

drehen, als die sauren, könnte man annehmen, dass die Asparaginsäure als schwacher Elektrolyt nur eine theilweise Dissociation erfahren hat. Der Uebergang in die Linksdrehung beim Erhitzen kann jedoch schwerlich von einer Zunahme der Concentration der  $C_4H_3NO_4$ -Ionen herrühren, da die Wärme bekanntlich nur einen sehr geringen Einfluss auf die Dissociation ausübt. Die anomalen Erscheinungen, welche Walden<sup>1)</sup> bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit wässriger Asparaginsäurelösungen beobachtet hat, lassen das Auftreten noch anderer Vorgänge vermuthen.

Ein Wechsel der Drehrichtung in Folge verschiedener Temperatur ist übrigens auch schon bei anderen Körpern wahrgenommen worden. So fand Th. Thomsen<sup>2)</sup>, dass eine etwa 29-procentige wässrige Lösung von gewöhnlicher Aepfelsäure, sowie eine 43-procentige Lösung von neutralem Natriummalat unterhalb  $+15^{\circ}$  rechtsdrehend, oberhalb linksdrehend sich verhält.

Was schliesslich die Ursache betrifft, weshalb Becker die wässrigen Lösungen der Asparaginsäure bei  $20^{\circ}$  linksdrehend fand, so dürfte diese vielleicht darin liegen, dass sein Präparat nicht völlig frei von Alkali oder Baryt war, welch' letzterer bekanntlich früher bei der Darstellung der Substanz benutzt wurde. Dafür spricht auch der hohe Procentgehalt der von ihm angewandten Lösungen (1.2 bis 2.8), welcher sich mit reiner Asparaginsäure nicht erreichen lässt, wohl aber mit alkalihaltiger. Ausserdem habe ich mich überzeugt, dass wenn man zu einer wässrigen Lösung der reinen Säure nur einen Tropfen Natronlauge zufügt, die Drehung sofort von rechts in links übergeht.

Berlin. II. Chemisches Institut der Universität.

### 53. J. Brüll und P. Friedlaender: Ueber Flavonderivate. IV.

(Eingegangen am 1. Februar.)

In einer früheren Mittheilung<sup>3)</sup> wurde bereits darauf hingewiesen, dass sich die Reaction zwischen Aldehyden und Chlorgallacetophenon,  $C_6H_4(OH)_3COCH_2Cl$ , welche unserer Ansicht nach zu Dioxyflavonen führt, auch auf andere in der Seitenkette chlorirte oder bromirte *o*-Oxyacetophenone ausdehnen lässt. Die vorläufigen Resultate die hierüber veröffentlicht wurden, möchten wir durch Nachstehendes ergänzen.

#### Diacetylresacetophenon.

Nach den Angaben von v. Nencki und Sieber führt Essigsäureanhydrid das Resacetophenon (2.4-Dioxyacetophenon) nur in die

<sup>1)</sup> Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 482.

<sup>2)</sup> Th. Thomsen, diese Berichte 15, 441.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 1752.

Monoacetylverbindung über, bei der gleichzeitigen Einwirkung von Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat entstehen jedoch nach Tahara<sup>1)</sup> complicirte Condensationsproducte. Beide Angaben sind correct, aber unvollständig. Erhitzt man Resacetophenon zwei Stunden mit der 2 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge Essigsäureanhydrid im Rohr auf 160°, so wird auch die zweite *o*-ständige Hydroxylgruppe acetyliert unter Bildung von Diacetylresacetophenon. Bequemer erhält man diese Verbindung jedoch, wenn man Resacetophenon mit zwei Theilen Essigsäureanhydrid und einem Theil Natriumacetat ca. eine halbe Minute zum Sieden erhitzt und die Reactionsmasse darauf in Wasser gießt. Das in der Kälte erstarrende Reactionsproduct lässt sich aus Aether und Petroleumäther krystallisiren und bildet dann lange weisse Nadeln vom Schmp. 38°, unlöslich in Wasser und kalter Natronlauge, leicht löslich in verdünntem Alkohol. Die Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. (Unterschied von der Monoacetylverbindung).

Analyse: Ber. für  $C_8H_7(OCOCH_3)_2COCH_3$ .

Procente: C 61.02, H 5.08.

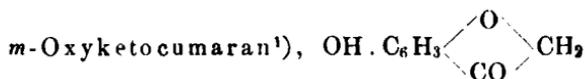
Gef. » » 61.28, » 5.06.

Die Bromirung des Diacetylresacetophenons konnte leider trotz zahlreicher Variationen der Versuchsbedingungen (siehe die Bromirung des Peonols) nicht einheitlich erreicht werden. Das Reactionsproduct ist in allen Fällen zunächst ölig. Bei längerem Stehen in der Kälte scheiden sich daraus Nadeln ab, die durch Waschen mit wenig kaltem Alkohol isolirt wurden. Je nachdem die Bromirung bei möglichstem Abschluss von Wasser (in getrocknetem Schwefelkohlenstoff in durch Chlorcalciumrohr geschlossenem Kolben) oder nicht vorgenommen wurde, zeigten dieselben verschiedene Eigenschaften. In letzterem Falle resultirten farblose Nadeln vom Schmp. 94°, deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid violett gefärbt wird, die sich in verdünnter Natronlauge in der Kälte lösen, in ersterem Krystalle vom Schmp. 68° unempfindlich gegen verdünnte Natronlauge und Eisenchlorid. Da sich beide Substanzen durch Acetyliren einerseits, Verseifung andererseits in einander überführen lassen und mit aromatischen Aldehyden keine Condensation zeigen, darf man sie wohl als im Benzolkern bromirtes Resacetophenon resp. Acetylresacetophenon auffassen.

Das in der Seitenkette bromirte Resacetophenon resp. Diacetylresacetophenon konnte leider nicht in feste krystallisirte Form übergeführt werden. Wie sich aus den weiter unten angegebenen Condensationen und der dabei erhaltenen Ausbeute ergibt, besteht das ölige Bromproduct aber zum grössten Theil aus der gesuchten

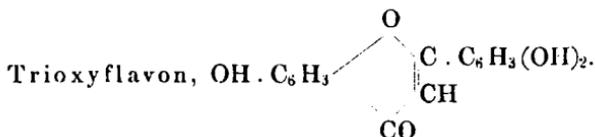
<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2459.

Verbindung; diese wurde entweder als solche mit Aldehyden condensirt oder zunächst durch Behandlung mit Alkalien in das leichter zu reinigende



übergeführt, was allerdings nur mit ziemlich bedeutendem Substanzverlust möglich ist. Man kocht zu diesem Zweck das Oel mit ca. 200 Theilen Wasser unter allmählicher Zugabe von ca. 2 Molekül Sodalösung nach Maassgabe des Verschwindens der alkalischen Reaction. Ueberschüssige Soda führt unter Rothfärbung complicirtere Zersetzungen herbei. Das Oel geht allmählich mit schwach röthlichgelber Farbe in Lösung, man filtrirt von etwas gebildetem Harz ab, säuert mit Salzsäure an und versetzt mit Kochsalz. Oxyketocumaran fällt beim Erkalten zum grössten Theil in mattgelben Flocken aus, die nach dem Abfiltriren und Trocknen zur Entfernung kleiner Mengen bromhaltiger Substanz mit etwas kaltem absoluten Alkohol extrahirt und zur völligen Reinigung aus Wasser krystallisirt werden. Schmp. 243°. Die Analyse wurde bereits mitgetheilt. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein in langen Nadeln krystallisirendes Monoacetylderivat vom Schmelzpunkt 80.5'.

Hinsichtlich der Condensationsfähigkeit mit Aldehyden schliesst sich diese Verbindung vollständig dem Dioxyketocumaran (Anhydroglykopyrogallol) an, und zwar sind die bei Einwirkung von Säuren oder Alkalien entstehenden Flavonderivate identisch mit den Producten der Einwirkung von Alkalien und Aldehyden auf das oben erwähnte ölige Bromderivat des Diacetylresacetophenons.



Eine concentrirte alkoholische Lösung gleicher Moleküle Oxyketocumaran und Protocatechualdehyd färbt sich beim Erwärmen mit überschüssiger rauchender Salzsäure intensiv roth und scheidet rothe Flocken einer Verbindung ab, die als das Salzsäureadditionsproduct

<sup>1)</sup> Wir schlagen für die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{CO} \diagup \end{array} \text{CH}_2$ , die kürzlich im

hiesigen Laboratorium dargestellt wurde und deren Umsetzungen die obigen Condensationsvorgänge weiter aufklären, die Bezeichnung Ketocumaran vor, nachdem die kürzere »Cumaron« leider nicht mehr disponibel ist. Das Anhydroglykopyrogallol von Nencki wäre danach als 1.2-Dioxyketocumaran zu bezeichnen.

des Trioxyflavons aufzufassen sind und wie alle derartige Verbindungen durch Zusatz von Wasser unter Gelbfärbung dissociirt werden. Durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser oder etwas verdünntem Alkohol erhält man das Flavon in feinen hellgelben Nadelchen.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{10}O_5$ .

Procente: C 66.67, H 3.70.

Gef. „ „ 67.04, „ 4.02.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit orangerother Farbe, die auf Wasserzusatz nach Gelb umschlägt, in Natronlauge intensiv rothviolett. Essigsäureanhydrid liefert ein Triacetylderivat, farblose Nadeln vom Schmp. 168°.

Wie zu erwarten, besitzt die Verbindung färbende Eigenschaften, und zwar werden auf Thonerdebeizen orange-gelbe, auf Eisen- und Chrom-Beizen braune Töne erzeugt.

Der Methylenäther, mittels Piperonal dargestellt, wurde bereits früher beschrieben. Er löst sich in Alkalien mit gelber, in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv eosinrother Farbe.

Ein Dioxyflavon in analoger Weise aus *m*-Oxyketocumaran und *m*-Oxybenzaldehyd erhalten (gelbe Nadelchen aus Wasser, die sich bei ca 240° zersetzen) erwähnen wir hier seiner Farbenreactionen wegen. Es wird nämlich sowohl von concentrirter Schwefelsäure, wie von Alkalien mit reingelber Farbe aufgenommen.

Bromirung des Acetylpeonols.  $C_6H_3(OCOCH_3)(O.CH_3)COCH_3$ .

Acetylpeonol erhielt N. Nagai<sup>1)</sup> durch 30-stündiges Kochen von Peonol (Monomethylresacetophenon) mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler. Bequemer ist es auch hier, die Acetylierung durch einmaliges Aufkochen mit Essigsäureanhydrid (2 Th.) und essigsäurem Natron (1 Th.) vorzunehmen. Die Bromirung der Verbindung wurde unter Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel (Benzol, Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff) und bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, ohne dass es gelang, einen einheitlichen Verlauf der Reaction herbeizuführen. Der beim Bromiren sich entwickelnde Bromwasserstoff verseift stets (auch bei gleichzeitigem Zusatz von Schlemmkreide) einen Theil der Acetylverbindung, worauf Bromirung im Benzolkern erfolgt. Das Reactionsproduct besteht deshalb aus einem Gemisch von Bromderivaten, von denen das gesuchte die grösste Löslichkeit und den niedersten Schmelzpunkt besitzt, sodass seine Reindarstellung in einigermaassen ausreichender Menge nur bei Wintertemperatur möglich ist.

Die besten Resultate ergab noch die Bromirung in Schwefelkohlenstoff, worin Acetylpeonol, namentlich im Sonnenlicht, fast

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2857.

momentan bromirt wird. Nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs wird der Rückstand mit wenig kaltem Alkohol verrieben, welcher weisse schwerlösliche Krystalle ungelöst lässt. Das von Alkohol befreite Filtrat erstarrt bei längerem Stehen in der Kälte, wird durch Aufstreichen auf gekühlte Thonplatten von etwas Oel befreit und dann aus verdünntem Alkohol oder Petroläther umkrystallisirt. Compacte farblose Krystalle, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Schmp. 86–87°; nach Verhalten und Brombestimmung liegt hier das in der Seitenkette bromirte Acetylpeonol,  $C_6H_3(O\text{COCH}_3)OCH_3\text{COCH}_2\text{Br}$ , vor (ber. Br 27.87, gef. 27.91). Das schwerer lösliche Bromproduct krystallisirt aus heissem Alkohol in langen weissen Nadeln vom Schmp. 171°. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv violett, verdünnte Natronlauge löst ohne Veränderung schon in der Kälte. Hiernach, sowie nach einer Brombestimmung ist die Verbindung als Monobrompeonol aufzufassen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_2Br \cdot (OCH_3) \cdot (OH) \cdot COCH_3$ .

Procente: Br 32.65.

Gef.           »           » 32.90.

In der Erwartung, dass bei fortgesetzter Einwirkung von Brom auf dies kernsubstituirt Bromproduct die Seitenkette bromirt werden würde, untersuchten wir die weitere Bromirung in Eisessig mit 1 Mol. Brom, doch resultiren auch hier nur Gemenge, mit deren Trennung wir uns nicht eingehend befasst haben. Das Reactionsproduct lässt sich durch Behandeln mit Alkohol in einen leichter löslichen Theil und einen in Alkohol fast unlöslichen trennen. Der erstere bildet einheitlich aussehende farblose Krystalle vom Schmp. 115–117°, erwies sich aber nach verschiedenen Brombestimmungen als ein schwierig durch Umkrystallisiren trennbares Gemisch kernsubstituirt Di- und Tribrompeonole, die mit Piperonal nicht reagiren. Der schwer lösliche, ebenfalls einheitlich aussehende Antheil, Schmp. 178–180°, enthält ein Dibrompeonol von der Constitution  $C_6H_2Br \cdot (OCH_3)(OH) \cdot COCH_2Br$  neben anderen Verbindungen.

#### *m*-Methoxyflavon.

Das in der Seitenkette bromirte Acetylpeonol (Schmp. 86–87°) reagirt mit aromatischen Aldehyden bei Gegenwart von etwas Alkali in der erwarteten Weise. (Auffallender Weise gelang es uns nicht durch Behandeln mit verdünnten Alkalien allein oder mit Kreide die Bildung eines Methoxyketocumarans herbeizuführen.) Benzaldehyd liefert hierbei ein farbloses Condensationsproduct, das aus verdünntem Alkohol in Blättchen vom Schmp. 143.5° krystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{12}O_3$ .

Procente: C 76.19, H 4.76.

Gef. » » 76.48, » 5.24.

Unlöslich in Wasser und verdünnter Natronlauge, löslich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, beim Verdünnen mit Wasser wird es unverändert abgeschieden.

Das analoge Condensationsproduct mit Piperonal bildet aus Alkohol krystallisirt glänzende gelbe Blättchen vom Schmp.  $175^{\circ}$ , unlöslich in Wasser und Natronlauge, löslich mit eosinrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure.

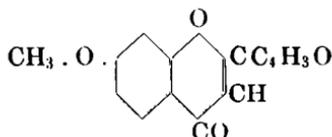
Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{12}O_4$ .

Procente: C 68.72, H 4.05.

Gef. » » 68.33, » 4.23.

Wir erhielten ein Bromderivat dieses Körpers, als wir den schwer löslichen Antheil des weiter bromirten Brompeonols mit Piperonal und etwas Kalilauge in alkoholischer Lösung erwärmten. Dasselbe bildet aus Essigsäure umkrystallisirt schwer lösliche intensiv gelbe Blättchen vom Schmp.  $240-241^{\circ}$ , doch scheint nach einer Brombestimmung kein ganz reines Monobromderivat vorzuliegen (ber. für  $C_{17}H_{11}BrO_5$ . Br 21.33, gef. 22.08).

Furfurol verhält sich dem bromirten Acetylpeonol gegenüber wie ein aromatischer Aldehyd. Das Condensationsproduct, dem vermuthlich die Formel



zukommt, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelblichen Nadelchen vom Schmp.  $136^{\circ}$ , die keine ganz scharfen Zahlen bei der Verbrennung lieferten.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{10}O_4$ .

Procente: C 69.42, H 4.13.

Gef. » » 70.12, » 4.63.

Wien, Technolog. Gewerbemuseum.