

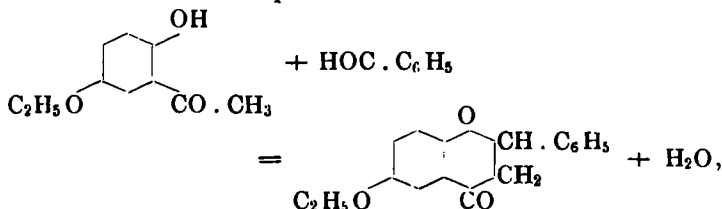
(wodurch es sich von allen anderen Monooxychalkonen deutlich unterscheidet) und wird deshalb von verdünnter kalter Natronlauge nur in geringer Menge aufgenommen. Beim schwachen Erwärmen geht es jedoch vollständig in Lösung, die alsdann orange gefärbt erscheint. Das freie 4'-Oxychalkon ist gleichfalls rothstichig gelb gefärbt, löst sich aber mit gelber Farbe in verdünnter Natronlauge, sodass auch hier die Orthoverbindung gegenüber dem *p*-Derivat denselben Unterschied aufweist, wie in allen oben besprochenen Fällen. Das 3'-Oxychalkon ist nur schwach gelb gefärbt, und auch seine alkoholische Lösung erscheint viel weniger intensiv gefärbt, als diejenige des *p*-Oxychalkons. Hingegen ist seine alkalische Lösung gelb und durchaus nicht heller, als diejenige des 4-Oxychalkons. Wir sind damit beschäftigt, in systematischer Weise noch andere Aldehyde mit den drei Oxyacetophenonen zu paaren, und hoffen hierbei auf Verbindungen zu stossen, bei denen sich der Unterschied im Farbenton deutlicher beobachten lassen wird.

Bern, Universitätslaboratorium.

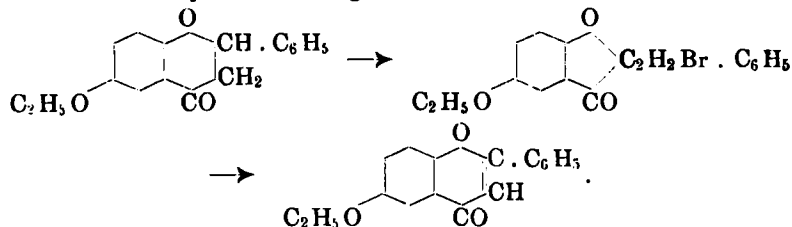
295. St. von Kostanecki und S. Oderfeld: Ueber das 2,4'-Dioxyflavon.

(Eingegangen am 21. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Vor Kurzem haben Kostanecki, Levi und Tambor¹⁾ gezeigt, dass sich der Benzaldehyd mit dem Chinacetophenonmonoäthyläther zu einem Flavanonderivat paaren lässt:



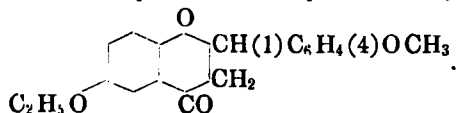
und dass das entstandene 2-Aethoxyflavanon auf folgendem Wege in das 2-Aethoxyflavon übergeführt werden kann:



¹⁾ Diese Berichte 32, 325.

Die hier gefundenen Reactionen werden wohl die Synthese noch mancher Oxyflavone ermöglichen; durch Einwirkung von Anisaldehyd auf den Chinacetophenonmonoäthyläther haben wir in ganz analoger Weise das 2-Aethoxy-4'-Methoxyflavanon und alsdann das 2-Aethoxy-4'-Methoxyflavon resp. das 2,4'-Dioxyflavon erhalten.

2 - Aethoxy - 4' - Methoxyflavanon ,



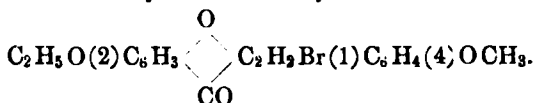
Versetzt man eine warme Lösung von 5 g Chinacetophenonmonoäthyläther¹⁾ und 3 g Anisaldehyd in 40 g Alkohol mit 20 g 50-procentiger Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit roth und erstarrt nach einiger Zeit zu einer rothgefärbten, halbfesten Masse. Man setzt nun Wasser hinzu, filtrirt den orangeroth gefärbten Niederschlag ab und reinigt ihn durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol.

Das 2-Aethoxy-4'-Methoxyflavanon ist in ganz reinem Zustande weiss und zeigt in alkoholischer Lösung bläuliche Fluorescenz. Es krystallisirt in langen, breiten Nadeln, die bei 131—132° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit gelblich-rother Farbe aufgenommen werden. In alkoholischer Kalilauge löst es sich mit rother Farbe; versetzt man diese Lösung mit Wasser, so scheidet sich die freie Verbindung allmählich aus.

$C_{18}H_{18}O_4$. Ber. C 72.48, H 6.04.

Gef. » 72.49, » 6.07.

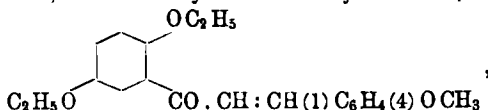
2 - Aethoxy - 4' - Methoxybromflavanon ,



Zu einer Lösung des 2-Aethoxy-4'-Methoxyflavanons in Schwefelkohlenstoff setzt man die äquimolekulare Menge Brom langsam hinzu.

¹⁾ Der Chinacetophenondiäthyläther lässt sich bei Gegenwart von Natronlauge mit dem Anisaldehyd zu dem

2',5'-Diäthoxy - 4 - Methoxychalkon ,



paaren. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in schönen, gelben Nadeln, die bei 76.5—77.5° schmelzen und sich beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure dunkelroth färben, während die Schwefelsäurelösung gelblich roth gefärbt erscheint.

$C_{20}H_{22}O_4$. Ber. C 73.62, H 6.75.

Gef. » 73.92, » 6.64.

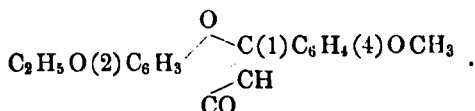
Das Brom wird unter Bromwasserstoff-Entwicklung absorbiert, und es scheidet sich alsbald das schwerlösliche Bromproduct ab. Man lässt den Schwefelkohlenstoff vollständig verdunsten und krystallisirt die zurückgebliebene Krystallmasse aus Alkohol um.

Weisse Nadeln. Schmp. 140—141°.

$C_{18}H_{17}BrO_4$. Ber. C 57.33, H 4.51, Br 21.22.

Gef. » 57.69, » 4.76, » 21.06.

2-Aethoxy-4'-Methoxyflavon,



Versetzt man eine alkoholische Lösung des 2-Aethoxybromflavanons mit 30-procentiger Kalilauge, so beginnt sofort die Ausscheidung gelber, bromfreier Nadeln, die nun aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren erhält man sehr schwach gelblich gefärbte, glänzende Nadeln, die beim Trocknen bei 80° matt werden, indem sie Krystallwasser verlieren.

$C_{18}H_{16}O_4 + H_2O$. Ber. H_2O 5.73. Gef. H_2O 5.84.

Den gelben Ton der Krystalle gänzlich zu beseitigen, ist schwierig; indessen kann es keinem Zweifel unterliegen, dass der Körper in ganz reinem Zustande weiss sein wird. Wir haben aus reinem 2,4'-Dioxyflavon das 2,4'-Diäthoxyflavon dargestellt (s. u.); dasselbe krystallisirt wie alle neutralen Aether der Oxyflavone in rein weissen Nadeln. Das 2-Aethoxy-4'-Methoxyflavon schmilzt bei 134—135° und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe; die Lösung zeigt eine schöne, grüne Fluorescenz.

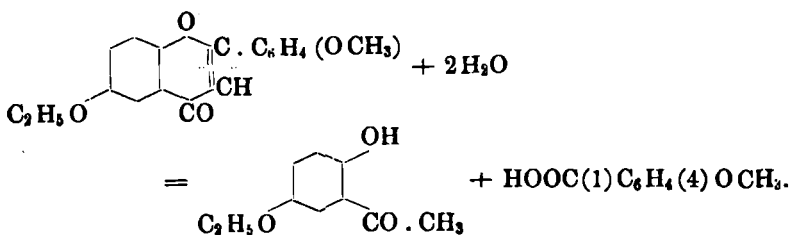
$C_{18}H_{16}O_4$. Ber. C 72.97, H 5.40.

Gef. » 72.90, » 5.65.

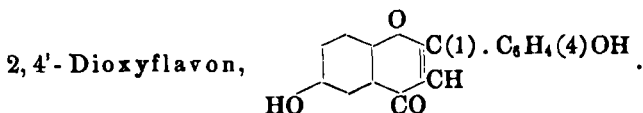
Spaltung des 2-Aethoxy-4'-Methoxyflavons durch Natriumalkoholat.

1 g 2-Aethoxy-4'-Methoxyflavon wurde mit einer Lösung von 2 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 Chinacetophenonmonoäthyläther über. Die zurückgebliebene Flüssigkeit enthielt nur noch Anissäure. Das 2-Aethoxy-4'-Methoxyflavon erlitt also beim Kochen mit Natrium-

alkoholat eine Spaltung in Chinacetophenonmonoäthyläther und Anisäure, entsprechend folgender Gleichung:



Es liefert somit ganz analoge Spaltungsproducte wie das 3-Aethoxyflavon¹⁾, das 3-Aethoxy-4'-Methoxyflavon²⁾, das 3,2'-Diäthoxyflavon³⁾ und das 2-Aethoxyflavon⁴⁾ unter denselben Bedingungen.



Durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure lässt sich das 2-Aethoxy-4'-Methoxyflavon entalkylieren. Das freie 2,4'-Dioxyflavon ist in Alkohol ziemlich schwer löslich und krystallisiert in feinen, farblosen Nadelchen, die um 320° ohne zu schmelzen verkohlen. Beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure färben sich die Kryställchen rein gelb; die Lösung erscheint schwach gelb gefärbt und zeigt eine schwache, grünliche Fluorescenz. In verdünnter Natronlauge ist das 2,4'-Dioxyflavon mit grünlich-gelber Farbe leicht löslich.

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$. Ber. C 70.86, H 3.93.
Gef. » 70.64, » 4.05.

Das 2,4'-Diacetoxyflavon, $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_2(\text{O} \cdot \text{COCH}_3)_2$, krystallisiert aus Eisessig-Alkohol in blendend weissen, voluminösen Nadeln vom Schmp. 207°.

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_6$. Ber. C 67.45, H 4.14.
Gef. » 67.29, » 4.24.

2,4'-Diäthoxyflavon, $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Das 2,4'-Dioxyflavon lässt sich durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Aethylbromid und Kalihydrat auf dem Wasserbade äthyliren. Das 2,4'-Diäthoxyflavon krystallisiert aus verdünntem Alkohol in rein

¹⁾ Emilewicz und Kostanecki, diese Berichte 31, 696.

²⁾ Kostanecki und Osius, diese Berichte 32, 321.

³⁾ Kostanecki und Salis, diese Berichte 32, 1030.

⁴⁾ Kostanecki, Levi, Tambor, loc. cit.

weissen Nadelchen, die bei 143° schmelzen. Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen rein gelb, ihre Lösung erscheint schwach gelb gefärbt und zeigt eine schöne, grüne Fluorescenz.

$C_{19}H_{18}O_4$. Ber. C 73.54, H 5.80.

Gef. » 73.18, » 6.13.

Bern. Universitätslaboratorium.

296. W. Dieckmann: Ueber die Condensation von Oxalester mit Estern der Glutarsäurereihe.

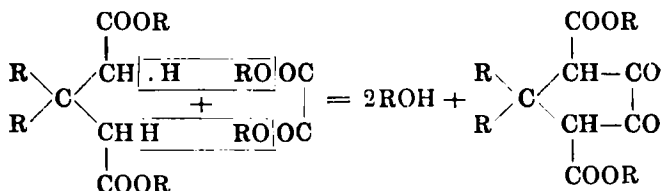
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. Juni.)

In einer Mittheilung über $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäure im vorletzten Heft dieser Berichte (32, 1424) theilt G. Komppa mit, dass er durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Oxalsäure- und Dimethylglutarsäure-Ester einen krystallinischen Ester erhalten habe, dessen genauere Untersuchung noch nicht abgeschlossen sei.

Diese Mittheilung veranlasst mich, in Kürze über einige Versuche zu berichten, die ich in neuerer Zeit im Anschluss an die Synthese des 1.2-Diketopentamethylen-3.5-dicarbonssäureesters (Berichte 27, 965) über die Condensation von Oxalester mit Estern alphylylirter Glutarsäuren mittels Natriumalkoholat angestellt habe.

Wie nach Claisen's Theorie der Natriumalkoholat-Condensationen zu erwarten war, hat sich gezeigt, dass nur diejenigen alphylylirten Glutarsäureester analog dem Glutarsäureester selbst mit Oxalester unter Bildung von Alphyldiketopentamethylendicarbonssäureestern reagiren, welche die beiden CH_2 -Gruppen in α -Stellung zu den Carboxylen intact enthalten. Im Gegensatz zu solchen β -alphylylirten Glutarsäureestern konnte α -Methylglutarsäureester nicht in den entsprechenden Methyldiketopentamethylendicarbonssäureester übergeführt werden. Aus der Formel



ist der Verlauf dieser Reaction bei β -substituirtten Glutarsäureestern leicht ersichtlich. Im Hinblick auf das ausserordentliche Krystalli-