchte und Blüten führten 1913 zu dem Er-

<sup>1)</sup> A. 364, 40 [1909].

<sup>2)</sup> Wir schreiben alle Farbstoffe in Form ihrer Salze, um die noch unentschiedene Formulierung als Phenoloxonium-betaine zu vermeiden.

<sup>3)</sup> Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wissenschaften 12, 404 [1914]. — Willstätter und Bolton, A. 408, 42 [1914/15]. — Willstätter und Mallison, A. 408, 147 [1914/15]. — Willstätter und Everest, A. 401, 189 [1913].

gebnis, daß aus den Farbstoffen der Rose, Kornblume, Preiselbeere, Pelargonie, Weintraube, Kirsche, Heidelbeere und vieler anderer Pflanzen nach Abtrennung der glykosidartig gebundenen Zuckergruppe eine Klasse von verhältnismäßig einfachen Oxoniumfarbstoffen — die Anthocyanidine — entsteht.

Willstätter faßt die Oxoniumsalze der Anthocyanidine als Oxy- und Methoxyl-Derivate von Phenopyryliumsalzen auf, welche Phenylgruppen als Substituenten enthalten. Die einfachsten isolierten Repräsentanten, das Cyanidin und Delphinidin, stehen also den bekannten, oben aufgezählten Phenopyrylium-Farbstoffen bereits sehr nahe. Die Pikrate, welche es Decker und v. Fellenberg ermöglichten, die wahre Zusammensetzung der Bülowschen Farbstoffe zu ermitteln, dienten auch hier zur Abscheidung zahlreicher Farbstoffe, die sich bis dahin der Reindarstellung entzogen.

Aus dem Vergleich der Formel des Gallaceteins mit der des Cyanidins geht hervor, daß jene von Nencki vor 40 Jahren dargestellte Verbindung mit dem Methyläther des Cyanidins isomer ist. Wir erinnern auch an die, für die Geschichte der Phenopyryliumsalze interessante Tatsache, daß bereits damals Nencki und Sieber die normalen Chloride und Sulfate des Resaceteins kristallinisch und rein zur Analyse bringen konnten.

Das rote, freie Resacetein<sup>1)</sup> von Nencki und Sieber ist übrigens der erste Repräsentant der freien Farbstoffe, die gegenüber den von Willstätter isolierten farblosen Carbinolbasen um ein Wassermolekül, das erst bei höherer Temperatur weggeht, ärmer sind und noch verhältnismäßig wenig studiert worden sind.

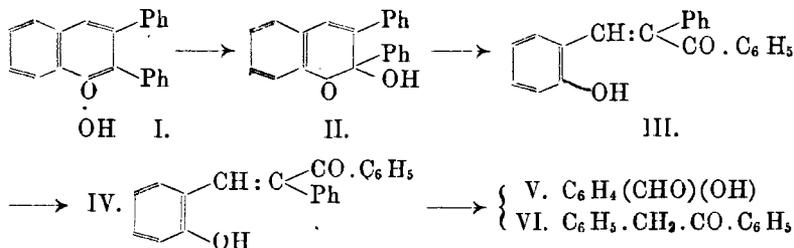
Das erhöhte Interesse, welches die Phenopyrylium-Farbstoffe beanspruchen, nachdem nun ihre weite Verbreitung im Pflanzenreiche bekannt geworden ist, ließ ein eingehendes Studium der Pyranole zuerst an nicht hydroxylierten Beispielen wünschenswert erscheinen. Die Ringöffnung, die Decker und Felser bereits an einigen Beispielen beobachtet hatten, sollte näher untersucht werden. Daran anschließend sind dann Oxy-phenopyryliumhydroxyde untersucht worden, die ebenfalls Ringöffnung zeigten; dann wurden einige Beobachtungen über die freien Farbstoffe zusammengestellt, die über die Ursache ihrer Farbigeit Aufschluß geben sollten.

Ein geeignetes Material für den ersten Teil der Arbeit war das aus Desoxy-benzoin und Salicylaldehyd entstehende 2.3-Diphenyl-phenopyryliumsalz, das der eine von uns schon früher mit v. Fellenberg gewonnen hatte, und das wir 1913<sup>2)</sup> zum Ausgangs-

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 23, 542 [1881].

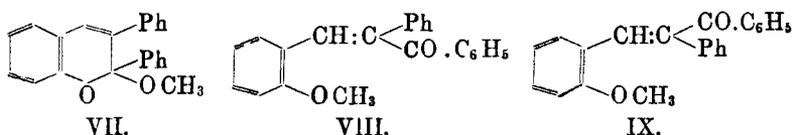
<sup>2)</sup> Der experimentelle Teil der Arbeit war 1914 abgeschlossen, konnte aber infolge der Zeitumstände bis heute nicht publiziert werden.

punkt folgender Untersuchungen machten: Das aus dem gelben Oxoniumhydroxyd (I.) entstehende farblose Pyranol (II.) öffnet sich unter dem Einfluß kalter Natronlauge zu dem roten Salz eines Chalkons, des *cis*- $\alpha$ -Phenyl-*o*-cumarphenons (III.). Beim Erwärmen dieses Salzes in Lösung lagert es sich in die isomere beständige *trans*-Form (IV.) um. Die weitere Einwirkung von Natronlauge zerlegt das Chalkon in Salicylaldehyd (V.) und Desoxy-benzoin (VI.):



Interessant ist es, daß sämtliche Phasen mit Salzsäure das Phenopyryliumsalz zurückgeben und das Abbauschema von rechts nach links als Synthese gelesen werden kann.

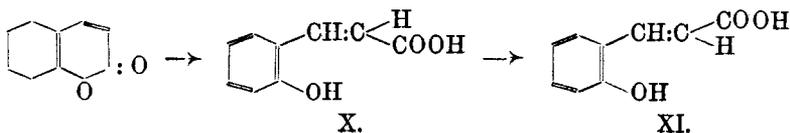
Das Phenopyranol (II.) gibt ein Methylalkoholat (VII.). Aus dem *o*-Cumarphenon (IV.) könnten die beiden stereoisomeren Methyläther (VIII. und IX.) dargestellt werden:



Somit waren aus einem Ausgangsmaterial nebeneinander die drei isomeren Methyläther (VII., VIII. und IX.) gewonnen. Alle drei geben mit Salzsäure das gelbe Oxoniumsalz zurück. Alle Phasen der Ringöffnung konnten also durch wohlcharakterisierte, krystallisierte Verbindungen verfolgt werden.

Stereoisomerie der *o*-Cumarsäure und der *o*-Cumarketone.

Der Vorgang der Ringöffnung des Phenopyranols (IV.) und die Stereoisomerie der Cumarketone und ihrer Äther entspricht durchaus dem bekannten Verhalten des Cumarins in alkalischer Lösung. Die dabei entstehenden Säuren, Cumarinsäure (X.) und *o*-Cumarsäure (XI.), sind ebenfalls untereinander stereoisomer:



Die gelbe Lösung des Cumarins in Alkalien enthält die Cumarinsäure, die, in Freiheit gesetzt, sich wieder zu Cumarin zusammenschließt. Beim Erwärmen der alkalischen Lösung entsteht das Salz der beständigen *trans*-Form der *o*-Cumarsäure. Es wiederholen sich also diese Erscheinungen bei den Phenopyranolen, da sich auch das *cis*-Chalkon (III.) beim Freiwerden sofort wieder zum Carbinol (II.) zusammenschließt. Es ist dies auch verständlich, denn die zwei isomeren Oxy-chalkone sind ja die Phenylketone der beiden Cumarensäuren. Wir nennen sie daher auch: Cumarinphenon (*cis*-Form, III.) und *o*-Cumarphenon (*trans*-Form, IV.).

Die Einwendungen, die gegen die Auffassung der *o*-Cumarinsäure und der Cumarinsäure als Stereoisomere 1889 von Anschütz zusammengestellt sind<sup>1)</sup>, erscheinen heute überhaupt nicht mehr stichhaltig. Miller und Kinkelin<sup>2)</sup> hatten die leichte Verseifbarkeit des Monomethyläthers der Nitro-cumarinsäure mit den Eigenschaften eines Phenoläthers nicht für vereinbar gehalten und geschrieben daher den Äthern der Cumarinsäure eine geschlossene Formel zu. Wir wissen aber, daß die Verseifungen intramolekular wesentlich anders verlaufen als in dimolekularer Reaktion. Insbesondere hätte eine Verseifung hier, wo zugleich Ringschluß erfolgt, nichts Auffallendes; vergl. z. B. die Bildung von Phenol-betainen aus Papaverin<sup>3)</sup> unter Verseifung der Methylgruppe eines Phenol-Methoxyls in alkalischer Lösung.

Borsche<sup>4)</sup> hat auf Grund der Kupplung des Cumarins in alkalischer Lösung mit Diazolösungen die Gegenwart der Phenol-Gruppe in der Cumarinsäure festgestellt und damit deren Stereoisomerie mit der *o*-Cumarsäure nachgewiesen. Wir mußten aber auf diese Frage zurückkommen, da in V. v. Richters Chemie der Kohlenstoffverbindungen, 10. Aufl., Bd. II, S. 361, die Natur dieser Isomeren wiederum als noch unentschieden hingestellt wird.

Die hier behandelten, durchaus analog verlaufenden Reaktionen bei den den stereoisomeren Säuren zugehörigen Phenylketonen können überhaupt nicht in der Auffassung von Miller und Kinkelin formuliert werden, da danach das Methylalkoholat (VIII.) vom Schmp. 75° und der Methyläther des isomeren *cis*-Cumarinphenons vom Schmp. 112° identisch sein müßten. Zum Überfluß wäre die Ableitung des Natriumsalzes der Cumarinsäure von einer geschlossenen Formel ganz unverständlich, da die analog gebauten *N*-Alkyl-chinolone in Alkali unlöslich sind, während sie nach dieser Auffassung ein dem Cumarin-natrium analoges Salz bilden müßten. Die gelben Lösungen

<sup>1)</sup> A. 254, 181 [1889].

<sup>2)</sup> B. 22, 1708 [1889].

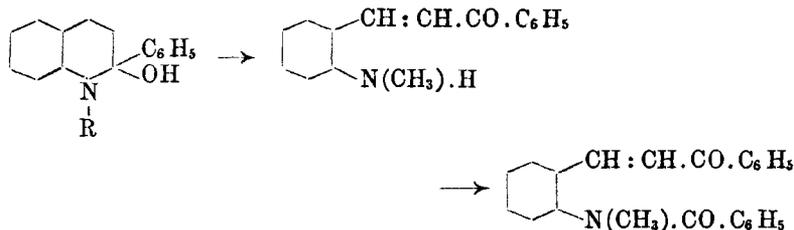
<sup>3)</sup> A. 358, 287 [1907].

<sup>4)</sup> B. 37, 346 [1904].

des Cumarins in Alkalien und Pottasche enthalten also die Salze der *cis*-Cumarinsäure. Es ist daher kein Grund mehr vorhanden, an der oben angegebenen Konstitution der aus Cumarin entstehenden Säuren und Salze zu zweifeln.

#### Analogien in der Chinolinium-Reihe in bezug auf Ringöffnung.

Die Phenolgruppe bedingt die Alkali-Löslichkeit der Oxy-chalkone. Sie sind infolgedessen leicht von den isomeren Pyranolen zu trennen, und der Gang der Ringöffnung kann an den Farbveränderungen der Lösung mit dem Auge verfolgt werden. In der Chinolinium-Reihe sind die Chinolanole, die primären, in zahlreichen Fällen isolierten Isomerisationsprodukte der Ammoniumhydroxyde, von den im Falle der eventuellen Ringöffnung zu erwartenden *N*-alkylierten *o*-Amino-zimtaldehyden, bezw. -ketonen, nicht so einfach zu trennen. Indessen muß nach obigen Resultaten in der Pyranol-Reihe ihre *trans*-Form beständig sein, und, falls die Tendenz der Aminogruppe, mit der Aldehydgruppe zu reagieren, nicht zu dimolekularen Reaktionen führt, zu isolieren sein. Jedenfalls ist in der interessanten Methode von Gerngroß<sup>1)</sup> ein Weg gegeben, durch Einwirkung von Benzoylchlorid in alkalischer Lösung auf quartäre Chinoliniumsalze die Benzoylderivate der offenen Form zu fassen, z. B. für das Jodmethylat des  $\alpha$ -Phenyl-chinolins:



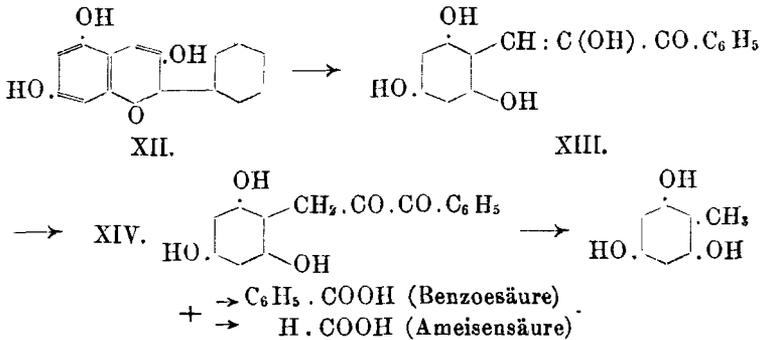
#### Die Hydrolyse der Anthocyanidine.

In der glatten Hydrolyse der Pyranole in alkalischer Lösung ist eine Methode gegeben zum stufenweisen Abbau der natürlichen Farbstoffe unbekannter Konstitution und der Entscheidung, ob sich die Phenylgruppe in  $\alpha$ - oder  $\gamma$  Stellung befindet. Für die  $\alpha$ -Stellung spricht übrigens der Umstand, daß die Phenopyranole mit unbesetzter  $\alpha$ -Stellung recht unbeständig sind und selbst in Salzform Oxydation zu Cumarinen erleiden. Auch Willstätter gibt letzterer Formel den Vorzug.

<sup>1)</sup> B. 46, 1915 [1913].

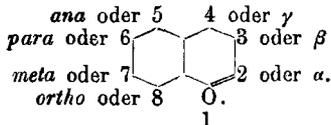
Die farblosen Carbinolbasen, die aus den Anthocyanidinen isoliert wurden, sind offenbar das noch geschlossene Produkt der Isomerisation, da die offene Form als Chalkon stark farbig sein müßte. Sie wären also wahre Pyranole und Anthocyanidanole zu nennen. Verschiedene Angaben desselben Forschers über die stufenweise Veränderung der Farbe bei der alkalischen Hydrolyse lassen vermuten, daß auch von den Anthocyanidanolen sich weitere Stufen der Ringöffnung und des Abbaues isolieren lassen werden unter Verwendung der hier beschriebenen Methode.

Nach dem Schema, das wir bei unseren einfachen Phenol-pyranolen beobachteten, sollten Derivate eines *a,m*-Dioxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -phenopyranols (XII.)<sup>1)</sup>, der Muttersubstanz der Anthocyanidancle, zuerst durch Ringöffnung ein Vinylalkohol-Derivat (XIII.) geben, das sich wahrscheinlich sofort in ein Diketon von der Formel (XIV.) umlagern wird. Dieses nun läßt als Produkt der Keton-Spaltung in letzter Linie, einerseits ein Benzoesäure-Derivat, das tatsächlich in vielen Fällen beobachtet worden ist, und andererseits ein Derivat des Methyl-phloroglucins erwarten:



Dieses stimmt mit den bekannten Tatsachen nicht vollkommen überein, da Methyl-phloroglucin nicht beobachtet worden ist. Es muß weiteren Untersuchungen überlassen werden, festzustellen, ob etwa den Anthocyanidanolen eine abweichende Formel zuzuschreiben ist, oder ob im Falle von  $\beta$ -Oxyderivaten der Abbau in anderer Weise verläuft oder schließlich, ob nicht doch, bei dem Abbau unter weniger

<sup>1)</sup> Das Bezeichnungsschema des Phenopyryliums ist dem des Chinolins gleichzusetzen:



energischen Bedingungen, die wir im Vergleich mit den von Willstätter angegebenen Temperaturen und Konzentrationen der Natronlauge einhielten, Methyl-phloroglucin zu beobachten wäre.

### Beschreibung der Versuche.

#### 2.3-Diphenyl-phenopyryliumchlorid.

4 g Desoxy-benzoin und 2.48 g Salicylaldehyd geben, nach Decker und v. Fellenberg<sup>1)</sup> in saurer Lösung kondensiert, aus dem in Salzsäure löslichen Teile 7.0 g, also 69.1 % der Theorie an früher beschriebenen Diphenyl-phenopyrylium-Eisenchlorid-Doppelsalz vom Schmp. 123—124°. Die Ausbeute<sup>2)</sup> steigt auf 88.5 % der ber. Menge, wenn nach der Sättigung mit Salzsäure etwa 10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt wird.

Um das *o*-Cumarphenon zu isolieren, unterbricht man das Erwärmen, sobald das Maximum der Färbung erreicht ist (bei Verarbeitung größerer Mengen kann unter Zusatz von Alkohol, der die Reaktion sehr beschleunigt, in konzentrierteren Lösungen gearbeitet werden) und fällt mit Kohlensäure oder Essigsäure das Keton als voluminösen, hell gelbgrün gefärbten, krystallinischen Niederschlag aus. Die Ausbeute ist so gut wie quantitativ. Der Körper schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 154—156° und besteht die Mischprobe mit einem durch Kondensation von Salicylaldehyd und Acetophenon in alkalischer Lösung<sup>3)</sup> dargestellten Präparat.

Zur Analyse wurde eine aus Alkohol umkrystallisierte Probe im Vakuum bis zu konstantem Gewicht getrocknet.

0.1411 g Subst.: 0.4164 g CO<sub>2</sub>, 0.0691 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.28, H 5.39.

Gef. » 80.48, » 5.47.

Das auf dem andern Wege gewonnene Präparat läßt sich durch Kochen in alkalischer Lösung in derselben Weise in Salicylaldehyd und Acetophenon zerlegen.

Aus dem in Salzsäure unlöslichen, dunkelroten Kondensationsrückstand ließ sich mittels Benzols ein leichtlöslicher Kohlenwasserstoff isolieren vom Schmp. 121—122°, der sich als Stilben erwies.

<sup>1)</sup> A. 364, 34 [1908].

<sup>2)</sup> Angesichts der Einfachheit dieses Verfahrens bleiben die wiederholten Äußerungen von Gomberg und Cone, A. 370, 197, 200 [1909], daß es äußerst schwierig sei, nicht-hydroxylierte Phenopyranole zu bekommen, unverständlich. Insbesondere, da diese Autoren a. a. O. selbst angeben, nach Decker und v. Fellenbergs Verfahren 70 % Ausbeute des Eisensalzes vom  $\alpha$ -Phenyl-phenopyrylium erhalten zu haben.

<sup>3)</sup> B. 29, 233 [1896].

Die in Benzol nicht löslichen Anteile des Kondensationsrückstandes bestehen aus einem anscheinend hochmolekularen Farbstoff-Oxoniumchlorid; sie lösen sich leicht in Alkohol mit dunkelroter Farbe. Beim Fällen dieser alkoholischen Lösung mit Wasser oder Sodalösung tritt Farbenumschlag ein unter Abscheidung eines fleischfarbigen Körpers; fällt man jedoch mit 5-proz. Salzsäure, so scheidet sich wiederum das in Salzsäure völlig unlösliche rote Oxoniumchlorid aus, welches 4.89 % Chlor enthält<sup>1)</sup>.

### 2.3-Diphenyl-phenopyranol-(2) (II).

Tropft man eine Lösung von 3 g. des Ferrichlorid-Doppelsalzes in 25 ccm Eisessig nach und nach in die 60—70-fache Menge Wasser<sup>2)</sup>, so scheidet sich die Carbinolbase des Diphenyl-phenopyryliums zuerst in amorphen Flocken, die bald krystallinisch werden, in reiner Form ab. Die Ausbeute betrug 1.8 g vom Schmp. 119—120°, also 93 % der Theorie. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man derbe, kaum merklich gelb gefärbte Tafeln vom Schmp. 123—124°, die zur Analyse im Vakuum über Kaliumhydroxyd getrocknet wurden.

0.1485 g Sbst.: 0.4565 g CO<sub>2</sub>, 0.0719 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 83.97, H 5.37.

Gef. » 83.84, » 5.41.

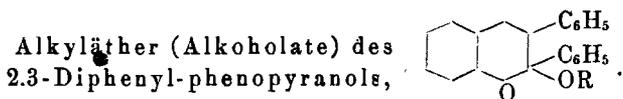
Das Carbinol ist leicht löslich in Benzol, Äther und Aceton, schwer in Ligroin; 5-proz. Salzsäure bewirkt in der Kälte nur geringe Lösung, während konz. Salzsäure sofort die gelbe Lösung des Oxoniumchlorids gibt. Ebenso wirkt 5-proz. Schwefelsäure auf das Carbinol in der Kälte kaum merklich ein, während die konz. Säure es sofort mit gelber Farbe und starker gelbgrüner Fluorescenz löst. Das Diphenyl-phenopyranol ist recht luftbeständig; ein 6 Jahre altes, lose zugekorktes Präparat ist völlig unverändert geblieben.

In Alkalien ist das krystallinische Carbinol bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie unlöslich; die Krystalle zeigen, unter dem Mikroskop mit 10-proz. Natronlauge zusammengebracht, keine Veränderung, während anhängende Teile des unten beschriebenen isomeren Ketons sich sofort mit Schuppen von roten Natriumsalz-Krystallen bedecken. Doch bleibt kalte Natronlauge bei längerer Einwirkung und sehr feiner Verteilung des Carbinols nicht ohne Einwirkung. Verreibt man letzteres im Achatmörser energisch mit 10-proz. Natronlauge, so nimmt diese nach etwa 5 Min. eine gelbe Färbung an, und es gehen Spuren des Körpers in Lösung. Immerhin ist die

<sup>1)</sup> Dies würde auf ein Kondensationsprodukt von 3 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Desoxy-benzoin deuten.

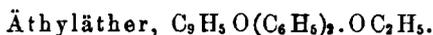
<sup>2)</sup> A. 364, 35 [1908].

Einwirkung bei Zimmertemperatur eine sehr langsame, falls nicht für äußerst feine Verteilung gesorgt wird. Beim Erhitzen dagegen läßt sich die Ringsprengung und Bildung des roten Natriumsalzes des isomeren Ketons (Phenyl-*o*-cumarphenons) leicht an der zunehmenden Färbung der Lösung verfolgen.



Mit Alkoholen erwärmt, bildet das Pyranol Carbinoläther, deren Darstellung in krystallinischer Form hier jedoch einige Geduld erfordert. Diese Alkoholate zeigen auch durchaus das erwartete Verhalten: Sie setzen sich beim Erwärmen mit einem Überschuß eines anderen Alkohols glatt um. Die Phenopyranole zeigen also jene merkwürdige Reaktion, welche der eine von uns zuerst bei den Cyclaminanolen<sup>1)</sup> der Chinolin-Reihe gefunden hat, und die sich seitdem ausnahmslos für alle Oxonium-Carbinolbasen als allgemein und typisch erwiesen hat. Selbstverständlich beruht diese Umsetzung, wie alle umkehrbaren Reaktionen, auf Massenwirkung und ist auch von vornherein so gedeutet worden<sup>2)</sup>. An eine Ringöffnung und nachfolgende Ringschließung bei diesem Verdrängungsprozeß ist ebenso wenig zu denken wie in anderen Fällen. Besonders augenfällig ist es aber hier, daß nur die geschlossene Form bei dieser Reaktion in Betracht kommt, weil Alkoholate der Phenopyranole selbst durch kochende, alkoholische Natronlauge nur schwer angegriffen werden, während die offene Form, das unten beschriebene Keton, vermittels seiner Phenolgruppe mit Alkali die charakteristischen, roten Natriumsalze bildet. Auch können die Alkoholate aus ihrer alkoholischen Lösung mittels 5-proz. Natronlauge als milchige Emulsion ausgefällt und 5 Min. gekocht werden, ohne daß das Auftreten von Farbe Ringöffnung anzeigt. Das Phenopyranol geht bei gleicher Behandlung unter Ringöffnung als Natriumsalz des Ketons in die sich rot färbende alkalische Lösung.

In 16-proz. Salzsäure lösen sich die krystallisierten Alkoholate erst beim Erwärmen zu gelben Lösungen der Oxoniumsalze, während rauchende Salzsäure die Salzbildung schon in der Kälte bewirkt.



Das Carbinol wird mit der 20-fachen Menge absol. Äthylalkohols  $\frac{1}{2}$  Sde. am Rückflußkühler gekocht. Nach Einengen auf die Hälfte des Volumens fällt das Alkoholat zunächst in Öltropfen aus, die nach

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 39, 310 [1889].    <sup>2)</sup> B. 33, 1715 [1900].

mehrtägigem Stehen völlig zu Krystalldrusen erstarren, deren Schmp. nach einmaligem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol bei 77—78° liegt. Die Verbindung löst sich leicht in Äther, Benzol und Aceton, mäßig in Ligroin und Petroläther.

Zur Äthoxyl-Bestimmung nach Zeisel wurde der Äther im Vakuum bis zu konstantem Gewicht getrocknet.

0.1598 g Sbst.: 0.1168 g AgJ.

$C_{23}H_{20}O_2$ . Ber.  $OC_2H_5$  13.71. Gef.  $OC_2H_5$  14.01.

Der entsprechende Methyläther,  $C_9H_5O(C_6H_5)_2.OCH_3$ , bildet sich beim kurzen Kochen des Carbinols mit Methylalkohol; er fällt beim Abkühlen flüssig aus und krystallisiert gleichfalls erst nach längerer Zeit. Nach einmaligem Umkrystallisieren liegt der Schmp. bei 75—76°. Die Mischprobe beider homologen Alkoholate schmilzt aber unscharf bei 58—64°.

*n*-Propyläther,  $C_9H_5O(C_6H_5)_2.O C_3H_7$ : Das Carbinol geht bei etwa 5 Min. langem Kochen mit *n*-Propylalkohol in den Äther über, der zunächst beim Erkalten ölig ausfällt, nach längerem Stehen aber völlig krystallinisch erstarrt. Aus *n*-Propylalkohol, in welchem es in der Wärme leicht löslich ist, umkrystallisiert, bildet er derbe Prismen vom Schmp. 70—71°.

Der *i*-Butyläther,  $C_9H_5O(C_6H_5)_2.O C_4H_9$ , bildet sich gleichfalls leicht beim Aufkochen des Carbinols mit *i*-Butylalkohol, fällt beim Erkalten ölig aus und wird erst nach mehrtägigem Stehen krystallinisch. Aus *i*-Butylalkohol, in dem es leicht löslich ist, krystallisiert das Alkoholat beim Animpfen in etwas rötlich angefärbten Prismen vom Schmp. 68—69°, die zur Analyse im Vakuum bis zu konstantem Gewicht getrocknet wurden.

0.1501 g Sbst.: 0.4630 g  $CO_2$ , 0.0921 g  $H_2O$ .

$C_{25}H_{24}O_2$ . Ber. C 84.23, H 6.79.

Gef. » 84.13, » 6.86.

Die Mischprobe der beiden letztgenannten Alkoholate schmilzt unscharf bei 55—61°.

Überführung des Äthyläthers in den *i*-Butyläther.

Hierzu wurde ersterer mit überschüssigem *i*-Butylalkohol etwa 5 Min. gekocht, der Alkohol von dem beim Erkalten ausfallenden Öl abgossen und letzteres nochmals mit *i*-Butylalkohol 5 Min. gekocht. Das beim Erkalten sich abscheidende ölige Reaktionsprodukt erstarrt beim Einimpfen mit dem oben beschriebenen *i*-Butyläther vom Schmp. 68—69° krystallinisch und zeigt, mit dem *i*-Butyläther gemischt, keine Erniedrigung des Schmelzpunkts.

Das Carbinol und die Äther müssen übrigens wegen der durch den heterocyclischen Ring bedingten geometrischen Isomerie auch in

zwei Formen existieren, von denen jede wegen der absoluten Asymmetrie des Kohlenstoffatoms 2 in zwei optischen Antipoden auftreten sollte.



( $\alpha$ -Salicylal-desoxybenzoin, 2-Oxy-8-phenyl-chalkon)<sup>1)</sup>.

Übergießt man 1 g des krystallinischen Carbinols mit 25 ccm 1-proz. Natronlauge, so sieht man auch nach 10 Min. langem Schütteln keine Veränderung; erwärmt man auf dem Wasserbade, so beginnt nach einigen Minuten die charakteristische gelbrote Farbe des Natriumsalzes des Oxy-chalkons aufzutreten, um sich in dem Maße mehr und mehr zu vertiefen wie das Carbinol in Lösung geht.

Man verdünnt, wenn nach etwa 20 Min. das Maximum der Farbe gerade erreicht ist, mit etwa 10 ccm Wasser und filtriert heiß von wenig Ungelöstem ab. Das Filtrat erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von roten Nadeln des Krystallwasser haltenden Natriumsalzes des Ketons, welches abgesaugt und auf einem Tonteller getrocknet wird. Es hat sich die Ringöffnung II  $\rightarrow$  III unter dem Einflusse des Alkalis vollzogen; bei fortgesetztem Kochen geht die Farbe infolge der weiteren Hydrolyse des Chalkons zum hellgelb gefärbten Salicylaldehyd-Salz zurück.

Aus genügend konz. Lösungen, besonders unter Zusatz von Alkali, krystallisiert das rote Natriumsalz. Dieses ist, ebenso wie das in entsprechender Weise gewonnene Kaliumsalz, für das Keton infolge seiner Schwerlöslichkeit in selbst mäßig konz. Alkalilösungen und seines ausgezeichneten Krystallisationsvermögens wegen sehr charakteristisch. Das Natriumsalz krystallisiert aus Wasser, dem einige Tropfen Natronlauge zugesetzt sind, in dunkelroten, glänzenden Nadeln, welche bei etwa 150° infolge Abgabe ihres Krystallwassers sich heller färben und dann bei 194—196° schmelzen.

Das Salz enthält 3 Mol. Krystallwasser, dessen letzte Anteile erst im Vakuum über Phosphorpentoxyd abgegeben werden.

0.2522 g Salz: 0.0359 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Na + 3H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 14.36. Gef. H<sub>2</sub>O 14.24.

Das Salz wird in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Natronlauge (um die Hydrolyse des Phenolats zurückzudrängen) gelöst und durch Einleiten von Kohlensäure das krystallinische, schwach lachs-

<sup>1)</sup> Nach Kostanecki ist Chalkon gleich Benzalacetophenon. Die Farbigeit der Chalkone, ihrer Oxyderivate und deren Alkalisalze ist von Kostanecki festgestellt worden. Die Numerierung läuft nach dem Schema von Kostanecki umgekehrt wie der Uhrzeiger.

farbige freie Chalkon ausgefällt. Die Ausbeute an letzterem aus dem isomeren Pyranol betrug 80 % der Theorie. Um die anorganischen Beimengungen zu entfernen, wird der Körper in Benzol gelöst und filtriert. Nach Zusatz von Ligroin krystallisiert das Phenylcumarphenon in schwach lachsrot gefärbten Nadeln vom Schmp. 154—155° aus.

0.1238 g Subst. (über Paraffin bis zu konstantem Gewicht getr.): 0.3811 g CO<sub>2</sub>, 0.0602 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 83.97, H 5.37.

Gef. » 83.86, » 5.44.

Die Keton-Krystalle lösen sich in sehr verdünnter Natronlauge sofort in der Kälte völlig klar mit gelbroter Farbe. Beim Übergießen mit 5—10-proz. Natronlauge aber bedeckt sich sofort jeder Keton-Krystall mit einer Schicht von unlöslichen roten Krystallen des Natriumsalzes, wodurch die geringsten Mengen von Keton neben den Krystallen von Pyranol, die unverändert bleiben, unter dem Mikroskop erkannt werden können.

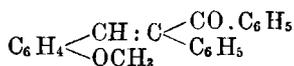
In den kohlenstoffhaltigen Lösungsmitteln ist der Körper leicht löslich; aus Alkohol läßt er sich bei vorsichtigem Krystallisieren ohne Veränderung umlösen.

Mit Salzsäure gibt er unter Ringschluß die gelben Lösungen des 2.3-Diphenyl-phenopyryliumchlorids, aus denen das oben beschriebene Eisensalz gefällt und identifiziert wurde, und unterscheidet sich in dieser Hinsicht nicht merklich vom Pyranol. Da also sowohl Keto-(Chalkon) als auch Enol-Verbindung (Phenopyranol) beim Lösen in Säuren die gelben Oxoniumsalze, beim Lösen in Alkalien in der Wärme aber die roten Alkalisalze der Ketoverbindung geben, die Oxoniumsalze andererseits bei etwas energischer Behandlung mit Alkalien sich teilweise zu Ketonen öffnen, so konnte man in Fällen, wo die Isomeren nicht krystallinisch zu isolieren sind, die weniger beständige Enolform leicht übersehen. Man hätte dann den Eindruck, es gäbe nur eine Form, die »tautomer« reagiere. Wie dieser Fall zeigt, sind beide Formen ganz verschiedene Verbindungen, die nur in bestimmter Beziehung zueinander stehen und unter gewissen Bedingungen ineinander übergeführt werden können. Es liegt also kein Grund mehr vor, in analogen Fällen, also z. B. in der Chinolin-Reihe anzunehmen, daß den beiden Formeln nur eine Verbindung entspreche.

Das Enol und die Ketoverbindung unterscheiden sich scharf durch ihre Löslichkeit in Natriumcarbonat, wie es auch ihre Formel verständlich macht. Der Parallelversuch läßt sich am besten so anstellen, daß man die benzolischen Lösungen der Isomeren mit 5-proz. Natriumcarbonat-Lösung schüttelt. Das Enol bleibt in der Benzolschicht und die alkalische Lösung ist farblos;

das Chalkon geht dagegen in Form des Natriumsalzes in die wäßrige Schicht, die sich gelbrot färbt. Oder man löst die Verbindungen in einer gerade ausreichenden Menge Alkohol oder Aceton und erzeugt durch Fällen mit der 20-fachen Menge Wasser milchige Emulsionen bezw. Fällungen und gibt nun die Sodalösung zu. Die Enollösung bleibt als farblose, milchige, undurchsichtige Emulsion bestehen, während die Ketolösung sofort vollkommen klar wird und die gelbe Lösung des Natriumsalzes gibt. So kann man die unverdünnte alkoholische oder acetonische Enollösung mit verdünnter Sodalösung fällen, nicht aber die entsprechende Lösung des Ketons. Auch tritt keine Gelbfärbung innerhalb 3 Min. auf, wenn man die benzolische Lösung des Enols mit verd. Natronlauge schüttelt, während das isomere Keton dabei sofort vollständig in Form des roten Natriumsalzes in die Natronlauge geht.

Methyläther des *trans*-Phenyl-  
o-cumarphenons,



(*trans*-2-Methoxy-8-phenyl-chalkon).

Der mit dem oben beschriebenen Methyläther (Methylalkoholat) des 2,3-Diphenyl-phenopyranols isomere Äther des Chalkons kann auf folgende Weise dargestellt werden: Man erwärmt 1 Tl. Diphenylphenopyranol mit 40 Tln. 1-proz. Natronlauge  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade, bis der allergrößte Teil in die gelbe Lösung gegangen ist und die Farbe sich nicht mehr vertieft, verdünnt mit etwa dem gleichen Volumen Wasser, läßt erkalten, fügt zu der klaren, dunkelroten Lösung so viel konz. Natronlauge, daß das Natriumsalz des Ketons gerade noch in Lösung bleibt und entfernt durch Filtrieren und Ausschütteln mit Äther die Reste des Carbinols. Beim stundenlangen Schütteln der so gereinigten kalten Lösung mit Dimethylsulfat, das nach und nach in kleinen Portionen zugefügt wird, geht die gelbrote Farbe der Lösung langsam zurück, und der entstehende Methyläther scheidet sich als gelbe, krystallinische Masse ab. Man nimmt in Chloroform, das den Äther in der Kälte sehr leicht löst, auf, verdampft das Lösungsmittel und krystallisiert aus 90-proz. Alkohol um. Der so gewonnene Methyläther bildet glänzende, schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmp.  $141^\circ$ , die zur Methoxybestimmung nach Zeisel im Vakuum bis zu konstantem Gewicht getrocknet wurden.

0.1268 g Sbst.: 0.0914 g AgJ.

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2$ . Ber.  $\text{OCH}_3$  9.86. Gef.  $\text{OCH}_3$  9.51.

Gegen Natronlauge ist der Äther auch in alkoholischer Lösung empfindlich. Man kann ihn daher auch auf bequemere Weise darstellen, indem man das Carbinol vom Schmp.  $123^\circ$  einige Min. mit alkoholischer Natronlauge er-

wärmt und die so gewonnene rote Lösung des Chalkons mit überschüssigem Dimethylsulfat energisch schüttelt. Nach etwa 5 Min. tritt Entfärbung ein, und der Äther scheidet sich, wenn man impft, krystallinisch ab. Konz. Salzsäure färbt ihn in der Kälte nicht, zum Unterschied vom isomeren Carbinoläther (Alkoholat), der unter diesen Umständen sofort das gelbe Oxoniumsalz gibt; dagegen tritt beim Kochen mit Salzsäure die gelbe Farbe des Diphenylphenopyryliumchlorids auf.

#### Isomerisation des Phenyl-*o*-cumarphenons zum Phenylphenopyranol.

Beim Erwärmen des freien Ketons mit neutralen Lösungsmitteln findet Ringschluß statt, und es entsteht nach und nach Pyranol:



Man löst das Keton, von dessen Reinheit man sich unmittelbar vor dem Versuch dadurch überzeugt hat, daß eine Probe von schwacher Natronlauge in der Kälte völlig klar aufgenommen wird, in der 20–30-fachen Menge Toluol und läßt  $\frac{1}{2}$  Stde. am Rückflußkühler sieden. Nach dem Erkalten fällt auf Zusatz von Ligroin zunächst unverändertes Keton aus. Die Mutterlauge hinterläßt beim Eindunsten eine krystallinische Masse, welche in Benzol aufgenommen und wiederholt mit schwacher Natronlauge zur Entfernung des Ketons ausgeschüttelt wird. Die nun beim Verdunsten des Benzols verbleibenden weißen Krystalle erwiesen sich als reines Diphenylphenopyranol vom Schmp. 123–124<sup>0</sup>). Die Mischprobe mit dem Keton vom Schmp. 154–155<sup>0</sup> schmilzt unscharf bei 108–113<sup>0</sup>. Dies Verhalten erschwert die Reindarstellung des Ketons. Beim unvorsichtigen Umkrystallisieren des letzteren aus Alkohol erhält man leicht niedrig und unscharf schmelzende Krystallisationen, die das in Natronlauge unlösliche und so leicht zu isolierende, oben beschriebene Äthylalkoholat enthalten, entstanden aus dem primär sich bildenden Carbinol.

Auch beim Erhitzen ohne Lösungsmittel bis zum Schmelzpunkt geht das Keton in das Pyranol über.

#### Hydrolyse des Phenyl-cumarphenons zu Salicylaldehyd und Desoxy-benzoin: IV $\rightarrow$ V + VI.

Kocht man eine rote alkoholische Lösung des Phenyl-cumarphenons<sup>2)</sup> in 5–10-proz. Natronlauge, so färbt sie sich allmählich

<sup>1)</sup> Es ist nicht unmöglich, daß intermediär die unten beschriebene *cis*-Form des Ketons auftritt, die sich dann zum Carbinol zusammenschließt.

<sup>2)</sup> Dasselbe Resultat erhält man, wenn ein Diphenylphenopyryliumsalz oder das Phenopyranol mit alkoholischer Natronlauge behandelt wird. Zuerst tritt eine Vertiefung der Farbe bis rot, entsprechend der Bildung des Keton-Natriumsalzes, dann ein allmählicher Rückgang der Farbe bis zum Gelb des Salicylaldehyd-Natriums auf.

heller, und nach Verlauf einer halben Stunde bleibt die Farbe bei einer bestimmten Stufe von Gelb konstant. Beim Destillieren mit Wasserdampf geht nun Desoxy-benzoin über, welches sich nach Schmp. (55°) und Analyse als völlig rein erwies.

0.1900 g Sbst.: 0.5949 g CO<sub>2</sub>, 0.1048 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 85.68, H 6.17.

Gef. » 85.81, » 6.16.

Säuert man, nachdem dieser Körper übergetrieben ist, an, so entfärbt sich die Flüssigkeit, und es geht bei fortgesetzter Destillation Salicylaldehyd über, der sich bereits an seinem ausgesprochenen Geruch erkennen läßt. Zum Überfluß wurde der Aldehyd aus dem Destillat mit Äther ausgeschüttelt und mittels der berechneten Menge Phenyl-hydrazin in das Phenyl-hydrason übergeführt, welches, aus 70-proz. Alkohol umkrystallisiert, hellgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 141—143° bildet<sup>1)</sup>. Ein aus reinem Salicylaldehyd dargestelltes Vergleichspräparat zeigte denselben Schmp., ebenso auch die Mischprobe.

Stereoisomeres *cis*-Phenyl-

cumarinphenon (*cis*-2-Oxy- $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH} : \text{C} \begin{array}{l} \text{< } \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{< } \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \\ \text{OH} \end{array}$ -8-phenyl-chalkon),

Die Theorie läßt die Existenz von zwei alloisomeren Formen der *o*-Cumarketone voraussehen, in unserem Falle:

I.  $\text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

*cis*-Form: Phenyl-cumarinphenon

II.  $\text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

*trans*-Form: Phenyl-*o*-cumarphenon.

Das oben beschriebene beständige, der *o*-Cumarsäure entsprechende Keton vom Schmp. 154° und sein Äther haben die *trans*-Formel II., mit der Phenol- und Ketogruppe in zum Ringschluß ungünstiger sterischer Konfiguration. Dagegen ist die der Cumarinsäure entsprechende *cis*-Form I. nur als Alkalisalz existenzfähig. Im freien Zustande aber schließt sie sofort Ring zum Pyranol. In alkalischer Lösung öffnet sich wiederum das Pyranol primär zum Alkalisalz der unbeständigen *cis*-Form I., das nun beim Erwärmen in das Salz der beständigen Form übergeht. Das Phenopyranol entspricht dem Cumarin.

In der Tat entspricht das Verhalten des Phenopyranols III. gegen Alkalien in der Kälte auch diesen Voraussetzungen. Wir erwähnten schon oben, daß beim längeren Verreiben der Carbinol-Krystalle mit

<sup>1)</sup> B. 46, 1013 [1913].

10 proz. Natronlauge merkliche Mengen in Lösung gehen. Man kommt jedoch besser zum Ziel, wenn man die unter dem Polarisationsmikroskop als aus amorphen mikroskopischen Teilchen bestehend erscheinenden Emulsionen des Carbinols, wie sie aus den Lösungen des entsprechenden Oxoniumchlorides in Salzsäure oder des Ferri-chlorides in Essigsäure oder Aceton bzw. den Lösungen des Carbinols in diesen Lösungsmitteln durch Eingießen in das 20-fache Volumen Wasser im ersten Moment gefällt werden, der Einwirkung von Natronlauge bei Zimmertemperatur aussetzt.

So wird z. B. eine derartige, durch Mischen der Lösung des Carbinols in Essigsäure mit dem 20-fachen Volumen Wasser hergestellte Emulsion, sofort nach der Entstehung mit verd. kalter Natronlauge energisch durchgeschüttelt, zum großen Teile von letzterer mit gelber Farbe aufgenommen. Die Alkali-Löslichkeit der Emulsion nimmt jedoch beim Stehen sehr schnell ab; schon  $\frac{3}{4}$  Std. nach der Bereitung wird durch minutenlanges Schütteln mit Natronlauge nur noch ein kleiner Teil angegriffen, während der ungelöste Rückstand nun deutlich krystallinisch geworden ist (Polarisationsmikroskop). Die alkalische Lösung sieht den Lösungen des *trans*-Phenyl-cumarphenons ähnlich, nur ist die Farbennuance ein reines Gelb ohne Stich ins Rötliche. Sehr konzentrierte Natronlauge fällt aber aus denselben nicht das charakteristische, krystallinische, rote Natriumsalz des *trans*-Ketons, sondern nur ein amorphes, gelbes, flockiges Salz. Kohlensäure gibt unter Entfärbung der Flüssigkeit einen amorphen Niederschlag, der äußerlich wie der bei gleicher Behandlung aus der isomeren *trans*-Chalkon-Natriumsalz-Lösung entstehende aussieht, sich aber anders verhält. Man erhält durch noch so vorsichtige Krystallisation aus demselben nicht das *trans*-Cumarphenon vom Schmp. 155°, sondern das Phenopyranol vom Schmp. 124°. Andererseits wird dieser Niederschlag im Gegensatz (s. o.) zur Fällung aus dem *trans*-Cumarphenon-Alkalisalz durch Natriumcarbonat-Lösung nicht aufgenommen. Es entsteht dabei nicht einmal eine gelbe Färbung.<sup>1)</sup> Man hat also den Eindruck, als löse sich das Phenopyranol in kalter Natronlauge zu einem Salz und würde durch Kohlensäure usw. unverändert wieder ausgefällt<sup>1)</sup>. Das Pyranol zeigt genau dieselben Erscheinungen wie das Cumarin, nur bewirkt bei letzterem bereits Pottasche-Lösung die Ringöffnung zu Cumarinsäure, was durch die Carboxylgruppe bedingt wird.

Kocht man die alkalische Lösung, so fällt nun Kohlensäure das Keton vom Schmp. 155°. Diese Erscheinung kann man auch verfolgen, wenn man 0.9 g Oxonium-Eisenchlorid-Doppelsalz, gelöst in 15 ccm Eisessig, bei Zimmertemperatur in 100 ccm 5-proz. Natronlauge unter Rühren und Eiskühlung eintropft. Das entstehende Carbinol geht dabei zum Teil sofort mit gelber

<sup>1)</sup> Daß hier aber nicht Lösungen des Carbinols etwa in Form eines Natriumsalzes vorliegen, geht aus der Methylierung hervor, die ja in diesem Falle den oben beschriebenen Methyläther des Carbinols vom Schmp. 75—76° ergeben müßte, während hier ein isomeres Körper vom Schmp. 111—112° entsteht, der Methyläther des Phenyl-cumarinphenons.

Farbe als Alkalisalz des Cumarinketons in Lösung. Leitet man nach Abfiltrieren des ungelösten Carbinols und Eisenoxydhydrates in das klare gelbe Filtrat Kohlensäure ein, so scheiden sich 0.5 g eines amorphen Körpers aus. Aus Eisessig vorsichtig umkrystallisiert, bildet der Körper hellgelbe Täfelchen vom Schmp. 123—124°, die sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe als mit dem 2.3-Diphenyl-phenopyranol identisch erwiesen und sich auch in kalter Natronlauge nicht mehr merklich lösen.

Erhitzt man die alkalische Lösung des Cumarinketons bis zum Sieden, so vertieft sich die Nuance der Farbe merklich nach rot, und die Lösung enthält nun nach dem Erkalten, wie aus dem durch Fällung mit festem Natriumhydroxyd entstehenden Natriumsalz, ferner aus dem Schmelzpunkt und den Eigenschaften der Kohlensäure-Fällung zu ersehen ist, das oben beschriebene beständige Keton vom Schmp. 154°, wie nicht anders zu erwarten war, denn auf diesem Wege hatten wir ja das Cumarketon dargestellt. Es hat hier also eine Isomerisation aus der Cumarin- in die Cumarform stattgefunden.

Diese Vorgänge sind entsprechend der Theorie so zu deuten, daß bei Öffnung des Ringes durch Alkalien zuerst das Natriumsalz der *cis*-Form des Ketons, des Cumarinketons III., entsteht. Beim Erwärmen geht es in das oben beschriebene stereoisomere Natriumsalz des beständigen *trans*-Ketons IV. vom Schmp. 154° über. Wird das Cumarinketon aus der Lösung seines Natriumsalzes freigemacht, so schließt es sofort Ring zum Carbinol. Genau ebenso gehen bekanntlich die alkalischen Lösungen des Cumarins, welche die Salze der in freiem Zustande nicht existenzfähigen Cumarinsäure enthalten, beim Erwärmen in die Salze der beständigen *trans*-Form, der *o*-Cumarinsäure, über.

Eine vollkommene Bestätigung dieser Auffassungen brachte die Methylierung der alkalischen Cumarphenon-Lösungen, indem wir hier den erwarteten isomeren *cis*-Äther isolieren konnten.

Methyläther des Phenyl-cumarinphenons (*cis*-2-Methoxy-8-phenyl-chalkon) (VIII).

Eine Lösung von 1 g 2.3-Diphenyl-phenopyranol in 5—6 ccm Eisessig wird in 150 ccm Wasser eingetroppt und zu der sich bildenden Emulsion so viel Natronlauge zugesetzt, daß die Lösung etwa 1% freies Alkali enthält. Die frisch gefällte Base geht unter diesen Bedingungen ziemlich vollständig mit gelber Farbe in Lösung. Man filtriert und fügt unter Schütteln auf der Maschine nach und nach Dimethylsulfat im Überschuß in kleinen Portionen zu. Der Methyläther scheidet sich in Form einer gelben halbflüssigen Masse ab, die sich leicht in Chloroform und Äther löst. Man nimmt das Rohprodukt in Äther auf, schüttelt wiederholt mit schwacher Natronlauge,

um nicht verätherte Substanz zu entfernen, filtriert die ätherische Lösung und läßt sie eindunsten. Der ölig zurückbleibende Methyläther erstarrt nach und nach völlig krystallinisch zu schwach gelb gefärbten, wohlausgebildeten Täfelchen von der Form eines unregelmäßigen Sechsecks, dessen Seitenkanten abgeflacht sind. Die Krystalle sind oft zu sternförmigen Gebilden verwachsen. Der Schmp. liegt bei 111—112°. Die Mischprobe mit dem oben beschriebenen stereoisomeren *trans*-Methyläther vom Schmp. 141° schmilzt unscharf bei 97—103°.

Im Laufe der Jahre verändert sich dieser Methyläther, indem die Krystalle undurchsichtig werden und zerfallen. Der isomere Alkohol bleibt unverändert.

Zur Methoxyl-Bestimmung nach Zeisel wurde der Körper im Vakuum bis zu konstantem Gewicht getrocknet.

0.1318 g Sbst.: 0.0940 g AgJ.

$C_{22}H_{18}O_2$ . Ber.  $OCH_3$  9.86. Gef.  $OCH_3$  9.42.

#### Versuch einer Synthese des Phenyl-*o*-cumarphenons.

Wir haben versucht, das Diphenyl-cumarketon durch alkalische Kondensation<sup>1)</sup> von Desoxy-benzoin und Salicylaldehyd darzustellen. Diese Methode, welche in anderen Fällen glatt zum Ziele führt, versagt hier aber, wahrscheinlich infolge der Trägheit des Desoxy-benzoins. Eine Mischung von 2 g Desoxy-benzoin, 1.25 g Salicylaldehyd, 8 ccm Alkohol und 1 g Natriumhydroxyd ist nach 24 Stdn. kaum verändert. Nach 2½-stündigem Kochen nimmt die Lösung eine gelbrote Färbung an, die nur auf Spuren des Ketons hinweisen könnte. Dagegen hat sich eine andere krystallinische Verbindung gebildet, die sich nach Neutralisation und Abdestillieren des Salicylaldehyds mit Wasserdampf isolieren läßt. Es ist ein sehr leicht in Alkohol, schwer in siedendem Wasser löslicher Körper von der Zusammensetzung  $[C_7H_6O_2]_n$ , der, aus Wasser umkrystallisiert, weiße Blättchen vom Schmp. 120—121° bildet, mit kalter 5-proz. Natronlauge sofort farblos in Lösung geht und durch Säuren unverändert wieder ausgefällt wird. In konz. Salzsäure löst sich der Körper nicht.

Die Zusammensetzung weist auf ein Polymerisationsprodukt des Salicylaldehyds hin.

0.1070 g Sbst.: 0.2700 g  $CO_2$ , 0.0485 g  $H_2O$ .

$[C_7H_6O_2]_n$ . Ber. C 68.83, H 4.95.

Gef. » 68.82, » 5.07.

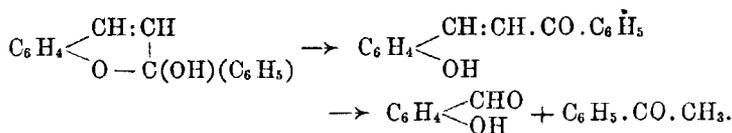
Diese Trägheit des Salicylaldehyds gegenüber Desoxy-benzoin ist insofern von Wichtigkeit, als danach vollkommen ausgeschlossen ist, daß das oben

<sup>1)</sup> B. 29, 233 [1896].

beschriebene Phenyl-cumarphenon seine Entstehung etwa nicht der normalen Öffnung des 2-Pyranolringes, sondern der alkalischen Kondensation jener beiden Körper verdanke, die primär als Bruchstücke der Hydrolyse eines aus dem Oxoniumsalz entstandenen 4-Pyranoles entstanden gedacht werden könnten<sup>1)</sup>.

Es war nun aber doch wünschenswert, auch einen Fall zu untersuchen, in welchem das aus dem Phenopyryliumsalz durch Ringöffnung gewonnene Keton auch mit synthetisch auf anderem Wege gewonnenen identifiziert werden konnte. Dieses ist bei 2-Phenyl-phenopyryliumsalzen<sup>2)</sup> durchzuführen.

Abbau des 2-Phenyl-phenopyranols über *o*-Cumarphenon zu Salicylaldehyd und Acetophenon:



Bei Darstellung des Ausgangsmaterials stellten wir fest, daß die direkte saure Kondensation von Salicylaldehyd mit Acetophenon nur schwer zu reinigendes 2-Phenyl-phenopyryliumchlorid-Eisendoppelsalz gibt, so daß dessen Bereitung über das zuerst durch alkalische Kondensation gewonnene *o*-Cumarphenon vorzuziehen ist.

Tropft man eine eisessigsäure Lösung des reinen Phenyl-phenopyrylium-Ferrichlorides vom Schmp. 128—130° in Wasser, so bildet sich eine Emulsion, die beim Stehen leicht eine grünliche Farbe annimmt. Nach 24 Stdn. hat sich der Niederschlag so weit zusammengeballt, daß er abfiltriert werden kann. Das 2-Phenyl-phenopyranol erhielten wir so als mehr oder weniger grünlich angefärbtes Pulver<sup>3)</sup>, das unter dem Polarisationsmikroskop vollkommen amorph erschien und bei 70—80° sinterte und zusammenfloß<sup>4)</sup>. Kohlenstoffhaltige Lösungsmittel lösen es leicht, Wasser nicht. Natriumcarbonat

<sup>1)</sup> Eine derartig komplizierte Erklärung müßte man aber nach einem von Gomberg und Cone gegen die Oxoniumformel der Phenopyryliumsalze erhobenen Einwände für das Verhalten des Chalkons heranziehen, wenn man den Phenopyryliumsalzen mit diesen Autoren eine Carboniumformel mit in Stellung 4 befindlichem sauren Rest geben wollte. Auch daraus folgt das Unzutreffende dieser Auffassung.

<sup>2)</sup> Decker und Felser, B. 41, 2999 [1908].

<sup>3)</sup> Dieses Material war infolgedessen zum Studium der Alkoholate und zur Darstellung des alloisomeren Ketons nicht geeignet.

<sup>4)</sup> Das früher (A. 356, 306 [1907]) dargestellte Präparat war mittels Ammoniaks gefällt, wird also möglicherweise Carbinolamin mit enthalten; vergl. Decker und Becker, B. 46, 969 [1913].

löst es im Gegensatz zum Cumarphenon bei 0° nicht. Mineralsäuren geben sofort in der Kälte die hellgelben Oxoniumsalz-Lösungen. Mit Salzsäure und Eisenchlorid entsteht reines Eisendoppelsalz. Macht man durch Fällen einer alkoholischen oder essigsäuren Lösung mit viel Wasser frisch dargestellte, farblose Emulsion des Phenopyranols schwach alkalisch, so kann man bei gewöhnlicher Temperatur am allmählichen Auftreten der gelben Farbe die fortschreitende Öffnung des Ringes beobachten. In der Lösung ist wahrscheinlich die *cis*-Form des Ketons enthalten. Erwärmt man jedoch auf dem Wasserbade, so ist das Maximum der Färbung in wenigen Minuten erreicht, und man kann mittels Natriumhydroxyds das krystallinische Natriumsalz aussalzen oder mit Kohlensäure das hellgelbrote *trans*-Cumarphenon ausfällen.

Erwärmt man aber weiter, so fängt die Farbe an, wieder heller zu werden, und es tritt ein intensiver Geruch nach Acetophenon auf; schließlich wird die Farbe konstant hellgelb und entspricht der Farbe des Salicylaldehyd-Natriumsalzes. Das Acetophenon wurde mit Wasserdampf übergetrieben, mittels Äthers ausgeschüttelt, getrocknet und nach Abdampfen des Äthers destilliert. Es sott bei 753 mm bei 201—202° (Th. i. D.). Nach völliger Entfernung des Acetophenons wurde angesäuert, der freiwerdende Salicylaldehyd mit Wasserdampf übergetrieben und durch das oben beschriebene Phenyl-hydrizon identifiziert.

In der sauren Lösung bleibt eine geringe Menge eines in großen Blättchen krystallisierenden, schmutziggrün gefärbten Körpers zurück, der nicht mit Wasserdampf flüchtig ist. Die Hydrolyse geht in sehr glatter Reaktion vor sich, und die quantitativ bestimmten Ausbeuten an Acetophenon und Salicylaldehyd bleiben, auf das Eisendoppelsalz berechnet, nur um wenige Prozente hinter den theoretischen zurück.