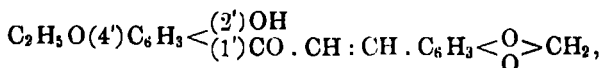


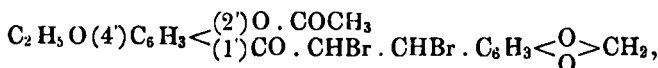
354. St. v. Kostanecki und A. Różycki:
 Ueber einige Alkyläther des 3.3'.4'-Trioxybenzalcumaranons.

(Eingegangen am 25. Juli.)

Vor Kurzem haben Emilewicz und der Eine von uns¹⁾ 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-methyldioxychalkon,



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



der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge unterworfen. Es resultirte hierbei statt des erwarteten 3-Aethoxy-3'.4'-methyldioxyflavons das isomere 3-Aethoxy-piperonalcumaranon.

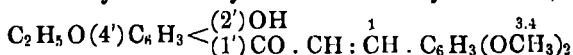
Die Darstellung des 3.3'.4'-Trioxyflavons besitzt aber für den systematischen Ausbau der Flavongruppe ein besonderes Interesse. Es ist dasjenige Trioxyflavon, welches in derselben Beziehung zum Fisetin steht, wie das Luteolin zum Quercetin, oder das Chrysin zum Galangin, wie die folgende Zusammenstellung 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 Äthylvanillin gewählt. Wir gelangten aber auch hier nicht zu dem gewünschten Trioxyflavon, sondern, wie weiter unten gezeigt werden wird, zu Benzalcumaranonderivaten.

Einwirkung des Methylvanillins auf den
 Resacetophenonmonoäthyläther.

2'-Oxy-4'-äthoxy-3.4-dimethoxychalkon,



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

¹⁾ Diese Berichte 32, 309.

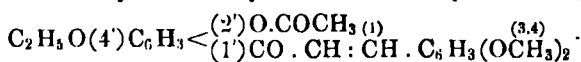
beginnt die Ausscheidung von intensiv gelb gefärbten Nadeln, deren Menge rasch zunimmt, sodass das Ganze zu einer festen Masse erstarrt. Dieselbe besteht aus dem Natriumsalze des 2'-Oxy-4'-äthoxy-3,4-dimethoxychalkons. Man bringt den Kolbeninhalt in verdünnte Salzsäure, filtrirt und krystallisirt den 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,

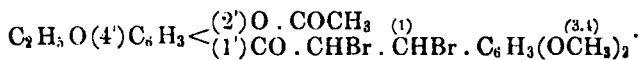


Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 106°.

$C_{21}H_{22}O_5$. Ber. C 68.11, H 5.94.

Gef. » 68.43, » 5.98.

2'-Acetoxy-4'-äthoxy-3,4-dimethoxychalkondibromid,

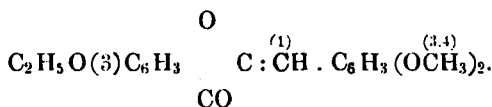


Die Bromirung geschah in Schwefelkohlenstofflösung. Der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückgebliebene Rückstand schied sich aus Benzol-Ligroin als weisses Krystallpulver aus. Schmelzpunkt 112—114° unter Gasentwicklung.

$C_{21}H_{22}Br_2O_5$. Ber. C 47.55, H 4.15, Br 30.19.

Gef. » 47.88, » 4.26, » 29.93.

3-Aethoxy-3',4'-dimethoxybenzalcumaranon,



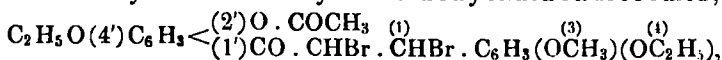
Das fein pulverisirte Dibromid wurde in warmem Alkohol gelöst und diese Lösung mit starker Kalilauge versetzt. Es begann alsbald die Ausscheidung von gelb gefärbten Nadelchen, die abfiltrirt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Das 3-Aethoxy-3',4'-dimethoxybenzalcumaranon krystallisirt aus 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.

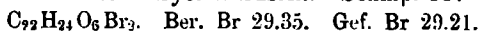
Gef. » 69.64, » 5.42.

Das

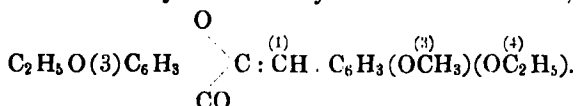
2'-Acetoxy-4.4'-diäthoxy-3-methoxychalkondibromid,



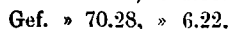
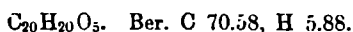
bildet aus Aether weisse Krystallkrusten. Schmp. 107—108°.



3.4'-Diäthoxy-3'-methoxybenzalcumaranon,



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



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 Flavongruppe¹⁾ bereits geliefert haben, veranlassten uns, auch die Synthese des Chrysins²⁾, 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 meisten³⁾

¹⁾ 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.

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

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