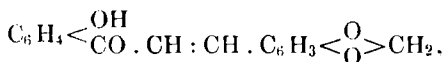


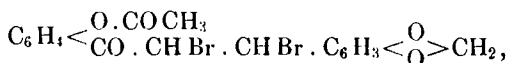
46. W. Feuerstein und St. v. Kostanecki: Ueber das  
Piperonalcumaranon.

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

Im Anschluss an unsere Mittheilung über das Flavon und die vorstehende Untersuchung von Emilewicz und Kostanecki haben wir das Piperonal mit dem *o*-Oxyacetophenon zu dem 2'-Oxy-Piperonalacetophenon,

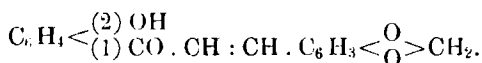


gepaart, um zu untersuchen, ob diese Verbindung nach der Ueberführung in das 2'-Acetoxypiperonalacetophenondibromid,



bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge ein Derivat des Flavons oder des isomeren Benzalcumaranons ergeben würde.

2'-Oxypiperonalacetophenon,

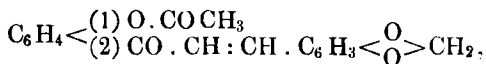


Eine warme Lösung von 4 g *o*-Oxyacetophenon und 4.5 g Piperonal in 40 g Alkohol wird mit 8 g 50-procentiger Natronlauge versetzt. Nach einigem Stehen an einem warmen Orte beginnt die Ausscheidung von intensiv gelb gefärbten Nadelchen, deren Menge rasch zunimmt, sodass das Ganze zu einer festen Masse erstarrt. Dieselbe besteht aus dem Natriumsalze des 2'-Oxypiperonalacetophenons. Man bringt den Kolbeninhalt in verdünnte Salzsäure, filtrirt und krystallisirt den auf dem Filter gebliebenen Rückstand aus Alkohol um. Das 2'-Oxypiperonalacetophenon ist in diesem Lösungsmittel ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in tief gelben Nadelchen, die bei 137—138° schmelzen.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Ber. C 71.49, H 4.48.  
Gef. » 71.64, 71.64, » 4.95, 4.85.

Beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure färben sich die Krystalle dunkelroth; ihre Lösung ist kirschroth gefärbt. In Alkalien ist das 2'-Oxypiperonalacetophenon unlöslich. Sein Natriumsalz wird jedoch erhalten, wenn man die freie Verbindung in Alkohol löst und Natronlauge hinzusetzt. Es fällt alsdann als voluminöser, tief gelber Niederschlag aus.

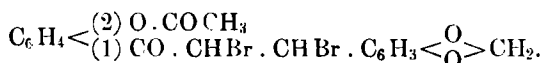
## Das 2'-Acetoxypiperonalacetophenon,



wurde durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellt. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in sehr schwach gelblichen Nadeln vom Schmp. 95—96½°.

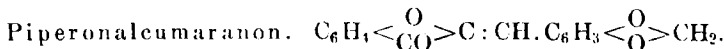
$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_5$ . Ber. C 69.68, H 4.51.  
Gef. » 69.54, » 4.76.

## 2'-Acetoxypiperonalacetophenondibromid,



Das 2'-Acetoxypiperonalacetophenon nimmt in Schwefelkohlenstofflösung ohne Bromwasserstoffentwicklung zwei Atome Brom auf. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt eine Krystallmasse, die zur Analyse aus Aether umkrystallisirt wurde. Wir erhielten so weisse, dünne Prismen, die bei 113—114° schmolzen.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_5$ . Ber. Br 33.98. Gef. Br 34.11.



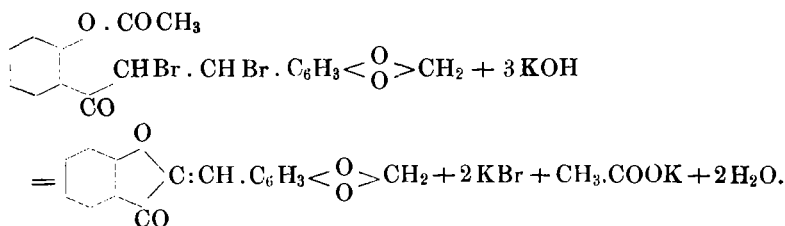
Löst man das 2'-Acetoxypiperonalacetophenondibromid in Alkohol auf und setzt Kalilauge hinzu, so färbt sich die Lösung röthlich-gelb und alsbald scheiden sich gelbe Nadelchen einer in Alkohol schwer löslichen, neuen Verbindung ab. Durch Zusatz von Wasser wird das gesammte Reactionsproduct ausgefällt und aus Eisessig umkrystallisirt. Der entstandene Körper krystallisirt in intensiv gelben, zu Rosetten vereinigten Nadeln, die bei 192° schmelzen.

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Ber. C 72.18, H 3.76.  
Gef. » 71.82, » 3.97.

Von concentrirter Schwefelsäure werden die Krystalle dunkelroth gefärbt und geben eine eosinrothe Lösung. Die Eigenschaften dieser Verbindung lassen keinen Zweifel darüber übrig, dass sie identisch mit dem Piperonalcumaranon ist, welches Friedländer und Neudörfer<sup>1)</sup> in Händen hatten, das sie aber als Methylendioxyflavon beschrieben haben. Die Farbe der Krystalle, ihr Schmelzpunkt und ihre Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure stimmen bei beiden Verbindungen genau überein. Das Piperonalcumaranon ist somit aus

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1077.

dem 2'-Acetoxypiperonalacetophenondibromid nach folgender Gleichung entstanden:

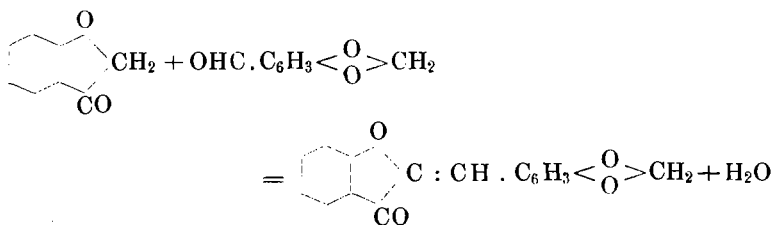


Dass der vorliegende Körper nicht das isomere Flavonderivat,

das Methylendioxyflavon,  $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 < \underset{\text{O}}{\text{O}} > \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{CO} \end{array}$ , ist, dagegen

sprechen folgende Thatsachen:

1. Seine Entstehung aus Cumaranon und Piperonal, welche Reaction, wie aus der Arbeit von Kesselkaul und Kostanecki<sup>1)</sup> folgt, entsprechend der Gleichung:



verläuft.

2. Die intensiv gelbe Farbe der Krystalle (die neutralen Aether der Oxyflavone sind weiss).

3. Die eosinrothe Lösungsfarbe in der concentrirten Schwefelsäure (alle bisher bekannten Oxyflavone geben rein gelbe Lösung, mit oder ohne Fluorescenz).

4. Das Verhalten beim Kochen mit Natriumalkoholat. Das Piperonalcumaranon wird nämlich durch dieses Reagens nicht in alkalilösliche Producte, wie die Flavone übergeführt, sondern seine alkoholische Lösung färbt sich mit Natriumalkoholat zuerst grün, dann blau, und auf Wasserzusatz erhält man, wie beim 3-Aethoxypiperonalcumaranon<sup>2)</sup>, ein alkaliumlösliches Harz, neben Spuren alkalilöslicher Producte.

Bern, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1886.

<sup>2)</sup> Vgl. die vorstehende Mittheilung von Emilewicz und Kostanecki.