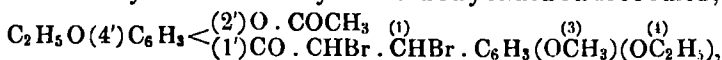
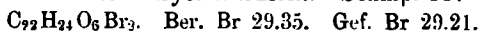


Das

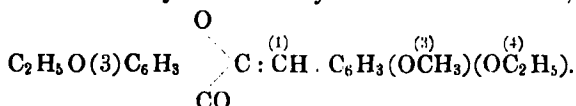
2'-Acetoxy-4.4'-diäthoxy-3-methoxychalkondibromid,



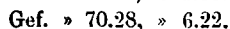
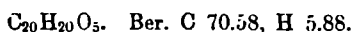
bildet aus Aether weisse Krystallkrusten. Schmp. 107—108°.



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.)

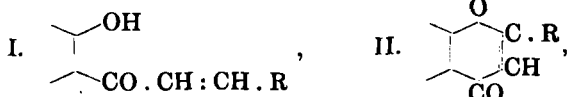
Die Resultate, die uns die synthetischen Versuche in der Flavongruppe¹⁾ bereits geliefert haben, veranlassten uns, auch die Synthese des Chrysins²⁾, dieses geschichtlich so wichtigen Farbstoffes, von dem die Erkenntniss der Flavonfarbstoffe ausgegangen ist, in Angriff zu nehmen. Wir hofften sogar mit 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.

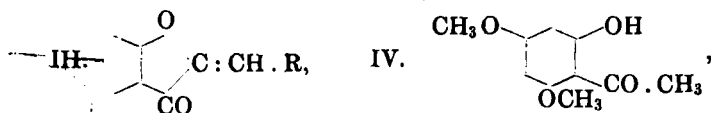
²⁾ Piccard, diese Berichte 6, 884; 7, 888 und 1485; 10, 176; Kostanecki, diese Berichte 26, 2901.

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).

der zu unseren Versuchen benutzten *o*-Oxyacetophenone (*o*-Oxyacetophenon, 2-Aceto-1-naphtol, Resacetophenonmonoäthyläther) liessen sich nämlich mit aromatischen Aldehyden zu *o*-Oxychalkonen (I) paaren, und in allen Fällen führten die mittels Benzaldehyd dargestellten *p*-Oxychalkone zu Flavonderivaten (II),



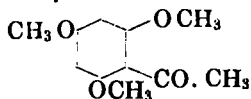
während bei Anwendung von anderen Aldehyden häufig Cumaranon-derivate (III) resultirten. Da wir bei einer Synthese des Chrysins von dem aus Phloracetophenondimethyläther (IV),



und Benzaldehyd dargestellten 1,3-Dimethoxychalkon ausgehen mussten, so war die Erwartung berechtigt, dass die Ringschliessung in ganz analoger Weise stattfinden würde, wie in den eben angeführten Fällen. Der Versuch zeigte jedoch, dass in der Phloroglucinreihe bereits das Benzaldehydproduct ein Oxindogenid ergibt.

Der Phloracetophenondimethyläther ist von Friedländer und Schnell¹⁾ aus dem Phloracetophenontrimethyläther erhalten worden, welch' letzterer durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Phloroglucintrimethyläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellt wurde. Bei der Wiederholung der Versuche von Friedländer und Schnell ergab sich, dass zunächst die Methode zur Darstellung des Phloracetophenontrimethyläthers erheblich verbessert werden musste, um diese Verbindung in der zu unseren Versuchen nothwendigen Menge zu erhalten.

Phloracetophenontrimethyläther,



Vor Kurzem haben Nencki und Stoeber²⁾ das sublimirte Eisenchlorid als Condensationsmittel für die Darstellung von Ketonen empfohlen. Wir haben in ganz analoger Weise Acetylchlorid auf Phloroglucintrimethyläther bei Gegenwart von sublimirtem Eisenchlorid einwirken lassen und hierbei ganz vorzügliche Resultate erhalten.

¹⁾ Diese Berichte 30, 2152.

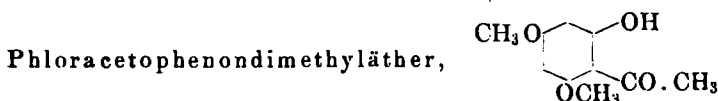
²⁾ Diese Berichte 30, 1768.

5 g Phloroglucintrimethyläther¹⁾ und 6 g Acetylchlorid werden in 25 g Schwefelkohlenstoff gelöst und 8 g sublimiertes Eisenchlorid allmählich eingetragen. Es tritt eine stürmische Reaction ein unter Entwicklung von Salzsäuredämpfen. Man verjagt den Schwefelkohlenstoff vollständig durch Erhitzen auf dem Wasserbade, wäscht den Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser und krystallisirt ihn aus verdünntem Alkohol um. Die Ausbeute an Keton lässt nach diesem Verfahren nichts zu wünschen übrig. Der Phloracetophenontrimethyläther krystallisirte in langen, breiten, gestreiften Prismen vom Schmp. 100°.

$C_{11}H_{14}O_4$. Ber. C 62.85, H 6.66.

Gef. » 62.76, » 6.71.

Bei halbstündigem Erhitzen auf 110° mit der gleichen Gewichtsmenge Aluminiumchlorid wird, wie Friedländer und Schnell beobachtet haben, eine Methylgruppe abgespalten und es resultirt der



Blättchen (aus verdünntem Alkohol); Schmp. 82—83°.

$C_{10}H_{12}O_4$. Ber. C 61.22, H 6.12.

Gef. » 61.42, » 6.28.

Der Acetyl-Phloracetophenondimethyläther, $C_6H_2(OCH_3)_2(OH).COCH_3$, wurde durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellt und krystallisirt aus Alkohol in farblosen, gestreiften Prismen vom Schmp. 107°.

$C_{12}H_{14}O_5$. Ber. C 60.50, H 5.88.

Gef. » 60.36, » 5.94.

Phloracetophenontriäthyläther, $C_6H_2(O^{2,4,6}C_2H_5)_3(CO^{1}CH_3)$.

Mit derselben Leichtigkeit, wie auf den Phloroglucintrimethyläther, reagirt auch Acetylchlorid bei Gegenwart von sublimiertem Eisenchlorid auf den Phloroglucintriäthyläther²⁾. Der entstandene Phloracetophenontriäthyläther krystallisirt aus verdünntem Alkohol in rhombischen Täfelchen, die bei 75° schmelzen.

$C_{14}H_{20}O_4$. Ber. C 66.66, H 7.93.

Gef. » 66.82, » 8.25.

¹⁾ Den Phloroglucintrimethyläther haben wir uns aus Cotorindenrückständen (Hesse und Jobst, Ann. d. Chem. 199, 54, Ciamician und Silber, diese Berichte 25, 1123; Friedländer und Schnell, l. c.) dargestellt.

²⁾ Dargestellt aus Phloroglucindiäthyläther (Weidel und Pollak, Monatshefte für Chemie 18, 354).

Phloracetophenondiäthyläther, $C_6H_2(O\overset{4,6}{C_2H_5})_2(\overset{2}{OH})(\overset{1}{COCH_3})$.

Darstellung durch Erhitzen des Phloracetophenontriäthyläthers mit Aluminiumchlorid. Weisse Nadelchen (aus verdünntem Alkohol) vom Schmp. 85° .

$C_{12}H_{16}O_4$. Ber. C 64.28, H 7.14.

Gef. » 64.43, » 7.40.

Einwirkung

von Benzaldehyd auf Phloracetophenondimethyläther.

(Bearbeitet zusammen mit Hrn. T. Emilewicz.)

2'-Oxy-4'.6'-Dimethoxychalkon,

$C_6H_2(O\overset{4',6'}{CH_3})_2(\overset{2'}{OH})(\overset{1'}{CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5})$.

3 g Phloracetophenondimethyläther und 1.65 g Benzaldehyd werden in 30 g Alkohol gelöst und die warme Lösung alsdann mit 6 g 50-procentiger Natronlauge versetzt. Nach einigem Stehen an einem warmen Orte beginnt die Ausscheidung von langen, intensiv gelben Nadeln, deren Menge rasch zunimmt, sodass der ganze Kolbeninhalt zu einem festen Brei erstarrt. Das ausgeschiedene Natriumsalz wird schon durch Zusatz von Wasser theilweise in das freie 2'-Oxy-4'.6'-Dimethoxychalkon übergeführt. Behufs vollständiger Zersetzung trägt man den Kolbeninhalt in verdünnte Salzsäure ein, presst den Niederschlag auf porösem Thon ab und krystallisirt ihn aus Alkohol um. Man erhält so prachtvolle, zu Rosetten vereinigte, gelbe Nadeln, die bei $91-92^\circ$ schmelzen.

$C_{17}H_{16}O_4$. Ber. C 71.83, H 5.63.

Gef. » 71.89, » 5.86.

Das 2'-Oxy-4'.6'-Dimethoxychalkon ist in wässrigen Alkalien nur spurenweise löslich, von kochender Natronlauge wird es angegriffen, indem Benzaldehydgeruch auftritt. Mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Krystalle orange, während die Lösung gelb bis hellorange gefärbt erscheint.

2' - Acetoxy - 4'.6' - Dimethoxychalkon,

$C_6H_2(O\overset{4',6'}{CH_3})_2(O \cdot \overset{2'}{COCH_3})(\overset{1'}{CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5})$.

Weisse Blättchen (aus Alkohol). Schmp. $129-130^\circ$.

$C_{19}H_{18}O_5$. Ber. C 69.99, H 5.52.

Gef. » 69.84, » 5.77.

2' - Acetoxy - 4'.6' - Dimethoxybromchalkondibromid,

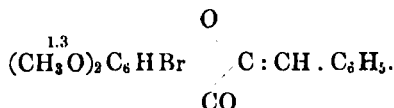
$C_8HBr(O\overset{4',6'}{CH_3})_2(O \cdot \overset{2'}{COCH_3})(\overset{1'}{CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5})$.

Die Bromirung geschah in Schwefelkohlenstofflösung. Beim Verdampfen des Lösungsmittels entwich reichlich Bromwasserstoffsäure,

und es hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, der aus viel Alkohol in weissen Blättchen krystallisirte. Dieselben schmolzen beim raschen Erhitzen bei 185° und zersetzten sich oberhalb dieser Temperatur unter Gasentwicklung. Die Analyse stellte fest, dass das 2'-Acetoxy-4'.6'-Dimethoxychalkon nicht allein zwei Atome Brom addirt hatte, sondern dass noch ein Wasserstoffatom, zweifellos im Phloroglucinreste, durch Brom substituirt worden war.

$C_{19}H_{17}Br_3O_5$. Ber. Br 42.40. Gef. Br 42.18.

1.3-Dimethoxy-Benzal bromcumaranon,

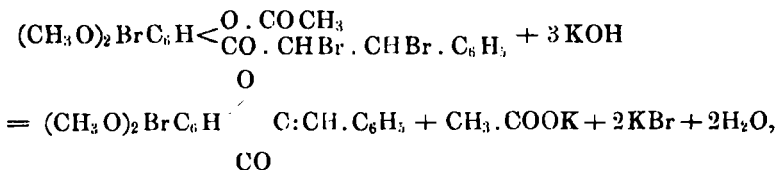


Suspendirt man das eben beschriebene Bromdibromid in warmem Alkohol und setzt starke Kalilauge hinzu, so geht beim starken Schütteln Alles in Lösung, und alsbald beginnt die Ausscheidung von kleinen Nadelchen, die in reinem Zustande farblos sind und nur in Folge einer geringen Verunreinigung schwach violetroth gefärbt erscheinen. Man fällt Alles durch Zusatz von Wasser, krystallisirt den entstandenen Niederschlag aus viel Benzol um und erhält so weisse Nadelchen, die bei 223° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit Orange-Farbe aufgenommen werden.

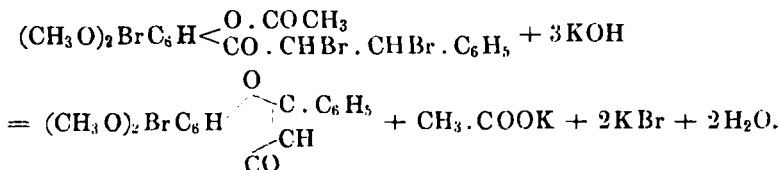
$C_{17}H_{13}BrO_4$. Ber. C 56.54, H 3.60, Br 22.10.

Gef. » 56.81, » 4.01, » 22.23.

Der neue Körper konnte, seiner Entstehung nach, entweder ein Oxindogenid:



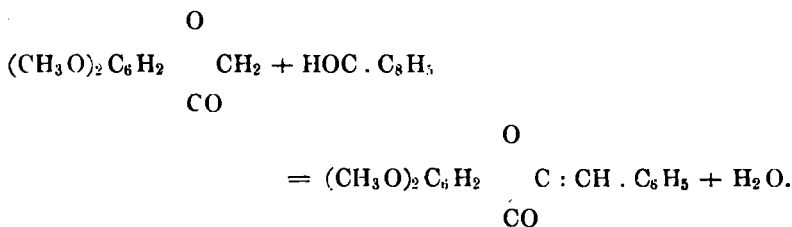
oder der Bromchrysendimethyläther:



sein.

Trotzdem nun der Körper im Gegensatz zu den von uns beschriebenen Oxindogeniden farblos ist, möchten wir ihn doch nicht als

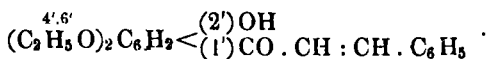
Bromchrysindimethyläther ansprechen, da, wie uns Hr. Prof. Piccard mitzutheilen die Güte hatte, das Dibromchrysin von concentrirter Schwefelsäure mit rein gelber Farbe aufgenommen wird. Die orange Färbung rührte bei unserem Präparate nicht etwa von einer Verunreinigung mit dem gleichzeitig entstandenen Oxindogenid her ¹⁾, denn nach mehrfachem Umkrystallisiren verminderte sich die Intensität der Färbung durchaus nicht. Die Auffassung dieses Körpers als 1.3-Dimethoxy-Benzalbromcumaranon steht übrigens mit den bekannten Thatsachen nicht im Widerspruch. Friedländer und Schnell haben nämlich durch Einwirkung von Benzaldehyd auf das 1.3-Dimethoxycumaranon auch ein »kaum gefärbtes« Condensationsproduct erhalten, welches, wie aus der Arbeit von Kesselkaul und Kostanecki ²⁾ folgt, als das 1.3-Dimethoxybenzalcumaranon anzusehen ist:



Einwirkung von Benzaldehyd auf Phloracetophenon-diäthyläther.

(Bearbeitet zusammen mit Hrn. B. Bednarski.)

2'-Oxy-4'.6'-Diäthoxychalkon,



Die Darstellung dieser Verbindung geschah unter denselben Bedingungen wie jene des 2'-Oxy-4'.6'-Dimethoxychalkons; nur erstarrte hier die Flüssigkeit nicht zu einer gelben Masse. Das schwerlösliche Natriumsalz schied sich erst beim Eingiessen in Wasser aus.

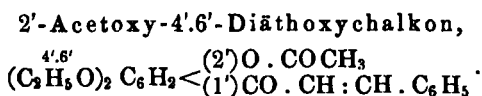
Das 2'-Oxy-4'.6'-Diäthoxychalkon krystallisirt aus Alkohol in langen, zu Rosetten gruppirten, tiefgelben Nadeln vom Schmp. 118—119°. Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Krystalle orange und liefern eine gelbe Lösung.

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Ber. C 73.06, H 6.42.

Gef. » 72.70, » 6.21.

¹⁾ Vgl. Kostanecki und Osius, diese Berichte 32, 321 und Kostanecki und Salis, diese Berichte 32, 1030.

²⁾ Diese Berichte 29, 1886.

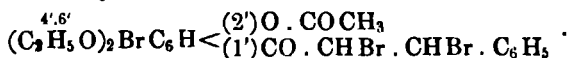


Schwach gelbe Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 25°.

$C_{21}H_{22}O_5$. Ber. C 71.19, H 6.21.

Gef. » 71.24, » 6.22.

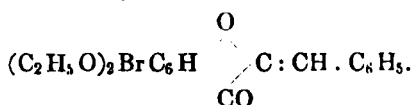
2'-Acetoxy-4'.6'-Diäthoxybromchalkoudibromid,



Weisse, lang gestreckte Blättchen. Schmp. 169—170° unter Gasentwicklung.

$C_{21}H_{21}Br_3O_5$. Ber. Br 40.44. Gef. Br 40.02.

1.3-Diäthoxy-Benzal bromcumaranon,



Da beim Suspendiren des oben beschriebenen Bromdibromids in warmem alkoholischem Kali ein beträchtlicher Theil des Bromderivats unangegriffen blieb, so haben wir es in warmem Pyridin gelöst und diese Lösung zuerst mit Alkohol, alsdann mit 30-procentiger Kalilauge versetzt.

Es fiel ein krystallinischer Körper aus, der aus Benzol, von dem er in der Wärme leicht aufgenommen wurde, in schwach gelblich gefärbten, kurzen Nadeln vom Schmp. 205° krystallisirte.

$C_{19}H_{17}BrO_4$. Ber. C 58.65, H 4.37, Br 20.51.

Gef. » 58.80, » 4.60, » 20.64.

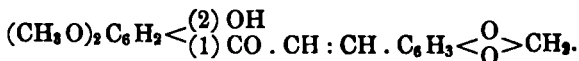
Gegen concentrirte Schwefelsäure verhielt sich diese Verbindung genau wie das 1.3-Dimethoxy-Benzal bromcumaranon, weshalb wir glauben, auch sie als ein Oxindogenid auffassen zu sollen.

Einwirkung von Piperonal auf Phloracetophenon-dimethyläther.

(Bearbeitet zusammen mit Hrn. F. Herstein.)

Im Hinblick auf eine mögliche Synthese des Luteolins, welches nach Perkin das 1.3.3'.4'-Tetraoxyflavon sein soll, haben wir gleichzeitig mit den eben beschriebenen Versuchen Piperonal auf Phloracetophenondimethyläther einwirken lassen und die Umsetzungen des entstandenen 2'-Oxy-4'.6'-dimethoxy-3.4-methylendioxychalkons studirt.

2'-Oxy-4'.6'-dimethoxy-3.4-methylenedioxychalkon,



Die Einwirkung des Piperonals auf den Phloracetophenondimethyläther erfolgt sehr leicht, wenn man genau die Versuchsbedingungen einhält, die oben für die Paarung des Benzaldehyds mit dem Phloracetophenondimethyläther angegeben sind. Das Ende der Reaction erkennt man auch hier daran, dass die Reactionsflüssigkeit zu einer festen, gelben Masse erstarrt, welche aus dem schwer löslichen Natriumsalze des entstandenen Chalkonderivats besteht.

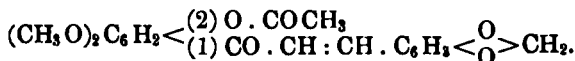
Das 2'-Oxy-4'.6'-dimethoxy-3.4-methylenedioxychalkon ist in Alkohol schwer löslich und bildet feine, zu Büscheln vereinigte, gelbe Nadeln vom Schmp. 162—163°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6$. Ber. C 65.85, H 4.87.

Gef. » 65.72, » 4.99.

Concentrirte Schwefelsäure nimmt die Krystalle mit schön rother Farbe auf; die Lösung wird jedoch bald missfarbig.

2'-Acetoxy-4'.6'-dimethoxy-3.4-methylenedioxychalkon,

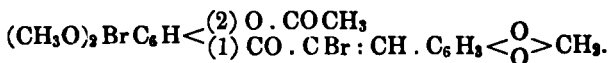


Fast farblose Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 120—121°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_7$. Ber. C 64.86, H 4.86.

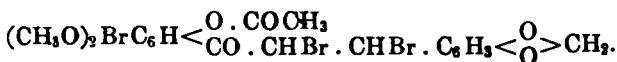
Gef. » 65.00, » 5.01.

2'-Acetoxy-4'.6'-dimethoxy-3.4-methylenedioxy-dibromchalkon,



Die Bromirung geschah in Chloroformlösung. Beim Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieb eine feste Krystallmasse, die aus Chloroform-Alkohol in Form von weissen Täfelchen krystallisirte. Dieselben schmolzen unter Gasentwicklung bei 168°.

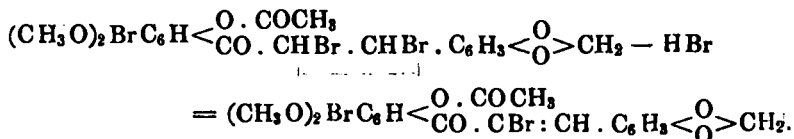
Nach den Erfahrungen, die wir bei der Bromirung des oben beschriebenen 2'-Acetoxy-4'.6'-dimethoxychalkons gemacht hatten, erwarteten wir hier die Bildung eines Körpers von der Formel:



Die Analyse ergab aber, dass das Bromirungsproduct ein Molekül Bromwasserstoffsäure weniger enthält, als diese Formel verlangt.

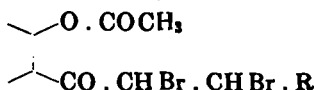
$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_7$. Ber. Br 30.23. Gef. Br 30.43.

Da beim Behandeln mit alkoholischem Kali ein Oxindogenid entsteht, so muss die Abspaltung der Bromwasserstoffsäure in folgendem Sinne angenommen werden:

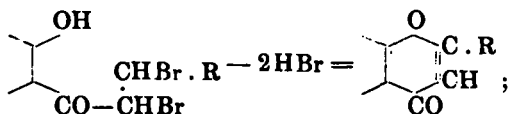


Dieses Ergebniss, welches zeigt, in welchem Sinne die 2'-Acetoxychalkondibromide¹⁾ ein Molekül Bromwasserstoffsäure leicht verlieren, giebt uns eine Erklärung für die Thatsache, dass wir beim Behandeln dieser Dibromide mit alkoholischem Kali in einigen Fällen Flavone, in anderen dagegen Benzalcumaranone erhalten haben.

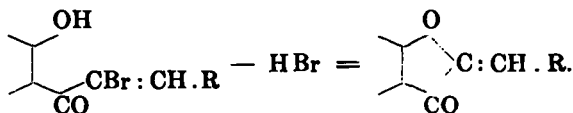
Beim Behandeln der *o*-Acetoxychalkondibromide,



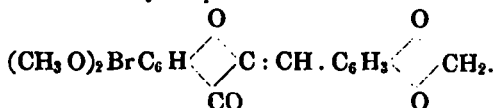
mit alkoholischem Kali verlaufen nämlich drei Reactionen neben einander: 1. die Verseifung der Acetylgruppe, 2. die Ringschliessung 3. die seitliche Bromwasserstoffabspaltung. Findet die Verseifung zuerst statt, so können Flavone entstehen:



wird aber zuerst ein Molekül Bromwasserstoffsäure in dem ermittelten Sinne abgespalten, so muss ein Benzalcumaranon resultiren:



1.3-Dimethoxy-Piperonalbromcumaranon,



Suspendirt man das eben beschriebene Bromproduct in Alkohol und giebt Kalilauge zu, so geht die Substanz theilweise in Lösung: alsbald aber beginnt die Ausscheidung von gelb gefärbten Nadeln. Durch starkes Schütteln unterstützt man die vollständige Umsetzung,

¹⁾ Freilich müssen wir dahingestellt sein lassen, ob alle Chalkondibromide in demselben Sinne ein Molekül Bromwasserstoffsäure leicht abspalten.

fügt dann Wasser hinzu und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag aus Eisessig oder Pyridin-Alkohol um. (Die Lösung im letzteren Gemisch zeigt eine deutliche grüne Fluorescenz.) Das 1.3-Dimethoxy-piperonalbromcumaranon krystallisirt in mikroskopisch kleinen, gelben Kryställchen, die bei 274° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit carminrother Farbe aufgenommen werden.

$C_{18}H_{13}BrO_6$. Ber. C 53.36, H 3.21, Br 19.70.

Gef. » 53.37, » 3.43, » 19.98.

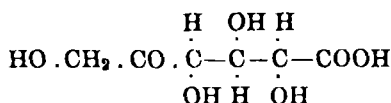
Bern, Universitätslaboratorium.

356. Otto Ruff: Zur Kenntniss der Oxygluconsäure.

[Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. August.)

Bei geeigneter Oxydation von gluconsaurem Calcium erhält man, wie ich früher¹⁾ gezeigt habe, *d*-Arabinose. Die nach Entfernung der *d*-Arabinose durch Auskneten mit Alkohol verbleibenden Calcium- und Eisen-Salze besitzen ein beträchtliches Reductionsvermögen, und es war deshalb anzunehmen, dass dieselben die Calciumsalze von Oxyketon- oder Aldehyd-Säuren enthalten. Es gelang mir, ein solches Dank seiner Schwerlöslichkeit zu isoliren, und dieses zeigte die gleichen Eigenschaften, wie das von Boutroux²⁾ durch Bacteriengährung aus gluconsaurem Calcium erhaltene Salz der Oxygluconsäure, der dieser die Constitution:



zuertheilt. Ich halte die beiden Präparate für identisch, obschon mir ein directer Vergleich nicht möglich war.

Da sich in der Literatur der Kohlenhydrate noch eine zweite Oxygluconsäure von Walter Tiemann³⁾ findet, so war ich bemüht, auch diese mit der von mir erhaltenen zu vergleichen, kam aber zu dem Schlusse, dass Hr. Tiemann im Wesentlichen nur Gluconsäure unter Händen hatte, die durch einige andere Säuren, darunter wohl auch etwas Oxygluconsäure, verunreinigt war.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1573; 32, 550.

²⁾ L. Boutroux, Ann. de chim. et de phys. VI, 21, 565. Compt. rend. 127, 1224.

³⁾ Walter Tiemann, Zeitschrift des Ver. f. d. Rübenzuckerind. des Deutsch. R. 40, 787.