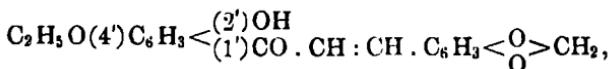


354. St. v. Kostanecki und A. Rózycki:  
Ueber einige Alkyläther des 3.3'.4'-Trioxybenzalcumaranons.  
(Eingegangen am 25. Juli.)

Vor Kurzem haben Emilewicz und der Eine von uns<sup>1)</sup> über die Versuche berichtet, welche die Darstellung des 3.3'.4'-Trioxyflavons bezweckten. Es wurde Piperonal mit dem Resacetophenonmonoäthyläther zum 2'-Oxy-4'-äthoxy-3.4-methylendioxychalkon,



gepaart, dasselbe acetylirt, bromirt und das erhaltene 2'-Acetoxy-4'-äthoxy-3.4-methylendioxychalkondibromid,



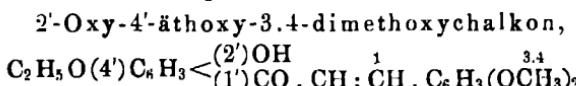
der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge unterworfen. Es resultierte hierbei statt des erwarteten 3-Aethoxy-3'.4'-methylendioxylavons das isomere 3-Aethoxy-piperoualcumaron.

Die Darstellung des 3.3'.4'-Trioxyflavons besitzt aber für den systematischen Ausbau der Flavongruppe ein besonderes Interesse. Es ist dasjenige Trioxyflavon, welches in derselben Beziehung zum Fisetin steht, wie das Luteolin zum Quercetin, oder das Chrysin zum Galangin, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Oxyflavone:	Oxyflavonole:
3.3'.4'-Trioxyflavon	Fisetin (3.3'.4'-Trioxyflavonol),
Luteolin (1.3.3'.4'-Tetraoxyflavon),	Quercetin (1.3.3'.4'-Tetraoxyflavonol),
Chrysin (1.3-Dioxyflavon),	Galangin (1.3-Dioxyflavonol)?

Aus diesem Grunde glaubten wir, das Piperonal bei den eben beschriebenen Reactionen durch andere Alkyläther des Protocatechualdehyds ersetzen zu sollen, und haben hierzu sowohl das Methylvanillin als auch das Aethylvanillin gewählt. Wir gelangten aber auch hier nicht zu dem gewünschten Trioxyflavon, sondern, wie weiter unten gezeigt werden wird, zu Benzalcumaronenderivaten.

Einwirkung des Methylvanillins auf den  
Resacetophenonmonoäthyläther.



Eine warme Lösung von 10 g Resacetophenonmonoäthyläther und 1 g Methylvanillin in 120 g Alkohol wird mit 20 g 50-prozentiger Kaltronlauge versetzt. Nach einem Stehen an einem warmen Orte

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 309.

beginnt die Ausscheidung von intensiv gelb gefärbten Nadeln, deren Menge rasch zunimmt, sodass das Ganze zu einer festen Masse erstarrt. Dieselbe besteht aus dem Natriumsalze des 2'-Oxy-4'-äthoxy-3.4-dimethoxychalkons. Man bringt den Kolbeninhalt in verdünnte Salzsäure, filtrirt und krystallisiert den auf dem Filter gebliebenen Rückstand aus Alkohol oder aus Eisessig um.

Man erhält so gelbe Nadeln vom Schmp. 124—125°, die beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure roth gefärbt werden, während die Schwefelsäure orange gefärbt erscheint.

$C_{19}H_{20}O_5$ . Ber. C 69.51, H 6.10.  
Gef. » 69.24, » 6.12.

2'-Acetoxy-4'-äthoxy-3.4-dimethoxychalkon,  
 $C_2H_5O(4')C_6H_3 < \begin{matrix} (2')O.COCH_3 \\ (1')CO \end{matrix} \begin{matrix} (1) \\ .CH : CH . \end{matrix} \begin{matrix} (3.4) \\ C_6H_3(OCH_3)_2 \end{matrix}$

Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 106°.

$C_{21}H_{22}O_6$ . Ber. C 68.11, H 5.94.  
Gef. » 68.43, » 5.98.

2'-Acetoxy-4'-äthoxy-3.4-dimethoxychalkondibromid,  
 $C_2H_5O(4')C_6H_3 < \begin{matrix} (2')O.COCH_3 \\ (1')CO \end{matrix} \begin{matrix} (1) \\ .CHBr . \end{matrix} \begin{matrix} (3.4) \\ CHBr . C_6H_3(OCH_3)_2 \end{matrix}$

Die Bromirung geschah in Schwefelkohlenstofflösung. Der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückgebliebene Rückstand schied sich aus Benzol-Ligroin als weisses Krystallpulver aus. Schmelzpunkt 112—114° unter Gasentwicklung.

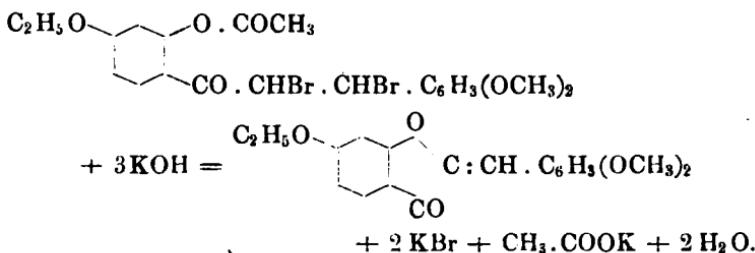
$C_{21}H_{22}Br_2O_6$ . Ber. C 47.55, H 4.15, Br 30.19.  
Gef. » 47.88, » 4.26, » 29.93.

3-Aethoxy-3'.4'-dimethoxybenzalcumaron,  
 $O$   
 $C_2H_5O(3)C_6H_3 \quad C : \begin{matrix} (1) \\ CH . \end{matrix} \begin{matrix} (3.4) \\ C_6H_3(OCH_3)_2 \end{matrix}$   
CO

Das fein pulverisierte Dibromid wurde in warmem Alkohol gelöst und diese Lösung mit starker Kalilauge versetzt. Es begann alsbald die Ausscheidung von gelb gefärbten Nadelchen, die abfiltrirt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Das 3-Aethoxy-3'.4'-dimethoxybenzalcumaron krystallisiert aus diesem Lösungsmittel in gelben Nadeln vom Schmp. 148—149°, die von concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe aufgenommen werden.

$C_{19}H_{18}O_5$ . Ber. C 69.93, H 5.52.  
Gef. » 69.64, » 5.42.

Beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung vom Natriumalkoholat ergab diese Verbindung ein alkalilösliches Harz neben geringen Mengen alkalilöslicher Producte, unter denen jedoch Resacetophenonmonoäthyläther nicht vorhanden war. Der letztere Umstand zeigt, dass hier das 3-Aethoxy-3'.4'-dimethoxyflavon nicht vorliegen kann. Die gelbe Farbe der Krystalle, ihre Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure und das Verhalten beim Kochen mit Natriumalkoholat lassen hingegen keinen Zweifel übrig, dass der von uns erhaltene Körper als das 3-Aethoxy-3'.4'-dimethoxybenzalcumaranon anzusprechen ist, welches aus dem obigen Dibromid nach folgender Gleichung entstanden ist:



### Einwirkung des Aethylvanillins auf den Resacetophenonmonoäthyläther.

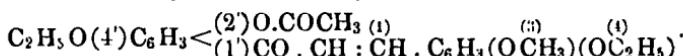
2'-Oxy-4.4-diäthoxy-3-methoxychalkon,



Die Paarung des Aethylvanillins mit dem Resacetophenonmonoäthyläther erfolgt unter denselben Bedingungen und unter denselben Erscheinungen, wie wir sie bei der Einwirkung des Methylvanillins oben beschrieben haben. Beim Umkristallisiren aus Alkohol erhält man kurze, breite, tiefgelbe Prismen vom Schmp. 121—122°. Von concentrirter Schwefelsäure werden die Krystalle dunkelroth gefärbt und geben eine orange gefärbte Lösung.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_5$ . Ber. C 70.17, H 6.43.  
Gef. » 69.82, » 6.37.

2'-Acetoxy-4.4-diäthoxy-3-methoxychalkon,

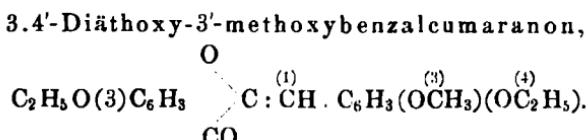


Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 103—104°.

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_6$ . Ber. C 68.75, H 6.25.  
Gef. » 66.65, » 6.25.

**Das**

**2'-Acetoxy-4,4'-diäthoxy-3-methoxychalkondibromid,**  
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(4')\text{C}_6\text{H}_3 < \begin{matrix} (2')\text{O} \cdot \text{COCH}_3 \\ (1')\text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5), \end{matrix}$   
 bildet aus Aether weisse Krystallkrusten. Schmp. 107—108°.  
 $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{Br}_2$ . Ber. Br 29.35. Gef. Br 29.21.



Intensiv gelb gefärbte Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 133—135°.  
 Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure eosinroth.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_5$ . Ber. C 70.58, H 5.88.  
 Gef. » 70.28, » 6.22.

Bern, Universitätslaboratorium.

**355. St. v. Kostanecki und J. Tambor:  
 Versuche zur Synthese von Chrysinderivaten.**

(Eingegangen am 25. Juli.)

Die Resultate, die uns die synthetischen Versuche in der Flavongruppe<sup>1)</sup> bereits liefert haben, veranlassten uns, auch die Synthese des Chrysins<sup>2)</sup>, dieses geschichtlich so wichtigen Farbstoffes, von dem die Erkenntniss der Flavonfarbstoffe ausgegangen ist, in Angriff zu nehmen. Wir hofften sogar mit ziemlicher Sicherheit, auf Grund der folgenden Ueberlegung zum Ziele zu gelangen, indem wir die von Emilewicz und Kostanecki für die Synthese des Oxyflavons benutzte Methode in die Phloroglucinreihe übertrugen. Die meisten<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Emilewicz und Kostanecki, diese Berichte 31, 696; Kostanecki, diese Berichte 31, 705; Feuerstein und Kostanecki, diese Berichte 31, 1757; Kostanecki und Ludwig, diese Berichte 31, 2951; Kostanecki und Osius, diese Berichte 32, 321; Kostanecki und Salis, diese Berichte 32, 1030; Keller und Kostanecki, diese Berichte 32, 1034; Alperin und Kostanecki, diese Berichte 32, 1037.

<sup>2)</sup> Piccard, diese Berichte 6, 884; 7, 888 und 1485; 10, 176; Kostanecki, diese Berichte 26, 2901.

<sup>3)</sup> Der Chinacetophenonmonoäthyläther ergab mit Benzaldehyd kein Chalconderivat, sondern das 2-Aethoxyflavanon, aber auch diese Verbindung liess sich in das 2-Aethoxyflavon überführen (Kostanecki, Levi, Tambor, diese Berichte 32, 326).