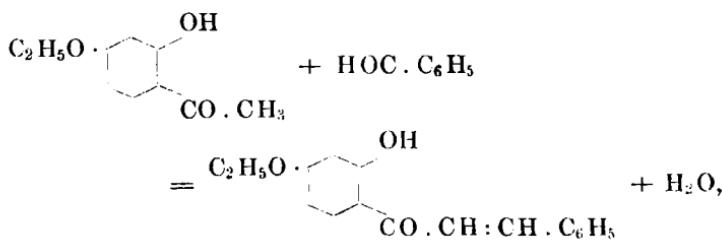


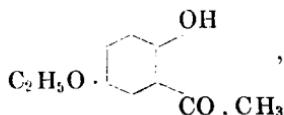
**49. St. v. Kostanecki, R. Levi und J. Tambor: Synthese des 2-Oxyflavons.**

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

Während der Resacetophenonmonoäthyläther bei der Paarung mit Benzaldehyd unter den von Emilewicz und Kostanecki<sup>1)</sup> gewählten Bedingungen ein ungesättigtes Oxyketon, den Benzalresacetophenonmonoäthyläther, ergibt:

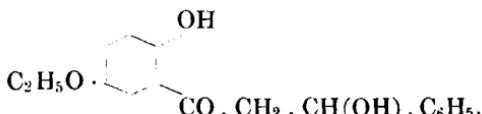


liefert der Chinacetophenonmonoäthyläther,



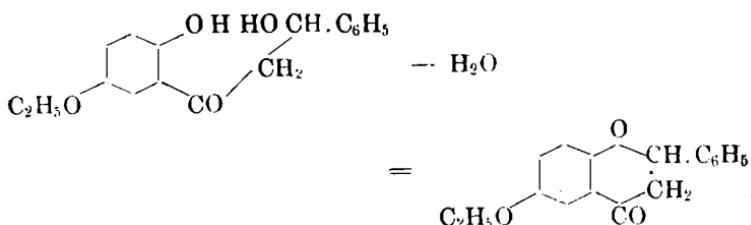
bei der analogen Reaction einen Körper, der zwar die Bruttoformel des Benzalchinacetophenonmonoäthyläthers besitzt, sich jedoch von allen orthohydroxylirten, ungesättigten Ketonen sehr auffallend unterscheidet. Der Körper ist nämlich farblos und löst sich in Alkohol mit blauer Fluorescenz. Er enthält keine intakte Hydroxylgruppe mehr; denn er lässt sich nicht acetyliren. 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:



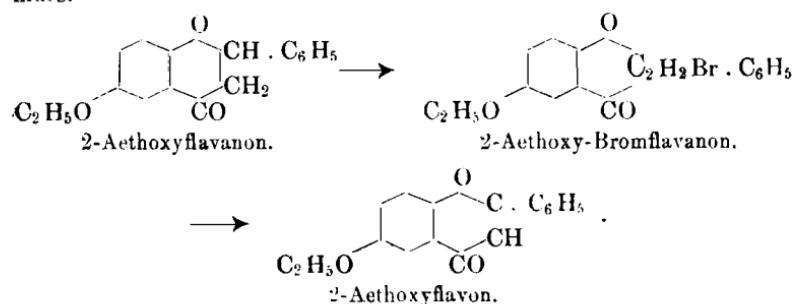
Wenn nun Wasserabspaltung stattfindet, und zwar nicht aus der Seitenkette unter Bildung eines ungesättigten Ketons, sondern unter Ringschliessung:

<sup>1)</sup> 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- $\gamma$ -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  $\text{C}_{15}\text{H}_9(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{O}_2$ , der alle Eigenschaften eines Flavonderivates besitzt und als das 2-Aethoxyflavon angesehen werden muss.



#### Aethylirung des Chinacetophenons.

Wie Dreher und Kostanecki<sup>1)</sup> 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 Oxsäuren verfolgen lässt. Sowohl beim Resacetophenon<sup>2)</sup> als auch bei der  $\beta$ -Resorcylsäure<sup>3)</sup> und der Hydrochinoncarbonsäure<sup>4)</sup> wird dasjenige Hydroxyl, welches

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 71.

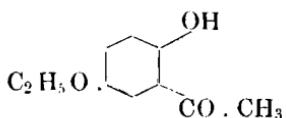
<sup>2)</sup> Tahara, diese Berichte 24, 2459; Kostanecki und Tambor, diese Berichte 28, 2305.

<sup>3)</sup> Tiemann und Parrisijs, diese Berichte 13, 2354.

<sup>4)</sup> Kostanecki und Tambor, Monatshefte für Chemie 16, 920.

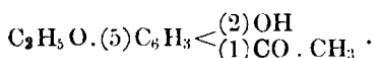
sich in Orthostellung zu der Carbonyl- resp. Carboxyl-Gruppe befindet, schwerer ätherifizirt, als die in anderen Stellungen befindlichen Hydroxyle.

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



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 äthylierbar, als das in der Metastellung befindliche.

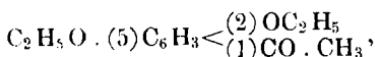
#### Chinacetophenonmonoäthyläther,



Zu einer alkoholischen Lösung von 10 g Chinacetophenon und 4 g Kalhydrat 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 umkristallisiert, 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 Chinacetphenondiäthyläther,



erhält man in guter Ausbeute, wenn man auf 10 g Chinacetophenon 8 g Kalhydrat und 16 g Aethylbromid anwendet. Er ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig und krystallisiert 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:  $b = \{010\} \infty \bar{P} \infty$ ,  $c = \{001\}$ ,  $0 P$ ,  $m = \{110\} \infty \bar{P}_1 \infty$ ,  $a = \{100\} \infty \bar{P} \infty$  und  $q = \{011\} \bar{P}_1 \infty$ .

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

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

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

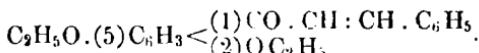
$2 E = \text{ca. } 85^\circ$  für Na-Licht.

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

Gef. » 69.14, » 7.78.

### Condensation von Benzaldehyd mit den Chinacetophenonäthern.

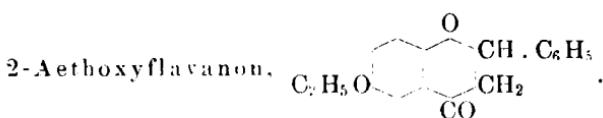
Benzal-Chinacetophenondiäthyläther,



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

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

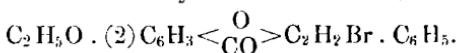
Gef. » 76.72, » 6.85.



Eine warme Lösung von 10 g Chinacetophenonmonoäthyläther und 8.5 g Benzaldehyd in 80 g Alkohol wird mit 20 g 50-prozentiger 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 Produkt ist gelblich gefärbt; erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wird es farblos und zeigt dann in verdünnter alkoholischer Lösung bläuliche Fluorescenz. Es krystallisiert aus Alkohol in langen, glänzenden Nadeln, die bei 103° schmelzen.

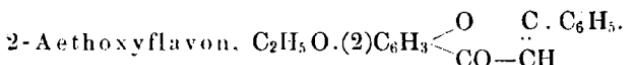
$C_{17}H_{16}O_3$ . Ber. C 76.12, H 5.97.  
Gef. » 76.29, 75.97, » 5.96, 6.17.

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 krystallisiert. Schmp. 98—99°.

$C_{17}H_{15}BrO_3$ . 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 umkrystallisieren 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 krystallisiert 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-Aethoxyflavons<sup>1)</sup>, eine schöne, grünliche Fluorescenz.

<sup>1)</sup> Emilewicz und Kostanecki, loc. cit.

Ein ganz ähnlicher Unterschied ist auch bei den Aethern des 3-Oxy- und des 2-Oxy-Xanthons von Dreher und Kostanecki<sup>1)</sup> 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.

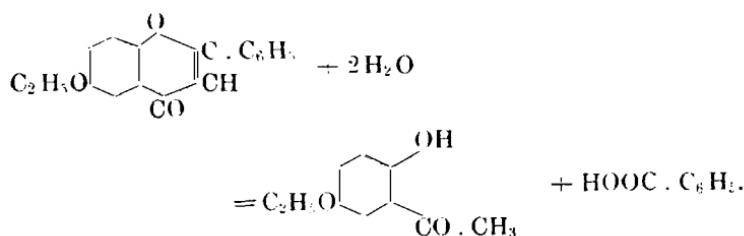
Gef. » 76,35, » 5,01.

#### Verhalten des 2-Aethoxyflavons beim Kochen mit Natriumalkoholat.

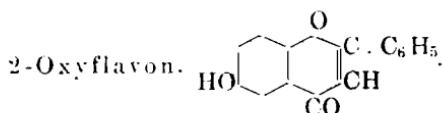
1½ g 2-Aethoxyflavon wurden mit einer concentrirten Lösung von 3 g metallischem Natrium einige Zeit auf dem Wasserbade gekocht. Der Alkohol wurde alsdann durch Einleiten von Wasserdampf vertrieben, die Flüssigkeit angesäuert und wiederum Wasserdampf eingeleitet. Es ging hierbei ein gelblich gefärbter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

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



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



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

<sup>1)</sup> 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 krystallisiert das Natriumsalz des 2-Oxyflavons in gelben Nadeln aus.

2-Acetoxyflavon,  $C_{15}H_9O_2(O.COCH_3)$ , wurde durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellt. Es krystallisiert 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..

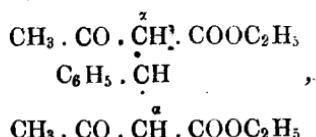
Bern, Universitätslaboratorium.

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 Jahrganges<sup>1)</sup> beschreibt P. Rabe die Darstellung der Enolform des Benzalbisacetessigesters. Bei Fortsetzung meiner früher beschriebenen Versuche<sup>2)</sup> 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 mitzutheilen.

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



in zwei inaktiven Formen existenzfähig sein, während, wie schon Knorr<sup>3)</sup> in seinen schönen »Studien zur Tautomerie« bemerkt, diese

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 84.      <sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 205, 608 und 1388.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 293, 71.