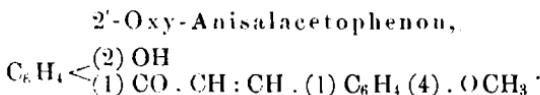


47. F. Herstein und St. v. Kostanecki: Ueber das .
4'-Methoxybenzalcumaranon.

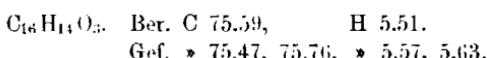
(Eingegangen am 2. Februar: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Die gelben Pflanzenfarbstoffe, die als Oxyflavone oder Oxyflavonole erkannt worden sind, enthalten den Benzoësäurerest, wie das Chrysin, oder den Protocatechusäurerest, wie das Quercetin, das Fisetin und das Rhamnetin. Vielleicht ist indessen auch ein Oxyflavonol mit dem Anissäurerest in den Pflanzen bereits aufgefunden worden, nämlich das von Jahns¹⁾ studirte Kämpferid, das seinen Eigenschaften nach sehr wohl ein 1,3-Dioxy-4'-Methoxyflavonol sein kann.

Aus diesem Grunde erschien es uns von Interesse, auch die Synthese solcher Oxyflavone in Angriff zu nehmen, in denen der Anissäurerest enthalten wäre. Wir haben, um zunächst das einfachste derartige Oxyflavon kennen zu lernen, das *o*-Oxyacetophenon mit Anisaldehyd zu dem 2'-Oxy-Anisalacetophenon gepaart und letzteres auf dem von Emilewicz und Kostanecki²⁾ angegebenen Wege in das 4'-Methoxyflavon überzuführen versucht. Es resultierte hier jedoch -- wie bei dem von Feuerstein und Kostanecki mit dem 2'-Oxy-Piperonalacetophenon ausgeführten Versuche -- nicht das erwartete Flavonderivat, sondern, wie weiter unten begründet werden soll, das Anisalcumaranon.



Zu einer warmen Lösung von 5 g Anisaldehyd und 5 g *o*-Oxyacetophenon in 50 g Alkohol werden 10 g 50-procentiger Natronlauge auf einmal hinzugesetzt. Man lässt alsdann die gelbroth gefärbte Flüssigkeit an einem warmen Orte so lange stehen, bis das schwer lösliche, tief gelbe Natriumsalz des 2'-Oxy-Anisalacetophenons ausgeschieden ist. Der breiige Kolbeninhalt wird nun in verdünnte Salzsäure eingetragen, das freie 2'-Oxy-Anisalacetophenon abfiltrirt und nach dem Umkristallisiren aus Alkohol in hellorangen Tafeln vom Schmp. 93 – 94° erhalten.

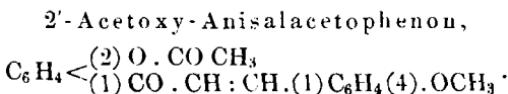


Wie alle Oxybenzalacetophenone, die ein freies Hydroxyl in Orthostellung zu der Carbonylgruppe enthalten, liefert auch das 2'-Oxy-Anisalacetophenon ein unlösliches, tief gelbes Natriumsalz, wenn man zu seiner alkoholischen Lösung Natronlauge zusetzt. Von concentrirter

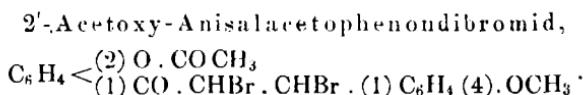
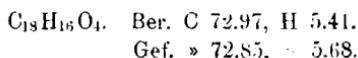
¹⁾ Diese Berichte 14, 2385.

²⁾ Diese Berichte 31, 696.

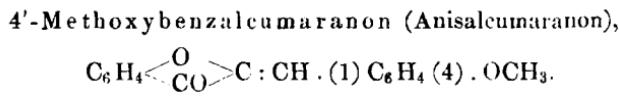
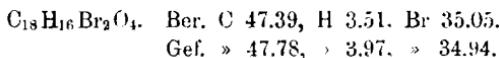
Schwefelsäure werden die Krystalle roth gefärbt und liefern eine orange gefärbte Lösung.



Nach dem üblichen Verfahren dargestellt, krystallisiert das 2'-Acetoxy-Anisalacetophenon in farblosen Prismen, die bei 84° schmelzen.

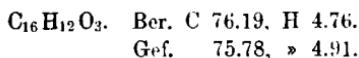


Das 2'-Acetoxy-Anisalacetophenon wird in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit einer Lösung von 2 Atom-Gew. Brom in demselben Lösungsmittel versetzt. Das Brom wird rasch und ohne Bromwasserstoffentwicklung absorbirt. Der nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs zurückgebliebene Rückstand wird aus einem Gemisch von Chloroform und Aether umkrystallisiert. Weisse, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 104—105°.



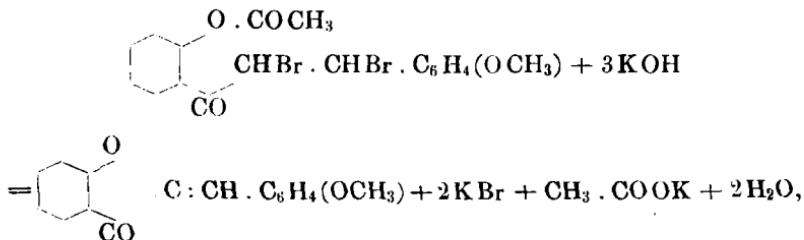
Löst man das 2'-Acetoxyanisalacetophenondibromid in Alkohol auf und setzt Kalilauge hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit vorübergehend röthlichgelb, dann gelb, und nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von gelben, voluminösen Nadelchen.

Man fällt das Ganze mit Wasser, bringt den Niederschlag auf ein Filter und krystallisiert ihn aus Alkohol um. Die neue Verbindung bildet prachtvolle, lange, dünne Nadeln, die gelb gefärbt sind und bei 133.5—134.5° schmelzen.



In concentrirte Schwefelsäure eingetragen, färben sich die Krystalle roth, ihre Lösung erscheint orange gefärbt. Beim Kochen mit Natriumalkoholat entsteht eine grün gefärbte Lösung, die auf Wasserzusatz ein alkaliunlösliches Harz ergiebt. Eine Spaltung in *o*-Oxy-

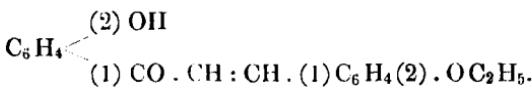
acetophenon und Anissäure, wie sie eintreten müsste, falls der Körper ein Flavonderivat wäre, findet somit bei dieser Verbindung nicht statt. Hingegen lassen alle Eigenschaften des Körpers deutlich erkennen, dass hier ein Analogon des Piperonalcumaranons vorliegt, dass also das 2'-Acetoxyanisalacetophenondibromid nach folgender Gleichung:



umgesetzt wurde, indem das 4'-Methoxybenzalcumaranon entstand.

Im Anschluss an diese Untersuchung hat Hr. B. Bednarski den Aethylsalicylaldehyd auf *o*-Oxyacetophenon einwirken lassen. Er enthielt das erwartete 2'-Oxy-2-Aethoxybenzalacetophenon und dessen Acetylverbindung; jedoch gelang es bisher nicht, das Dibromid der letzteren in krystallisirtem Zustande zu erhalten.

2'-Oxy-2-Aethoxybenzalacetophenon,



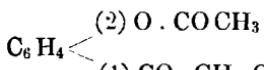
4.5 g Aethylsalicylaldehyd und 4 g *o*-Oxyacetophenon werden in 40 g Alkohol gelöst und mit 8 g 50-prozentiger Natronlauge versetzt. Die gelbrothe gefärbte Flüssigkeit lässt man einige Zeit an einem warmen Orte stehen, bis eine mit Wasser versetzte Probe einen reichlichen, intensiv gelb gefärbten Niederschlag liefert, der aus dem sehr schwer löslichen Natriumsalze besteht. Man fällt alsdann das Ganze mit Wasser und setzt verdünnte Salzsäure hinzu. Bei richtiger Darstellung erhält man das freie 2'-Oxy-2-Aethoxybenzalacetophenon sofort fest oder das ausgeschiedene Oel erstarrt nach kurzer Zeit. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol trübt sich gewöhnlich die Flüssigkeit zuerst milchig, und es scheiden sich dann gelbe, zu Rosetten vereinigte Nadeln vom Schmp. 61° aus, die von concentrirter Schwefelsäure roth gefärbt werden, während die Lösung orange gefärbt erscheint.

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 76.12, H 5.97.

Gef. » 75.78, » 6.23.

Das

2'-Acetoxy-2-Aethoxybenzalacetophenon,



krystallisiert aus verdünntem Alkohol in sehr schwach gelb gefärbten Blättchen, die bei 68° schmelzen.

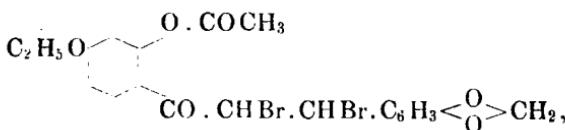
$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Ber. C 73.55, H 5.80.
Gef. » 73.54, » 6.09.

Bern, Universitätslaboratorium.

**48. St. v. Kostanecki und F. W. Osius: Ueber das
3.4'-Dioxyflavon.**

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

In der vorstehenden Abhandlung von Emilewicz und dem Einen von uns ist gezeigt worden, dass das Dibromid des Acetyl-Piperonal-resacetophenonmonoäthyläthers,



sich beim Behandeln mit alkoholischem Kali anders verhält als das Dibromid des Acetyl-Benzalresacetophenonmonoäthyläthers. Während nämlich aus der letzteren Verbindung unter Bildung eines sechsgliedrigen sauerstoffhaltigen Ringes das 3-Aethoxyflavon¹⁾ resultirt, entsteht aus dem erstenen Dibromid unter ganz analogen Bedingungen das 3-Aethoxypiperonaleumaranon, das einen fünfgliedrigen sauerstoffhaltigen Ring enthält. Ganz dieselben Erfahrungen haben Feuerstein und Kostanecki bei dem Studium des Benzal-*o*-Oxyacetophenons²⁾ und des Piperonal-*o*-Oxyacetophenons³⁾ gemacht. Das Benzaldehydproduct führte zum Flavon, das Piperonalproduct ergab Piperonaleumaranon. Diese Thatsachen müssen um so mehr auffallen, als in der Naphtalinreihe ein derartiger Einfluss des Benzaldehyd- resp. des Piperonal-Restes nicht beobachtet worden ist. Sowohl das 2-Benzalaceto-1-Naphtol, als auch das 2-Piperonalaceto-1-Naphtol

¹⁾ Diese Berichte 31, 696.

²⁾ Diese Berichte 31, 1757.

³⁾ Siehe die vorstehende Mittheilung.