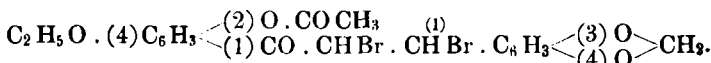


Acetyl-Piperonal-Resacetophenonmonoäthylätherdibromid.



Diese Verbindung entsteht aus der obigen Acetylverbindung quantitativ, krystallisirt aber weniger gut. Aus einem Gemisch von Alkohol und Aether oder von Chloroform und Aether haben wir sie in weissen Nadelchen vom Schmp. 130° erhalten.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}_6$. Ber. C 46.74, H 3.50, Br 31.06.

Gef. » 47.12, » 3.93, » 31.03.

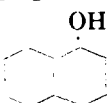
Bei Berührung mit alkoholischer Kalilauge geht dieses Dibromid in einen prachtvoll krystallisirenden Körper über, der die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_5$ besitzt, über dessen Natur wir uns aber heute noch nicht äussern möchten. Wir hoffen aber, sehr bald darüber Genaueres berichten zu können.

Mit der Uebertragung der beschriebenen Reactionen in die Phloroglucinreihe sind wir beschäftigt.

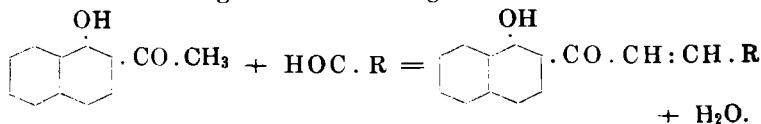
Bern, Universitätslaboratorium.

136. St. v. Kostanecki: Ueber das α -Naphtoflavon.

(Eingegangen am 6. April.)

Das 2-Aceto-1-Naphtol,  $\cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, lässt sich in ganz

ähnlicher Weise wie der Resacetophenonmonoäthyläther¹⁾ und das α -Oxyacetophenon²⁾ mit den Aldehyden zu ungesättigten Ketonen paaren nach der allgemeinen Gleichung:



Mit Benzaldehyd entsteht das

2-Benzalaceto-1-Naphtol, $\text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \begin{matrix} (1)\text{OH} \\ (2)\text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$.

In seiner Darstellung werden 10 g Acetonaphtol und 6 g Benzaldehyd in 100 g Alkohol gelöst und zu der warmen Lösung 20 g 50-procentiger Natronlauge zugesetzt. Die rothgefärbte Flüssigkeit wird nun auf dem Wasserbade erwärmt, und zwar genügte für die

¹⁾ s. die vorstehende Mittheilung von Emilewicz und Kostanecki.

²⁾ s. die folgende Mittheilung von Feuerstein und Kostanecki.

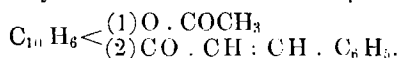
angegebenen Mengen eine Stunde. Allzu langes Erhitzen ist nachtheilig. Nach beendeter Reaction wird die klare Flüssigkeit in viel Wasser eingegossen, wobei freies 2-Benzalaceto-1-Naphtol als rother Niederschlag sich abscheidet. Wir haben hier eine Erscheinung, die lebhaft an das Verhalten des Phenylazo- β -Naphtols erinnert. Ich möchte darauf aufmerksam machen, dass überhaupt die *o*-Oxyazofarbstoffe in ihrem so auffallenden Verhalten gegen Alkali durchaus nicht isolirt unter den Farbstoffen da stehen. Wir finden ähnliche Verhältnisse auch bei anderen *o*-Oxyfarbstoffen, wie bei den ungesättigten Oxyketonen, den *o*-Oxyflavonen, den *o*-Oxyxanthonen.

Das 2-Benzalaceto-1-Naphtol wird, wenn es richtig dargestellt ist, nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten. Es krystallisirt in orangegefärbten Blättchen, die zu charakteristischen Gebilden gruppirt sind und den Schmelzpunkt 125—126° besitzen. Mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Krystalle dunkelroth und lösen sich mit gelblich-rother Farbe auf. Von warmen Alkalien wird die Verbindung angegriffen; es tritt Benzaldehydgeruch auf.

$C_{19}H_{14}O_2$. Ber. C 83.21, H 5.11.

Gef. » 83.07, » 5.21.

Acetyl-2-Benzalaceto-1-Naphtol,

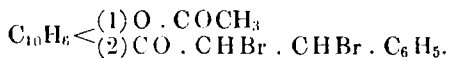


Gelbe Täfelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 95 — 96°.

$C_{21}H_{16}O_3$. Ber. C 79.74, H 5.06.

Gef. 79.65, » 4.95.

Acetyl-2-Benzalaceto-1-Naphtoldibromid,

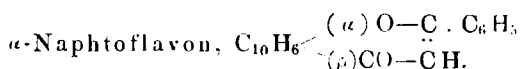


Zu einer Lösung der obigen Acetylverbindung in Schwefelkohlenstoff setzt man die äquimolekulare Menge Brom langsam hinzu. Das Brom wird ohne Bromwasserstoff-Entwicklung absorbirt, und es scheidet sich alsbald das schwerlösliche Dibromid ab. Man lässt den Schwefelkohlenstoff vollständig verdunsten und krystallisirt die zurückgebliebene weisse Krystallmasse aus Benzol-Alkohol um.

Weisse Nadeln. Schmp. 186 — 187°.

$C_{21}H_{16}Br_2O_3$. Ber. C 53.00, H 3.36, Br 33.54.

Gef. » 53.17, » 3.63, » 33.36.



Zu seiner Gewinnung suspendirt man das eben beschriebene Dibromid in Alkohol und setzt die 3 Molekülen entsprechende Menge Kalihydrat in 30-procentiger Lösung hinzu. Bei starkem Schütteln

geht alles Dibromid mit röthlich gelber Farbe in Lösung und auf Wasserzusatz erhält man einen gelb gefärbten Niederschlag, der mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt wird. Wir erhielten so schöne Blättchen, die noch schwach gelb gefärbt waren, bei 154 — 156° schmolzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz lösten (die Kryställchen färbten sich orange). Ganz ähnlich verhält sich auch das α -Phenonaphtoxanthon.

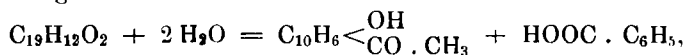
$C_{10}H_6 \left\langle \begin{smallmatrix} (\alpha) O \\ (\beta) CO \end{smallmatrix} \right\rangle C_6H_4$ gegen concentrirte Schwefelsäure, nur ist hier die grüne Fluorescenz ausserordentlich viel intensiver.

$C_{19}H_{12}O_2$. Ber. C 83.82, H 4.41.

Gef. „ 83.63, „ 4.57.

Dass die von mir erhaltene Verbindung von der Formel $C_{19}H_{12}O_2$ in der That ein Naphtoflavon ist, zeigt ihr Verhalten beim Kochen mit Natriumalkoholat.

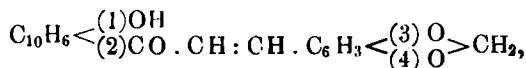
2 g des α -Naphtoflavons wurden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade mit einer concentrirten, alkoholischen Lösung von 4 g metallischem Natrium erhitzt. Nach einiger Zeit fing die Ausscheidung von gelb gefärbten, glitzernden Blättchen einer Natriumverbindung an. Es wurde nun der Alkohol abgedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, diese Lösung mit so viel Salzsäure versetzt, dass sie noch schwach alkalisch reagirte und Kohlensäure eingeleitet. Wir erhielten hierbei einen zuerst schleimig aussehenden Niederschlag, der aber bald krystallinisch wurde. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erwies sich die sehr schön krystallisirende Verbindung als 2-Aceto-1-Naphtol. Da in der Natriumbicarbonat-Lösung nur noch Benzoësäure vorhanden war, so hatte die Verbindung von der Formel $C_{19}H_{12}O_2$ beim Kochen mit Natriumalkoholat eine Spaltung in 2-Aceto-1-Naphtol und Benzoësäure erlitten, entsprechend der Gleichung:



woraus, unter Berücksichtigung ihrer Entstehungsweise, ihre Constitution sich ganz in derselben Weise ableiten lässt, wie es Emilewicz und ich in der vorstehenden Mittheilung entwickelt haben.

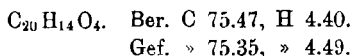
Noch leichter als der Benzaldehyd lässt sich das Piperonal mit dem 2-Aceto-1-Naphtol zu dem

Piperonalaceto-1-Naphtol,

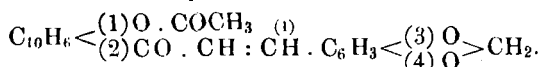


paaren. Dasselbe krystallisirt aus Eisessig-Alkohol in prachtvollen, hellroth gefärbten Nadeln, die bei 154 — 155° schmelzen und sich in

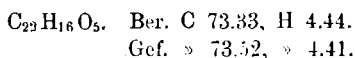
concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe lösen (die Krystalle färben sich vorher violett). In wässrigen Alkalien ist auch diese Verbindung wie das 2-Benzalaceto-1-Naphtol unlöslich.



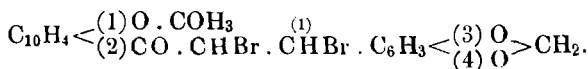
Acetyl-2-Piperonalaceto-1-Naphtol,



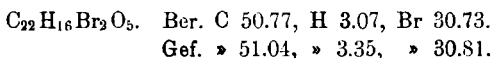
Gelb oder hellorange gefärbte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt 129—130°.



Acetyl-2-Piperonalaceto-1-Naphtoldibromid,

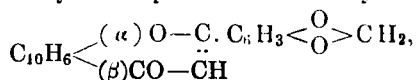


Als Lösungsmittel wurde bei der Darstellung dieser Verbindung Chloroform benutzt. Die nach dem Verdunsten des Chloroforms zurückgebliebene Krystallmasse wird aus einem Gemisch von Chloroform und Aether umkrystallisirt. Man erhält so sehr schwach gelbliche Krystallkrusten, die bei 160° unter Gasentwicklung schmelzen.

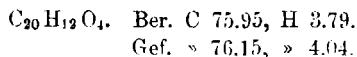


Suspendirt man dieses Dibromid in Alkohol und giebt Kalilauge zu, so geht die Substanz theilweise in Lösung, alsbald aber beginnt die Ausscheidung von gelbgefärbten Nadeln. Durch starkes Schütteln unterstützt man die vollständige Umsetzung und fügt dann Wasser hinzu, wodurch der

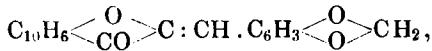
3', 4'-Dioxy- α -Naphtoflavonmethylenäther,



als voluminöse Masse gefällt wird. Man löst dieselbe am besten in heissem Pyridin auf und setzt Alkohol zu. Beim Erkalten der Lösung krystallisiren prachtvolle, gelblich gefärbte, zu Rosetten gruppirte, glänzende Nadeln aus. Sie sind in Alkohol sehr schwer löslich, etwas leichter in Benzol und Eisessig, leicht hingegen in Pyridin. Die alkoholische Lösung besitzt blaue Fluorescenz. In reinem Zustande ist der 3', 4'-Dioxy- α -Naphtoflavonmethylenäther nur sehr schwach gefärbt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 253—254°.



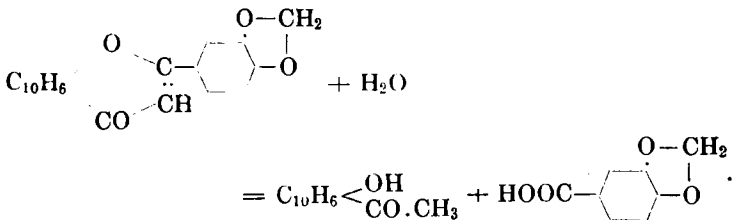
Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure zerfliessen die Kryställchen mit röthlicher Farbe und geben eine gelbe Lösung, die eine nur äusserst schwache, grünliche Fluorescenz besitzt, welche nach einigem Stehen verschwindet. Diese letztere Reaction spricht dafür, dass die in Rede stehende Verbindung verschieden von dem Piperonal-Naphtocumaranon.



ist, welches Ullmann ¹⁾ auf Veranlassung Friedländer's dargestellt und als ein Naphtoflavonderivat beschrieben hat. Dasselbe soll sich nämlich in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe lösen. Immerhin schien es nothwendig, die Auffassung der von mir erhaltenen Verbindung als Naphtoflavonderivat noch durch die Untersuchung ihrer Spaltungsproducte zu stützen.

Trotzdem nun der 3', 4'-Dioxy- α -Naphtoflavonmethylenäther in Alkohol sehr schwer löslich ist, lässt er sich doch durch Kochen mit Natriumalkoholat leicht spalten. Bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade verschwinden die Nadeln vollständig und der Inhalt des Kolbens gewinnt durch die Ausscheidung der blättrigen Kryställchen des Acetonaphtolnatriums dasselbe Aussehen wie bei der Spaltung des α -Naphtoflavons.

Die weitere Untersuchung hat ergeben, dass der Körper von der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4$, diejenigen Spaltungsproducte lieferte, die vom 3', 4'- α -Naphtoflavonmethylenäther zu erwarten waren, d. i. 2-Aceto-1-Naphtol und Piperonylsäure, entsprechend der Gleichung:



Auf Grund der obigen Untersuchung, lässt sich erwarten, dass die von Emilewicz und mir aufgefundenene Bildungsweise von Flavonderivaten sich noch in mannichfacher Weise variiren lassen wird.

Weiterhin wird uns die Frage beschäftigen, ob man auch auf analogem Wege zu Flavonolderivaten gelangen kann. Hierzu sind aber noch einleitende Studien erforderlich. Es müssen die Verbindungen vom Typus $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{OR}') : \text{CH} \cdot \text{R}''$ gesucht und eingehend studirt werden.

Bern, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte 30, 1466.