

Die Entäthyllirung des 2.2'-Diäthoxyflavons geschah durch mehrstündiges Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure. Das aus ziemlich viel Alkohol umkrystallisierte 2.2'-Dioxyflavon bildete sehr schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmp. 304—305°, die sich in Natronlauge mit gelber Farbe leicht lösten. Mit concentrirter Schwefelsäure färbten sich die Krystallchen rein gelb, die Lösung erschien schwach gelb gefärbt und besass, namentlich nach einigem Stehen, eine grüne Fluorescenz.

$C_{15}H_{10}O_4$. Ber. C 70.86, H 3.93.
Gef. » 71.00, » 4.19.

2.2'-Diacetoxyflavon, $C_{15}H_8O_2(O.COCH_3)_2$. Kleine, dicke, weisse Prismen (aus verdünntem Alkohol), Schmp. 148—149°.

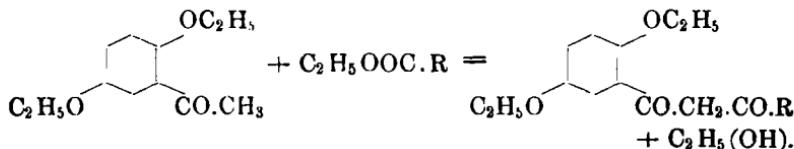
$C_{19}H_{14}O_6$. Ber. C 67.45, H 4.14.
Gef. » 67.57, » 4.23.

Bern, Universitätslaboratorium.

409. C. Crivelli und St. v. Kostanecki: Ueber das
 β -Methyl-2-Oxychromon.

(Eingegangen am 1. August.)

Ebenso wie das *o*-Aethoxyacetophenon¹⁾, der Resacetophenondiäthyläther²⁾ und der Phloracetophenontriäthyläther³⁾, lässt sich auch der Chinacetophenondiäthyläther mit Säureestern (Essigester, Benzoësäureäthylester) zu β -Diketonen paaren:



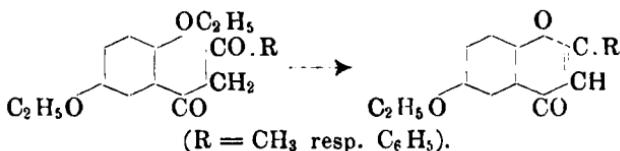
Die erhaltenen β -Diketone lassen sich, wie alle bisher bekannten *o*-Aethoxy- β -Diketone, durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure in

¹⁾ Kostanecki und Tambor, diese Berichte 33, 330.

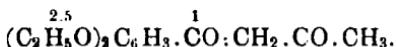
²⁾ Bloch und Kostanecki, diese Berichte 33, 471.

³⁾ Emilewicz, Kostanecki, Tambor, diese Berichte 32, 2448;
Czajkowski, Kostanecki, Tambor, diese Berichte 33, 1988.

Chromonderivate (β -Methyl-2-Oxychromon, resp. 2-Oxyflavon) überführen:



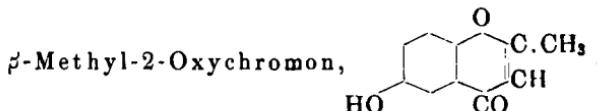
2.5-Diäthoxy-Acetylacetophenon,



Zu einer Lösung von 5 g Chinacetophenondiäthyläther und 6 g Essigsäureäthylester werden 0.6 g granulirtes metallisches Natrium zugegeben. Nach kurzem Schütteln tritt starke Erwärmung ein, und es entsteht eine feste, schwach gelb gefärbte Masse, die nach vollständigem Erkalten in sehr verdünnte Essigsäure eingetragen wird. Man schüttelt nun das Ganze mit Aether aus und entzieht der ätherischen Schicht das gebildete β -Diketon durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge. Nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung mit verdünnter Essigsäure wird der erhaltene Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Farblose, breite Spiesse vom Schmp. 60°, deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt wird.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Ber. C 67.20, H 7.20.

Gef. » 66.73, » 7.04.



Um das 2.5-Diäthoxy-Acetylacetophenon direct in das β -Methyl-2-Oxychromon überzuführen, muss man es längere Zeit mit starker Jodwasserstoffsäure kochen. Beim Eintragen der Reactionsmasse in Natriumbisulfatlösung erhält man einen voluminösen Niederschlag, der aus Alkohol in langen, schwach gelben Prismen vom Schmp. 247° krystallisiert.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3$. Ber. C 68.18, H 4.54.

Gef. » 68.34, » 4.64.

In Alkalien ist das β -Methyl-2-Oxychromon mit schwach gelber Farbe leicht löslich. Die Lösung der Krystalle in concentrirter Schwefelsäure ist farblos und besitzt grünlich-blaue Fluorescenz.

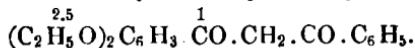
β -Methyl-2-Acetoxychromon, $C_9H_8O_3(CH_3)(O.COCH_3)$.

In der üblichen Weise dargestellt, krystallisiert das β -Methyl-2-Acetoxychromon aus verdünntem Alkohol in langen, feinen, seideglänzenden Nadeln, die bei 99° schmelzen.

$C_{12}H_{10}O_4$. Ber. C 66.05. H 4.58.

Gef. » 66.13, » 4.80.

2.5-Diäthoxy-Benzoylacetophenon,



In 7 g Benzoësäureäthylester trägt man 0.7 g granulirtes metallisches Natrium ein und setzt 5 g Chinacetophenon-Diäthyläther hinzu. Es tritt nach einem Schütteln eine schwache Erwärmung ein, indem das Gemisch dickflüssig wird und bräunlich-rothe Farbe annimmt. Man überlässt nun das Reactionsgemisch in gut verschlossenem Kolben 12 Stunden sich selbst. übergiesst alsdann die fest gewordene Masse mit kaltem Wasser, säuert mit Essigsäure schwach an und schüttelt das Ganze mit Aether aus. Die ätherische Schicht wurde alsdann mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt und in die alkalische Lösung Kohlensäure eingeleitet. Das 2.5-Diäthoxy-Benzoylacetophenon fiel hierbei als gelblicher Niederschlag aus, der sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiiren liess. Hellgelbe, glänzende Nadeln, die bei $72-74^{\circ}$ schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt wird.

$C_{19}H_{20}O_4$. Ber. C 73.06, H 6.42.

Gef. » 73.36, » 6.42.

Durch Kochen mit Jodwasserstoffsaure liess sich das 2.5-Diäthoxy-Benzoylacetophenon unter Ringschliessung und vollständiger Entmethylirung in das 2-Oxyflavon überführen, welches durch den Schmelzpunkt ($231-232^{\circ}$) und alle Reactionen mit dem von Kostanecki, Levi und Tambor¹⁾ auf anderem Wege erhaltenen 2-Oxyflavon identificirt wurde.

Bern, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte 32, 331.
