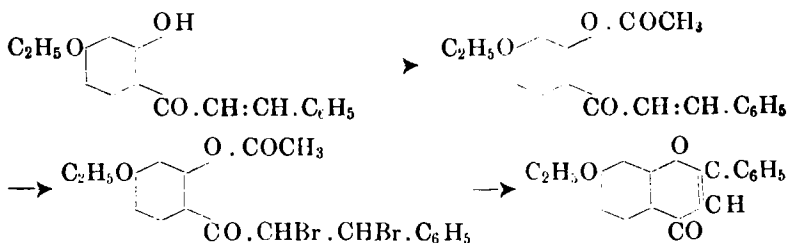


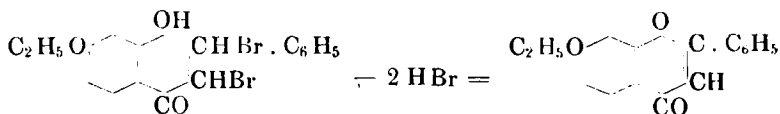
45. T. Emilewicz und St. v. Kostanecki: Ueber
das 3-Aethoxy-Piperonalcumaranon.

(Eingegangen am 2. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Vor Kurzem haben wir gezeigt ¹⁾, dass sich der Benzaldehyd mit dem Resacetophenonmonoäthyläther zu einem ungesättigten Keton paaren lässt, und dass der entstandene Benzalresacetophenonmonoäthyläther durch folgende Zwischenproducte in das 3-Aethoxyflavon übergeführt werden kann.



Gleichzeitig haben wir, im Hinblick darauf, dass die technisch wichtigsten Oxyflavone den Protocatechusäurerest enthalten, die Einwirkung des Piperonals auf den Resacetophenonmonoäthyläther untersucht. Wir erhielten, wie wir bereits mitgeteilt haben, den Piperonalresacetophenonmonoäthyläther, der sich ebenso wie der Benzalresacetophenonmonoäthyläther acetyliren und in ein Dibromid überführen liess. Dieses Dibromid zeigte aber bei der Behandlung mit alkoholischem Kali ein ganz anderes Verhalten als das analoge Benzaldehydproduct. Während das Benzalresacetophenonmonoäthylätherdibromid bei Berührung mit diesem Reagens nach folgender Gleichung:

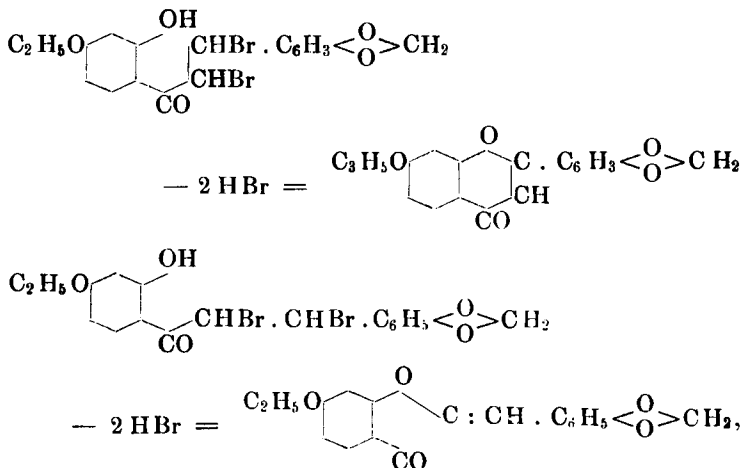


unter Bildung eines sechsgliedrigen sauerstoffhaltigen Ringes in das 3-Aethoxyflavon übergeht, liefert das Piperonalresacetophenonmonoäthylätherdibromid unter ganz analogen Bedingungen einen Körper, der zwar die Zusammensetzung des erwarteten Flavonderivates besitzt, indessen sich in seinen Reactionen völlig von allen bisher bekannten Aethern der Oxyflavone unterscheidet. Der Körper ist nämlich gelb gefärbt und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit eosinrother Farbe auf, besitzt also zwei Eigenschaften, die bei den Aethern der Oxyflavone nie beobachtet worden sind, wie Kesselskaul und der Eine von uns ²⁾ bereits vor 2 Jahren betont haben.

¹⁾ Diese Berichte 31, 695.

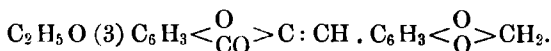
²⁾ Diese Berichte 29, 1886.

Da theoretisch die Bildung einer Verbindung von der Formel $C_{18}H_{14}O_5$ aus dem Piperonalresacetophenonmonoäthylätherdibromid nach zwei Richtungen verlaufen kann:



so liess sich sofort vermuthen, dass die von uns erhaltene Verbindung nach der zweiten Gleichung unter Schliessung eines fünfgliedrigen sauerstoffhaltigen Ringes entstanden sei und somit das 3-Aethoxypiperonalcumaranon vorstellt. Trotzdem haben wir es vorgezogen, uns über die Natur dieses Productes in unserer citirten Abhandlung nicht eher definitiv zu äussern, als bis wir noch weitere Belege für die Constitution desselben erbracht hätten.

3-Aethoxypiperonalcumaranon,



Zur Darstellung dieser sehr schön krystallisirenden Verbindung wird das Piperonalacetophenonmonoäthylätherdibromid in Alkohol gelöst und zu der Lösung die berechnete Menge 30-procentiger Kalilauge zugesetzt. Alsbald beginnt die Ausscheidung gelber Nadeln, deren Menge sehr rasch zunimmt. Dieselben werden abfiltrirt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so dünne, lange, zu Rosetten vereinigte, strohgelbe Nadeln, die bei 150° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit eosinrother Farbe lösen.

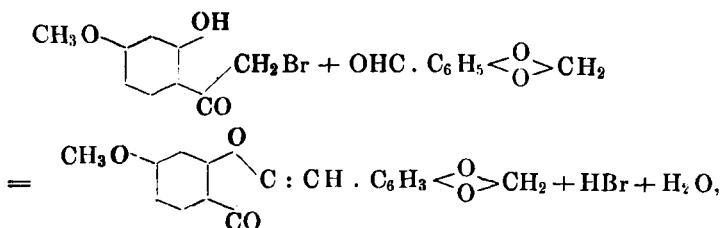
$C_{18}H_{14}O_5$. Ber. C 69.68, H 4.51.

Gef. » 69.44, » 4.60.

Ein Analogon des 3-Aethoxypiperonalcumaranons ist bereits bekannt. Es ist das von Friedländer und Brüll¹⁾ als Flavonderivat

¹⁾ Diese Berichte 30, 302.

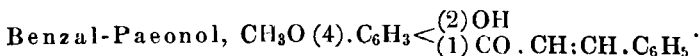
beschriebene 3-Methoxypiperonalcumaranon. Seine Constitution folgt aus seiner Bildung aus α -Bromacetopaeonol und Piperonal, welche Reactionen, wie aus der Arbeit von Kesselkaul und Kostanecki folgt, im Sinne der Gleichung:



verläuft. Ausserdem besitzt das von Friedländer und Brüll erhaltene Product alle Eigenschaften, welche die Oxybenzalcumaranone und die diesen nahe verwandten Farbstoffklassen¹⁾ charakterisiren. Ihm schliesst sich nun das 3-Aethoxypiperonalcumaranon in seinem Habitus und seinen Reactionen eng an. Beide Verbindungen sind gelb gefärbt, beide werden von concentrirter Schwefelsäure mit eosinrother Farbe aufgenommen. Um ihren Zusammenhang ausser jeden Zweifel zu stellen, haben wir das 3-Methoxypiperonalcumaranon analog dem Aethoxyderivat — aus Paeonol (Resacetophenonmonomethyläther) und Piperonal — dargestellt und den von Friedländer und Brüll beschriebenen Körper mit allen von ihnen angegebenen Eigenschaften erhalten.

Das Paeonol lässt sich unter passenden Bedingungen ebenso leicht wie der Resacetophenonmonoäthyläther mit den Aldehyden paaren. Das Benzaldehydderivat führt auch hier zu einem Flavonderivat, wie Hr. Am Rhyn festgestellt hat, während wir unter analogen Bedingungen aus dem Piperonalproducte das erwähnte Cumaranonderivat erhalten haben.

Wir lassen nun die mittels Paeonol erhaltenen Verbindungen folgen.



Die Bildung dieser Substanz erfolgt unter denselben Bedingungen und unter denselben Erscheinungen, wie wir sie bei der Darstellung des Benzal-Resacetophenonmonoäthyläthers beschrieben haben. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man lange, tief gelbe Nadeln, die bei 105° schmelzen und sich mit concentrirter Schwefelsäure roth färben, während ihre Lösung gelb gefärbt erscheint.

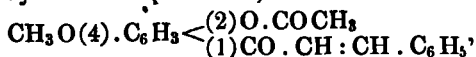
$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 75.59, H 5.51.

Gef. » 75.50, » 5.63.

¹⁾ Vergl. Klobski und Kostanecki, diese Berichte 81, 720.

In verdünnter Natronlauge ist das Benzalpaeonol nicht ganz unlöslich wie der Benzalresacetophenonmonoäthyläther. Namentlich beim schwachen Erwärmen geht es theilweise mit Orangefarbe in Lösung; beim Kochen mit Natronlauge tritt Benzaldehydgeruch auf. Setzt man zu der alkoholischen Lösung der freien Verbindung Natronlauge hinzu, so krystallisirt das schwer lösliche Natriumsalz in intensiv gelben Nadeln aus.

Das Acetyl-Benzalpaeonol,



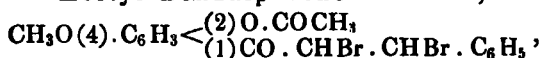
krystallisirt aus Alkohol in sehr schwach gelblichen, dicken Nadeln vom Schmp. 83–84°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 72.97, H 5.40.

Gef. » 73.00, » 5.56.

Es nimmt in Schwefelkohlenstofflösung zwei Atome Brom auf und liefert das

Acetyl-Benzalpaeonoldibromid,



welches aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirt. Schmp. 130.5–131.5°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Br}_2$. Ber. C 47.39, H 3.51, Br 35.05.

Gef. » 47.36, » 3.83, » 35.02.

3-Methoxyflavon, $\text{CH}_3\text{O}(3) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 < \begin{matrix} \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{CH} \end{matrix}$. Die alko-

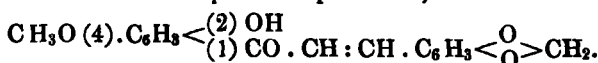
holische Lösung des obigen Dibromids färbt sich auf Zusatz von Kalilauge vorübergehend rothgelb, dann gelb und liefert, mit Wasser versetzt, einen flockigen Niederschlag, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse, bromfreie Nadeln vom Schmp. 110–111° ergibt.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 76.19, H 4.76.

Gef. » 75.93, » 4.99.

Sie lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit der für das 3-Oxyflavon und das 3-Aethoxyflavon so charakteristischen blauen Fluorescenz. Es kann sonach keinem Zweifel unterliegen, dass sie das 3-Methoxyflavon vorstellen.

Piperonalpaeonol,



Die Darstellung dieser Verbindung geschah genau nach der Vorschrift, die wir für die Gewinnung des Benzalresacetophenonmonoäthyläthers angegeben haben. Das Piperonalpaeonol krystallisirt aus

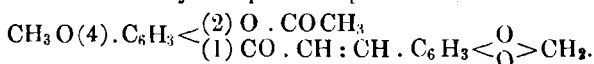
viel Alkohol in prachtvollen, langen, gelben Nadeln, die bei 148.5° schmelzen und sich beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure roth färben, während ihre Lösung gelbroth ist:

$C_{17}H_{14}O_5$. Ber. C 68.45, H 4.70.

Gef. 68.61, » 4.45.

Das Piperonalpaeonol ist in Natronlauge unlöslich. Sein Natriumsalz lässt sich jedoch erhalten, wenn man zu seiner alkoholischen Lösung verdünnte Natronlauge zusetzt. Es fällt dann das charakteristische, intensiv gelb gefärbte, unlösliche Natriumsalz aus.

Acetyl-Piperonalpaeonol,

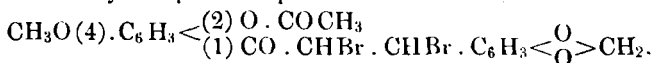


Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol), Schmp. $158-159^{\circ}$.

$C_{19}H_{16}O_6$. Ber. C 67.06, H 4.70.

Gef. » 66.91, 4.64.

Das Acetyl-Piperonalpaeonoldibromid.

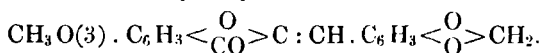


wurde durch Zusatz von 1 Mol.-Gew. Brom zu dem in Chloroform gelösten Acetyl-Piperonalpaeonol dargestellt. Es bildet, aus einem Gemisch von Chloroform und Aether umkrystallisirt, weisse Nadelchen, die bei $137-138^{\circ}$ schmelzen.

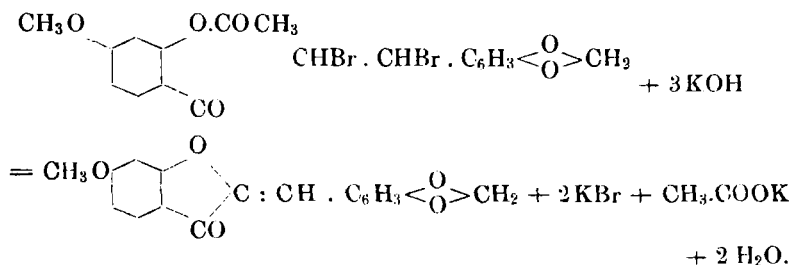
$C_{19}H_{16}O_6Br_2$. Ber. C 45.61, H 3.21, Br 31.94.

Gef. » 46.11, 3.58, 31.62.

3-Methoxy-Piperonalcumaranon,



Das oben beschriebene Dibromid setzt sich bei der Behandlung mit alkoholischem Kali entsprechend folgender Gleichung um:



Das hierbei entstehende 3-Methoxypiperonalcumaranon ist ziemlich schwer löslich in Alkohol und krystallisirt in schönen, rosettenförmig gruppirten, gelben Nadeln.

$C_{17}H_{12}O_5$. Ber. C 68.91, H 4.05.

Gef. » 68.69, » 4.28.

Es schmilzt bei 176° (Friedländer und Brüll fanden 175°) und löst sich in concentrirter Schwefelsäure, wie die Genannten gefunden haben, mit eosinrother Farbe auf.

Wenn auch die beschriebenen Thatsachen zur Genüge dafür sprechen, dass die von uns als 3-Aethoxypiperonalcumaranon beschriebene Verbindung in der That ein Oxindogenid ist, so möchten wir doch noch eine Reaction anführen, welche deutlich zeigt, dass sie nicht das isomere Flavonderivat sein kann. Wie wir nämlich am 3-Aethoxyflavon, Flavon und Naphtoflavon festgestellt haben, zerfallen die Flavone beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Natriumalkoholat sehr leicht, indem ein Oxyketon und eine aromatische Säure entstehen. Diese Spaltung erfolgt ausserordentlich glatt, ohne jede Harzbildung, sodass in den erwähnten Fällen die gebildeten Spaltungsproducte sich quantitativ gewinnen liessen. Wenn der von uns dargestellte Körper ein Flavonderivat wäre, so müsste er demnach beim Kochen mit Natriumalkoholat Paeonol und Piperonylsäure liefern. Kocht man das 3-Aethoxypiperonalcumaranon mit einer concentrirten Lösung von Natriumäthylat unter genau denselben Bedingungen, wie wir sie bei der Spaltung des 3-Aethoxyflavons eingehalten haben, so färbt sich die Lösung zuerst grün, dann braun und beim Eingiessen in Wasser erhält man ein alkalienlösliches Harz neben geringen Mengen alkalilöslicher Producte. Von einer glatten Spaltung kann also bei dieser Verbindung gar keine Rede sein. Der Versuch erinnerte uns übrigens an das Verhalten des von Kesselkaul und Kostanecki beschriebenen 3,4-Diäthoxybenzalcumaranons (Benzalanhydroglykogalloldiäthyläthers), welches wir seinerzeit durch verschiedene alkalische Mittel glatt zu spalten versuchten, und das beim Kochen mit Natriumalkoholat als Hauptproduct ebenfalls nur ein alkalienlösliches Harz lieferte.

Zu den von uns angegebenen mannigfachen Unterschieden in den Reactionen der Aether der Oxybenzalcumaranone und derjenigen der Oxyflavone kommt somit noch ein neuer hinzu: die beiden Körperklassen zeigen ein durchaus verschiedenes Verhalten beim Kochen mit Natriumalkoholat.

Bern, Universitätslaboratorium.
