

Das

2'-Acetoxy-2-Aethoxybenzalacetophenon,

(2) O . CO CH₃

C₆H₄ <

(1) CO . CH : CH . (1) C₆H₄ (2) . OC₂H₅,

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

C₁₉H₁₈O₄. Ber. C 73.55, H 5.80.

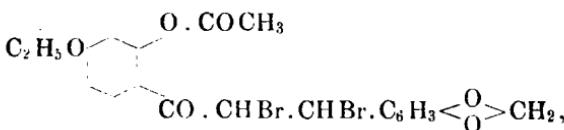
Gef. » 73.54, » 6.09.

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.

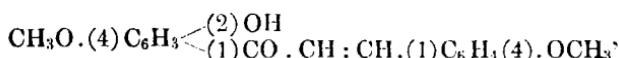
³⁾ Siehe die vorstehende Mittheilung.

haben nach der Ueberführung in die Dibromide ihrer Acetylverbindungen bei der Behandlung mit alkoholischem Kali Naphtoflavone¹⁾ ergeben.

Es entstand nun die Frage, welchen Einfluss andere Aldehydreste auf den Verlauf der in Rede stehenden Reaction ausüben würden? Herstein und Kostanecki²⁾ haben bereits das Anisal-*o*-Oxyacetophenon nach dieser Richtung hin untersucht und statt des erhofften 4'-Methoxyflavons das 4'-Methoxybenzalcumaranon erhalten. Trotz dieses nicht nach Wunsch ausgefallenen Versuches erschien es uns doch geboten, den Anisaldehyd mit noch einem anderen ortho-hydroxylirten Acetophenon — dem Resacetophenonmonoäthyläther — zu paaren und den entstandenen Anisal-Resacetophenonmonoäthyläther auf seine eventuelle Fähigkeit, in ein Flavonderivat überzugehen, zu prüfen. Wie weiter unten bewiesen werden soll, sind wir hierbei zu dem 3-Aethoxy-4'-Methoxyflavon gelangt, das sich durch Entalkylieren in das 3,4'-Dioxyflavon überführen liess.

Die Einwirkung des Anisaldehyds auf den Resacetophenonmono-methyläther (Paeonol) oder den Resacetophenonmonoäthyläther erfolgt leicht, wenn man genau die Versuchsbedingungen einhält, die Emilewicz und Kostanecki für die Paarung des Benzaldehyds und des Piperonals mit den Resacetophenonäthern angegeben haben. Das Ende der Reaction erkennt man auch hier daran, dass die Reactionsflüssigkeit zu einer festen, gelben Masse erstarrt, welche aus den schwer löslichen Natriumsalzen des Anisal-Paeonols resp. des Anisal-Resacetophenonmonoäthyläthers besteht.

Das Anisal-Paeonol.

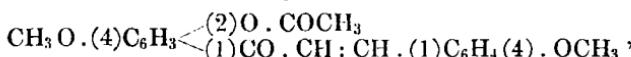


bildet gelbe Nadeln, die bei 113—114° schmelzen. Es liefert ein in Wasser sehr schwer lösliches, intensiv gelbes Natriumsalz, wenn man seine alkoholische Lösung mit Natronlauge versetzt. Von concentrirter Schwefelsäure werden Krystalle des Anisal-Paeonols roth gefärbt und ergeben eine hellorange gefärbte Lösung.

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 71.83, H 5.63.

Gef. » 71.71, » 5.69.

Beim kurzen Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat entsteht das Acetyl-Anisal-Paeonol,



welches in schwach gelblichen Nadeln vom Schmp. 103—104° aus Alkohol krystallisiert.

¹⁾ Diese Berichte 31, 705.

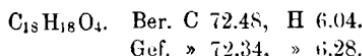
²⁾ Siehe die vorstehende Mittheilung.

C₁₉H₁₈O₅. Ber. C 69.99, H 5.52.
Gef. » 69.91, » 5.72.

Anisal-Resacetophenonmonoäthyläther,



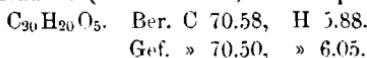
Krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln, die bei 110—111° schmelzen und beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure roth gefärbt werden, während die Schwefelsäurelösung hellorange gefärbt erscheint.



Acetyl-Anisal-Resacetophenonmonoäthyläther,



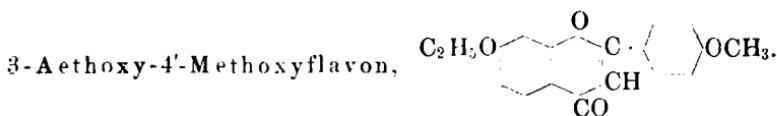
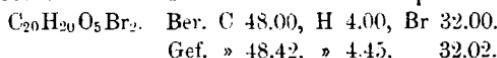
Kurze, dicke Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 75°.



Acetyl - Anisal - Resacetophenon monoäthylätherdibromid,



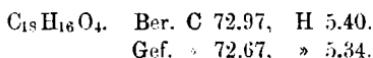
Die letztere Acetylverbindung wurde in Schwefelkohlenstofflösung bromirt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleiben weisse, zu Rosetten vereinigte Nadeln, die sich aus Chloroform-Aether unkry- stallisiren lassen. Weisse Nadelchen vom Schmp. 130—131°.



Die Ringschliessung bei dem eben beschriebenen Dibromid lässt sich leicht bewerkstelligen, wenn man folgendermaassen verfährt. Man suspendirt das ziemlich schwer lösliche Dibromid in warmem Alkohol und setzt starke Kalilauge hinzu. Durch Schütteln lässt sich das gesammte Dibromid in Lösung bringen; man überlässt dann die gelbrothe Flüssigkeit sich selbst. Nach einiger Zeit ist das Reactionsproduct zum grössten Theile auskristallisirt. Es ist rathsam, dasselbe abzufiltriren und auf einem Thonteller abzupressen. In der Mutterlauge bleiben Verunreinigungen; sie fallen auf Wasserzusatz als schmieriger Niederschlag aus, dessen Aufarbeitung nicht lohnt. Nach dem Umkristallisiren aus Alkohol erhielten wir sehr schwach

gelb gefärbte Nadeln, die sich, wie ein Oxindogenid, mit concentrirter Schwefelsäure roth färbten und eine orangefarbene Lösung lieferten. Das entstandene Flavonderivat verrieth sich aber durch die blaue Fluorescenz, welche seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure nach einigem Stehen annahm. Es ist nun leicht, durch Umkristallisiren aus Benzol die Substanz so weit zu reinigen¹⁾, dass die Schwefelsäurelösung gelb gefärbt erscheint und eine deutliche blaue Fluorescenz zeigt, aber es ist recht mühsam, ein Präparat zu erhalten, dessen Krystallchen sich beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure nicht mehr orange färben.

Wir haben die Substanz so lange aus Alkohol und aus Benzol umkristallisiert, bis die Krystallchen sich beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure rein gelb färbten. Die Schwefelsäurelösung war alsdann schwach gelblich gefärbt und besass namentlich nach einigem Stehen eine intensive, prachtvoll blaue Fluorescenz. Das 3-Aethoxy-4'-Methoxyflavon krystallisiert am schönsten aus Benzol, in weissen Täfelchen, die bei 144—145° schmelzen.



Spaltung des 3-Aethoxy-4'-Methoxyflavons durch Natriumalkoholat.

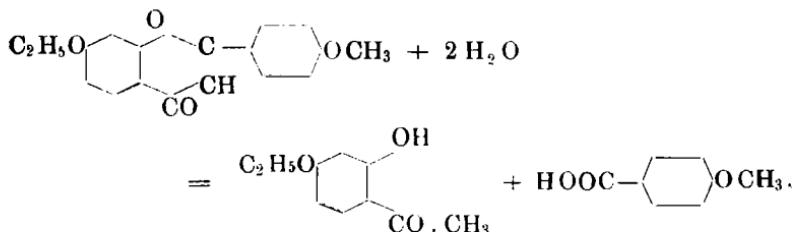
1 g 2-Aethoxy-4'-Methoxyflavon wurde mit einer alkoholischen Lösung von 2 g Natrium auf dem Wasserbade zwei Stunden erhitzt. Dann wurde durch Einleiten von Wasserdampf der Alkohol vertrieben, die Flüssigkeit angesäuert und wiederum Wasserdampf eingeleitet.

¹⁾ Das neben dem 3-Aethoxy-4'-Methoxyflavon in untergeordneter Menge gebildete Product ist seinen Reactionen nach sehr wahrscheinlich 3-Aethoxy-4'-Methoxybenzalumaranon. Auch bei der Darstellung des 3-Aethoxyflavons und des Flavons haben wir beobachtet, dass die rohen Reactionsprodukte mit concentrirter Schwefelsäure Färbungen zeigten, die auf das Vorhandensein geringer Beimengungen der entsprechenden Benzalumaranonderivate hindeuteten. Wir halten es auch für nicht unmöglich, dass in denjenigen Fällen, in welchen wir Benzalumaranonderivate erhalten haben (s. die vorstehenden Mittheilungen), in geringer Menge zugleich Flavonderivate entstehen, konnten aber bisher keine experimentellen Anhaltspunkte dafür gewinnen. Die Anwesenheit von geringen Mengen eines Flavonderivates in einem Benzalumaranon lässt sich aber auch nicht mit derselben Schärfe nachweisen wie in dem umgekehrten Falle, wo schon die geringsten Mengen eines Benzalumaranonabkömmlinges sich an der orangerothen Färbung mit concentrirter Schwefelsäure erkennen lassen.

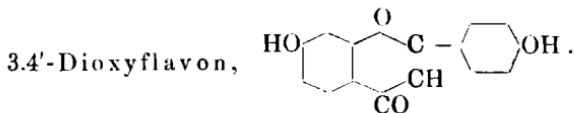
Die von uns isolierten Benzalumaranone waren frei von den entsprechenden Flavonen, denn wir haben beim Kochen mit Natriumalkoholat keine Spur von Resacetophenonmonoäthyläther resp. *o*-Oxyacetophenon erhalten.

Es ging Resacetophenonmonoäthyläther über, und die zurückgebliebene Flüssigkeit enthielt nur noch Anissäure.

Das 3-Aethoxy-4'-Methoxyflavon ist somit beim Kochen mit Natriumalkoholat glatt in Resacetophenonmonoäthyläther und Anissäure nach folgender Gleichung gespalten worden:



woraus, unter Berücksichtigung seiner Entstehungsweise, seine Constitution sich in ganz derselben Weise ableiten lässt, wie Emilewicz und der Eine von uns diejenige des 3-Aethoxyflavons aus den analogen Spaltungsproducten entwickelt haben.



Durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure lässt sich das 3-Aethoxy-4'-Methoxyflavon entalkyliren. Das freie 3.4'-Dioxyflavon besitzt geringe Krystallisationsfähigkeit. Es ist ziemlich schwer löslich in kochendem Alkohol und scheidet sich beim starken Einengen der Lösung als schwach gelb gefärbtes Krystallpulver ab. Es schmilzt bei 315° und löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe und sehr schwach grünlicher Fluorescenz. Beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen rein gelb, ihre Lösung erscheint fast farblos und zeigt intensive, prachtvoll blaue Fluorescenz.

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$. Ber. C 70.86, H 3.93.

Gef. » 70.48, » 4.33.

Das 3.4'-Diacetoxyflavon, $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_2(\text{OCOCH}_3)_2$, krystallisiert aus Alkohol, so wie die Acetylverbindungen der meisten Oxyflavone und Oxyxanthone, in rein weissen, seideglänzenden Nadeln. Schmp. $182-183^{\circ}$.

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_6$. Ber. C 67.45, H 4.14.

Gef. » 67.58, » 4.39.

Bern, Universitäts-Laboratorium.