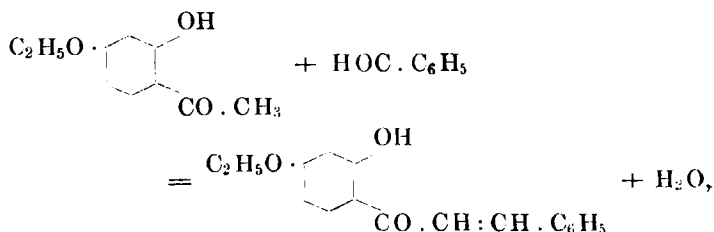


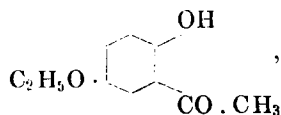
49. St. v. Kostanecki, R. Levi und J. Tambor: Synthese des 2-Oxyflavons.

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

Während der Resacetophenonmonoäthyläther bei der Paarung mit Benzaldehyd unter den von Emilewicz und Kostanecki¹⁾ gewählten Bedingungen ein ungesättigtes Oxyketon, den Benzalresacetophenonmonoäthyläther, ergibt:

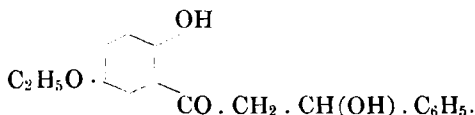


liefert der Chinacetophenonmonoäthyläther,



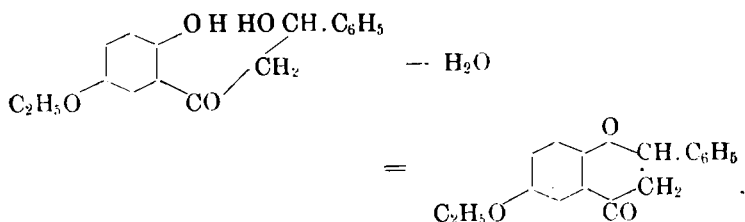
bei der analogen Reaction einen Körper, der zwar die Bruttoformel des Benzalchinacetophenonmonoäthyläthers besitzt, sich jedoch von allen orthohydroxylierten, ungesättigten Ketonen sehr auffallend unterscheidet. Der Körper ist nämlich farblos und löst sich in Alkohol mit blauer Fluorescenz. Er enthält keine intacte Hydroxylgruppe mehr; denn er lässt sich nicht acetylire. Demnach hatte sich das Hydroxyl an der Reaction betheiligt, und diese Thatsache, in Verbindung mit der Entstehungsweise des Körpers, erlaubt eine Vorstellung über seine Constitution.

Bei der Einwirkung der Aldehyde auf Ketone tritt bekanntlich zuerst die Aldolbildung ein. Aus Chinacetophenonmonoäthyläther und Benzaldehyd konnte somit folgende Verbindung entstehen:



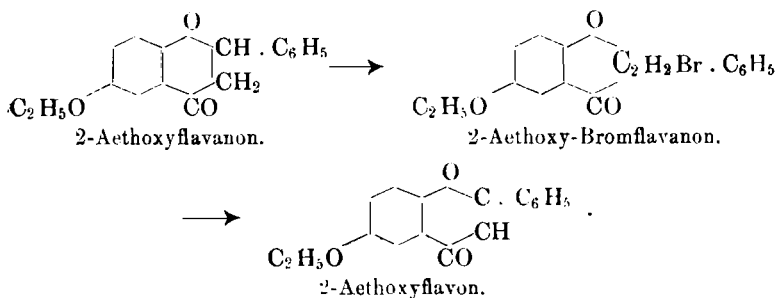
Wenn nun Wasserabspaltung stattfindet, und zwar nicht aus der Seitenkette unter Bildung eines ungesättigten Ketons, sondern unter Ringschliessung:

¹⁾ Diese Berichte 31, 696.



entsteht ein 2-Aethoxy-Dihydroflavon, das wir 2-Aethoxy-flavanon nennen wollen.

Diese Ansicht hat sich im Laufe der Untersuchung bestätigt. Durch Bromiren in Schwefelkohlenstofflösung wird ein Wasserstoffatom des Dihydro- γ -Pyronringes durch Brom ersetzt. Das entstandene 2-Aethoxy-Bromflavanon spaltet bei Berührung mit alkoholischem Kali ein Molekül Bromwasserstoffsäure ab und liefert einen Körper von der Formel $\text{C}_{15}\text{H}_9(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{O}_2$, der alle Eigenschaften eines Flavonderivates besitzt und als das 2-Aethoxyflavon angesehen werden muss.



Aethylierung des Chinacetophenons.

Wie Dreher und Kostanecki¹⁾ gezeigt haben, ist dasjenige Hydroxyl der Oxyxanthone und Oxyflavone, welches sich am Benzolkern in Orthostellung zum Carbonyl befindet, unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht alkylierbar. Mehrere Beobachtungen, die theils vor uns, theils durch uns gemacht worden sind, zeigen, dass sich diese Regel auch bei Oxyketonen und Oxysäuren verfolgen lässt. Sowohl beim Resacetophenon²⁾ als auch bei der β -Resorcylsäure³⁾ und der Hydrochinoncarbonsäure⁴⁾ wird dasjenige Hydroxyl, welches

¹⁾ Diese Berichte 26, 71.

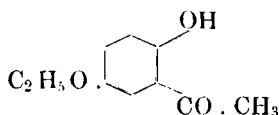
²⁾ Tahara, diese Berichte 24, 2459; Kostanecki und Tambor, diese Berichte 28, 2305.

³⁾ Tiemann und Parrisius, diese Berichte 13, 2354.

⁴⁾ Kostanecki und Tambor, Monatshefte für Chemie 16, 920.

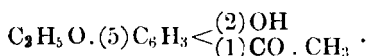
sich in Orthostellung zu der Carbonyl- resp. Carboxyl-Gruppe befindet, schwerer ätherificirt, als die in anderen Stellungen befindlichen Hydroxyle.

Bei der Aethylirung des Chinacetophenons entsteht ein Monoäthyl- und ein Diäthyl-Aether. Dem ersteren muss die Constitutionsformel



zuertheilt werden, da wir ihn in das 2-Aethoxyflavon übergeführt haben. Es ist also auch in diesem Falle das in Orthostellung zur Carbonylgruppe stehende Hydroxyl schwerer äthylirbar, als das in der Metastellung befindliche.

Chinacetophenonmonoäthyläther,

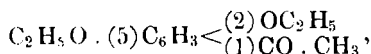


Zu einer alkoholischen Lösung von 10 g Chinacetophenon und 4 g Kalihydrat werden 10 g Aethylbromid hinzugegeben und das Gemisch auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction erhitzt. Nach der Verjagung des Alkohols gab der Rückstand an verdünnte Natronlauge den Chinacetophenonmonoäthyläther und das unveränderte Chinacetophenon ab, während geringe Mengen des Diäthyläthers ungelöst blieben. Der aus der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure ausgefällte Niederschlag wird mit Wasserdämpfen destillirt. Der Chinacetophenonmonoäthyläther geht hierbei leicht über, während das unveränderte Chinacetophenon in geringer Menge zurückbleibt. Zur vollständigen Reinigung wird der Monoäthyläther aus Alkohol umkrystallisirt, wobei hellgelbe Prismen vom Schmp. 57° erhalten werden.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 66.66, H 6.66.

Gef. » 66.34, » 6.85.

Den Chinacetophenondiäthyläther,



erhält man in guter Ausbeute, wenn man auf 10 g Chinacetophenon 8 g Kalihydrat und 16 g Aethylbromid anwendet. Er ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig und krystallisirt aus Alkohol in grossen Krystallen vom Schmp. 42°, für deren Messung wir Hrn. A. Fock-Berlin zu bestem Danke verpflichtet sind.

Krystallsystem: triklin.

$$a : b : c = 0.8630 : 1 : 0.829.$$

$$A = 83^{\circ} 34' \quad \alpha = 87^{\circ} 45'$$

$$B = 119^{\circ} 49' \quad \beta = 119^{\circ} 15'$$

$$C = 80^{\circ} 35' \quad \gamma = 82^{\circ} 45'$$

Beobachtete Formen: $b = \{010\} \propto \bar{P} \infty$, $c = \{001\}$, $0P$, $m = \{110\} \propto P_1$, $a = \{100\} \propto \bar{P} \infty$ und $q = \{011\} \propto P_1 \infty$.

Die farblosen Krystalle sind theils prismatisch nach der Verticalaxe, theils auch tafelförmig nach dem Pinakoïd $b \{010\}$ und zeigen Dimensionen bis zu etwa 2 cm. Von den angegebenen Formen tritt $a \{100\}$ nur ganz untergeordnet auf und $q = \{011\}$ wurde nur an einem Individuum in eben messbarem Zustande beobachtet.

	Beobachtet	Berechnet
$a : b = (100) : (0\bar{1}0)$	$80^{\circ} 35'$	—
$c : b = (001) : (0\bar{1}0)$	$83^{\circ} 34'$	—
$a : m = (100) : (110)$	$40^{\circ} 21'$	—
$c : m = (001) : (110)$	$68^{\circ} 58'$	—
$q : b = (011) : (010)$	$49^{\circ} 49'$	—
$c : a = (001) : (100)$	ca. $62^{\circ} 20'$	$60^{\circ} 11'$

Spaltbarkeit vollkommen nach $c \{001\}$ und deutlich nach $b = \{010\}$.

Die Ebene der optischen Axen steht angenähert senkrecht zur Fläche $c \{001\}$ und halbirte ungefähr den spitzen Winkel $(0\bar{1}0) : (110)$. Die erste Mittellinie ist so gut wie normal zur Fläche $c \{001\}$.

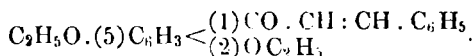
$$2E = \text{ca. } 85^{\circ} \text{ für Na-Licht.}$$

$$C_{12}H_{16}O_3. \text{ Ber. C } 69.23, \text{ H } 7.69.$$

$$\text{Gef. } \gg 69.14, \gg 7.78.$$

Condensation von Benzaldehyd mit den Chinacetophenon-äthern.

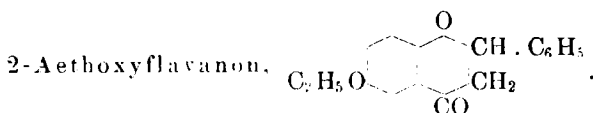
Benzal-Chinacetophenondiäthyläther,



Zu einer kalten Lösung von 5 g Chinacetophenondiäthyläther und 2.5 g Benzaldehyd in 40 g Alkohol setzt man 10 g 50-procentiger Natronlauge, lässt dieses Gemisch 24 Stunden stehen, filtrirt die alsdann ausgeschiedenen Krystalle ab und krystallisirt dieselben aus Alkohol um. Man erhält so gelbe Prismen, die bei $50-51^{\circ}$ schmelzen und sich beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure roth färben, während die Schwefelsäurelösung orange gefärbt erscheint.

$$C_{19}H_{20}O_3. \text{ Ber. C } 77.02, \text{ H } 6.75.$$

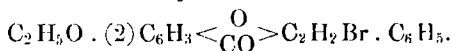
$$\text{Gef. } \gg 76.72, \gg 6.85.$$



Eine warme Lösung von 10 g Chinacetophenonmonoäthyläther und 8.5 g Benzaldehyd in 80 g Alkohol wird mit 20 g 50-procentiger Natronlauge versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich roth und erstarrt nach einiger Zeit zu einer rothgefärbten, halbfesten Masse. Man setzt nun Wasser hinzu, filtrirt den jetzt orange gefärbten Niederschlag ab und reinigt ihn durch Lösen in warmem Alkohol und Ausfällen mit Wasser. Das so gereinigte Product ist gelblich gefärbt; erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wird es farblos und zeigt dann in verdünnter alkoholischer Lösung bläuliche Fluorescenz. Es krystallisirt aus Alkohol in langen, glänzenden Nadeln, die bei 103° schmelzen.

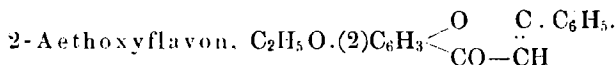
$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3$. Ber. C 76.12, H 5.97.
Gef. » 76.29, 75.97, » 5.96, 6.17.

2-Aethoxy-Bromflavanon.



Die Bromirung geschah in Schwefelkohlenstofflösung. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt eine gelblich gefärbte Krystallmasse, die aus verdünntem Alkohol in farblosen, zu Krusten vereinigten Blättchen krystallisirt. Schmp. 98—99°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{BrO}_3$. Ber. C 58.83, H 4.32, Br 22.98.
Gef. » 58.89, 4.68, 23.25.



Löst man das 2-Aethoxy-Bromflavanon in Alkohol auf und setzt starke Kalilauge hinzu, so beginnt sofort die Ausscheidung gelblich gefärbter, glänzender Nadeln, die sich aus Alkohol, Benzol oder Ligroin umkrystallisiren lassen. Trotz der grossen Krystallisationsfähigkeit dieser Verbindung ist es doch schwierig, ihren gelblichen Ton gänzlich zu beseitigen. Wir haben aber ein Präparat erhalten, welches vollständig farblos war. Das 2-Aethoxyflavon krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder aus Ligroin, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, in Nadeln; aus Benzol werden schöne, gut ausgebildete Prismen erhalten. Es schmilzt bei 146—147°. Beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Krystalle rein gelb, ihre Lösung ist schwach gelb gefärbt und zeigt zum Unterschied von der blauen Fluorescenz des 3-Aethoxyflavons¹⁾, eine schöne, grünliche Fluorescenz.

¹⁾ Emilewicz und Kostanecki, loc. cit.

Ein ganz ähnlicher Unterschied ist auch bei den Aethern des 3-Oxy- und des 2-Oxy-Xanths von Dreher und Kostanecki ¹⁾ beobachtet worden. Das 3-Aethoxyxanthon löst sich mit bläulicher, das 2-Aethoxyxanthon »mit gelbgrüner Fluorescenz« auf.

$C_{17}H_{14}O_3$. Ber. C 76.69, H 5.26.

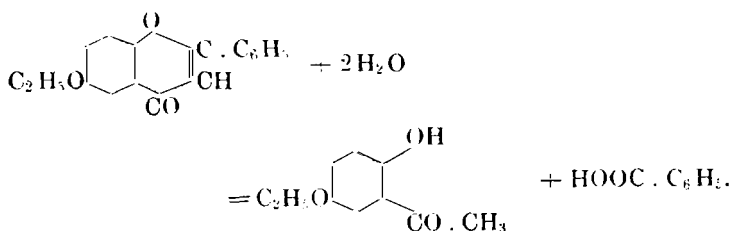
Gef. » 76.35, » 5.01.

Verhalten des 2-Aethoxyflavons beim Kochen mit Natriumalkoholat.

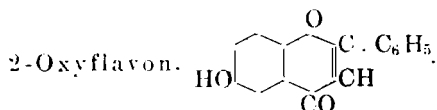
1½ g 2-Aethoxyflavon wurden mit einer concentrirten Lösung von 3 g metallischem Natrium einige Zeit auf dem Wasserbade gekocht. Der Alkohol wurde alsdann durch Einleiten von Wasserdampf vertrieben, die Flüssigkeit angesäuert und wiederum Wasserdampf eingeleitet. Es ging hierbei ein gelblich gefärbter Körper über, der in Natriumcarbonatlösung unlöslich war und sich als Chinacetophenonmonoäthyläther erwies.

Die zurückgebliebene Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Abtreiben des Aethers gewonnene Rückstand besass alle Eigenschaften der Benzoesäure.

Das 2-Aethoxyflavon erlitt also beim Kochen mit Natriumalkoholat eine Spaltung in Chinacetophenonmonoäthyläther und Benzoesäure, entsprechend folgender Gleichung:



Es lieferte somit ganz analoge Spaltungsproducte, wie das 3-Aethoxyflavon unter denselben Bedingungen.



Durch mehrstündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure lässt sich das 2-Aethoxyflavon entalkylieren. Das entstandene 2-Oxyflavon wird mit kalter, verdünnter Natronlauge aufgenommen, mit Salzsäure ausgefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es bildet

¹⁾ Diese Berichte 26, 77.

schöne, sehr schwach gelbliche, fast farblose Nadeln, die bei 231—232° schmelzen.

$C_{15}H_{10}O_3$. Ber. C 75.63, H 4.20.

Gef. » 75.42, » 4.44.

Mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Krystalle rein gelb, die Lösung erscheint fast farblos und zeigt eine äusserst schwache, grünliche Fluorescenz. In verdünnter Natronlauge ist das 2-Oxyflavon mit grünlich gelber Farbe leicht löslich; bei Zusatz von mehr Alkali krystallisirt das Natriumsalz des 2-Oxyflavons in gelben Nadeln aus.

2-Acetoxyflavon, $C_{15}H_{10}O_2(O \cdot COCH_3)$, wurde durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellt. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prachtvollen, sehr langen, dünnen, seidenglänzenden, blendend weissen Nadeln, vom Schmp. 157—158°.

$C_{17}H_{12}O_4$. Ber. C 72.85, H 4.28.

Gef. » 72.49, » 4.39.

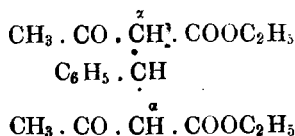
Bern, Universitätslaboratorium.

50. Robert Schiff: Ueber die isomeren Formen des Benzalbisacetessigesters.

[Eingeg. am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marekwald.]

In dem soeben erschienenen ersten Hefte des laufenden Jahrganges¹⁾ beschreibt P. Rabe die Darstellung der Enolform des Benzalbisacetessigesters. Bei Fortsetzung meiner früher beschriebenen Versuche²⁾ bin ich ebenfalls, und zwar in ähnlicher Weise wie Rabe, auf diesen Ester gestossen und habe den Angaben Rabe's darüber nichts hinzuzufügen, sehe mich jedoch veranlasst, früher als es eigentlich meine Absicht war, meine Erfahrungen über einige andere, isomere Formen des Benzal-bis-acetessigesters kurz mitzuthemen.

Nach van 't Hoff müssen die den Weinsäuren vergleichbaren Keto-Benzal-bis-acetessigester,



in zwei inactiven Formen existenzfähig sein, während, wie schon Knorr³⁾ in seinen schönen »Studien zur Tautomerie« bemerkt, diese

¹⁾ Diese Berichte 32, 84.

²⁾ Diese Berichte 31, 205, 608 und 1388.

³⁾ Ann. d. Chem. 293, 71.