

In Natronlauge ist es mit gelber Farbe leicht löslich. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich genau wie der Diäthyläther. Es lässt sich durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Methyljodid und Kalihydrat auf dem Wasserbade äthyliren und liefert das oben beschriebene 3,2'-Diäthoxyflavon.

Das 3,2'-Diacetoxyflavon,  $C_{15}H_8O_2(O.COCH_3)_2$ , wurde durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellt. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weissen, dicken Spiessen, die bei  $105^{\circ}$  schmelzen.

$C_{19}H_{14}O_6$ . Ber. C 67.45, H 4.14.

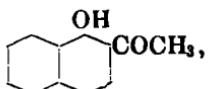
Gef. » 67.69, » 4.32.

Bern, Universitätslaboratorium.

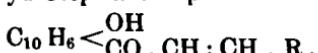
151. E. Keller und St. v. Kostanecki: Ueber  
das 4'-Oxy- $\alpha$ -Naphtoflavon.

(Eingegangen am 30. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Wie der Eine von uns vor einem Jahre gezeigt hat, lässt sich die von Emilewicz und Kostanecki<sup>1)</sup> aufgefundene Bildungsweise von Flavonen auch in die Naphtalinreihe übertragen. Das 1-Oxy-2-Acetonaphthol,



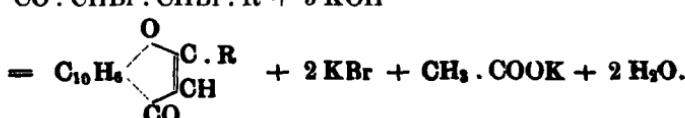
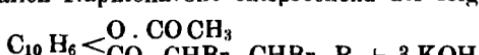
wurde mit Benzaldehyd resp. mit Piperonal zu ungesättigten Ketonen,



gepaart und die entstandenen Verbindungen acetylirt und bromirt. Die so erhaltenen Dibromide,



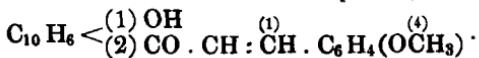
ergaben alsdann bei Behandlung mit alkoholischem Kali in beiden Fällen Naphtoflavone entsprechend der folgenden Gleichung:



Auf demselben Wege lässt sich auch das 4'-Methoxy- $\alpha$ -Naphtoflavon aus dem 2-Anisalaceto-1-Napthol darstellen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 706.

## 2-Anisalaceto-1-Naphtol,

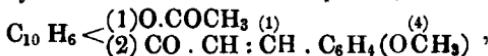


Eine warme Lösung von 10 g 2-Aceto-1-Naphtol und 7 g Anisaldehyd in 100 g Alkohol wird mit 20 g 50-procentiger Natronlauge versetzt und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Eingiessen des Reactionsgemisches in Wasser scheidet sich das freie 2-Anisal-aceto-1-Naphtol aus, das aus Benzol oder Eisessig umkristallisiert wird. Man erhält so orange gefärbte Nadeln vom Schmp. 158°, die von concentrirter Schwefelsäure mit gelblich-rother Farbe aufgenommen werden.

$C_{20}H_{16}O_3$ . Ber. C 78.94, H 5.26.

Gef. » 78.80, » 5.48.

## Das Acetyl-2-Anisalaceto-1-Naphtol,

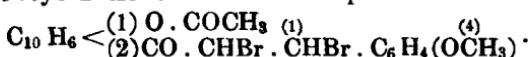


kristallisiert aus Alkohol in hellgelben Nadeln, die bei 96° schmelzen.

$C_{22}H_{18}O_4$ . Ber. C 76.30, H 5.20.

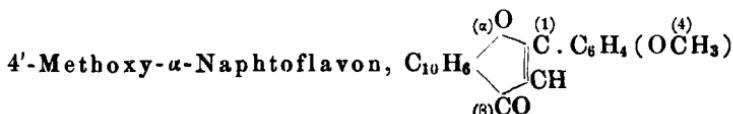
Gef. » 76.05, » 5.58.

## Acetyl-2-Anisalaceto-1-Naphtoldibromid,



Das entstandene Dibromid lässt sich aus einem Gemisch von Chloroform und Aether umkristallisieren. Es bildete weisse Nadelchen vom Schmp. 135.5°.

$C_{22}H_{18}Br_2O_4$ . Ber. Br 31.35. Gef. Br 31.37.



Zur Gewinnung des Naphtoflavan-derivates suspendiert man das eben beschriebene Dibromid in Alkohol und setzt starke Kalilauge hinzu. Ein Theil des Dibromids geht hierbei mit rothgelber Farbe in Lösung und alsbald beginnt die Ausscheidung gelbgefärbter Nadeln. Man unterstützt die völlige Umsetzung durch starkes Schütteln, filtrirt den ausgeschiedenen Krystallbrei ab und befreit ihn von der anhaftenden Mutterlauge, die ein harziges Nebenproduct enthält, durch Abpressen auf einem Thonteller. Beim Umkristallisieren aus viel Alkohol erhält man die Verbindung als hellgelbe Nadeln, die bei 181° schmelzen und sich beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure orange färben. Die Schwefelsäurelösung ist gelb gefärbt und fluorescirt grün.

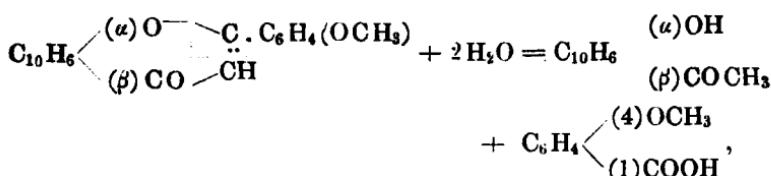
$C_{20}H_{14}O_3$ . Ber. C 79.47, H 4.63.

Gef. » 79.16, » 4.83.

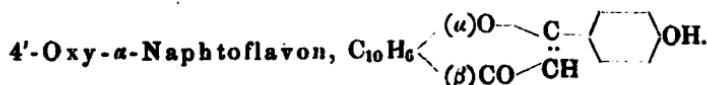
Spaltung des 4'-Methoxy- $\alpha$ -Naphtoflavons durch Natrium-alkoholat.

1½ g 4'-Methoxy- $\alpha$ -Naphtoflavon wurden auf dem Wasserbade mit einer concentrirten, alkoholischen Lösung von 3 g metallischem Natrium einige Stunden lang erhitzt. Als dann wurde der Alkohol durch Einleiten von Wasserdampf vertrieben und die alkalische Flüssigkeit mit Kohlendioxyd gesättigt. Es fiel hierbei ein Niederschlag aus, der aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 103° kry-stallisierte und alle Eigenschaften des 2-Aceto-1-Naphtols besaß. Aus der Natriumbicarbonatlösung liess sich nur noch Anissäure gewinnen.

Das 4'-Methoxy- $\alpha$ -Naphtoflavon hatte somit beim Kochen mit Natriumalkoholat eine Spaltung in 2-Aceto-1-Naphtol und Anissäure erlitten:



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

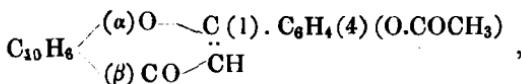


Durch mehrstündigtes Kochen mit Jodwasserstoffsäure lässt sich das 4'-Methoxy- $\alpha$ -Naphtoflavon entmethyliren. Das entstandene 4'-Oxy- $\alpha$ -Naphtoflavon wird mit verdünnter Natronlauge aufgenommen, mit Salzsäure ausgefällt und aus viel Eisessig umkristallisiert. Es bildet feine, sehr schwach gelbliche, fast farblose Nadelchen, die bei 315—316° schmelzen.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3$ . Ber. C 79.16, H 4.16.  
Gef. » 78.77, » 4.44.

Mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Krystalle rein gelb, die Lösung erscheint schwach gelb gefärbt und zeigt eine prachtvolle hellgrüne Fluorescenz. In verdünnter Natronlauge ist das 4'-Oxy- $\alpha$ -Naphtoflavon mit gelber Farbe leicht löslich.

### Das 4'-Acetoxy- $\alpha$ -Naphtoflavon,



krystallisiert aus Eisessig-Alkohol in schönen, weissen Nadeln vom Schmp. 215°.

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 76.36, H 4.24.

Gef. » 76.32, » 4.45.

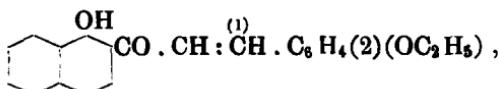
## Bern, Universitätslaboratorium.

152. D. Alperin und St. v. Kostanecki:

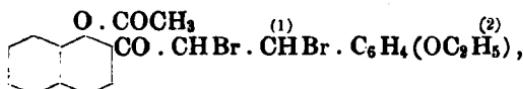
## Ueber das 2'-Aethoxy- $\alpha$ -Naphtoflavan.

(Eingegangen am 30. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

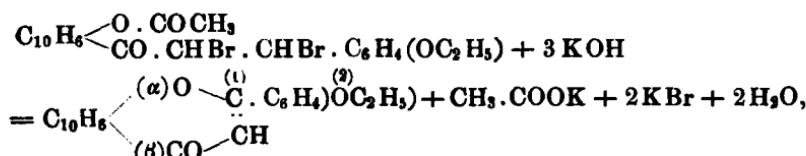
Im Anschluss an die vorstehende Mittheilung haben wir den Aethylsalicylaldehyd mit dem 2-Aceto-1-Naphtol zu dem 2'-Aethoxy-2-Benzalaceto-1-Naphtol:



gepaart, das letztere acetylirt und bromirt und das entstandene Di-bromid:



der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge unterworfen. Wir haben auch in diesem Falle ein Naphtoflavan erhalten:



sodass für die Gewinnung von  $\alpha$ -Naphtoflavonderivaten die Methode von Emilewicz und Kostanecki viel allgemeiner verwendbar ist, als für die Darstellung von Flavonen. Statt der letzteren resultirten nämlich, wie vor Kurzem mitgetheilt wurde<sup>1)</sup>, in mehreren Fällen die mit den Flavonen isomeren Benzalcumarone.

<sup>1)</sup> Emilewicz und Kostanecki, diese Berichte 32, 309; Feuerstein und Kostanecki, ebenda 32, 315; Herstein und Kostanecki, ebenda 32, 318.