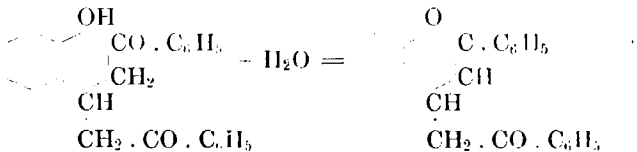


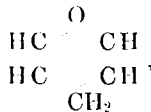
137. W. Feuerstein und St. v. Kostanecki:
Synthese von Flavonderivaten.

(Eingegangen am 6. April).

Für weitere¹⁾ Versuche zur Synthese von Flavonderivaten erschien uns das von Cornelson und Kostanecki²⁾ beschriebene 2-Oxybenzaldiacetophenon, $C_6H_5 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{matrix}$, geeignet. Diese Verbindung könnte nämlich im Sinne folgender Gleichung Wasser abspalten:



und einen Körper ergeben, der einen sechsgliedrigen sauerstoffhaltigen Ring und zwar den γ -Pyrenring.



enthalten würde.

Der Versuch hat gezeigt, dass das 2-Oxybenzaldiacetophenon schon beim Kochen mit Mineralsäuren verändert wird. Trägt man nämlich die fein pulverisirte Substanz in 10-procentige Salzsäure ein und erwärmt bis zum Kochen, so schmilzt die Substanz zusammen, indem sich gleichzeitig Acetophenongeruch bemerkbar macht.

Das erhaltene Oel erstarrt nur langsam und immer nur unvollständig. Beim Erwärmen mit Alkohol geht es mit gelber Farbe, oder, wenn das Kochen mit Salzsäure einige Zeit fortgesetzt worden war, mit grüner Farbe in Lösung. Beim Erkalten krystallisirt ein Körper in prachtvollen Nadeln aus, der genau denselben Schmelzpunkt wie das 2-Oxybenzaldiacetophenon (131°) besitzt, jedoch durch seine tief gelbe Farbe sich deutlich von demselben unterscheidet.

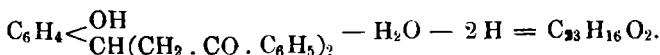
Die Analyse hat Zahlen ergeben, die mit der obigen Formel, $C_{23}H_{18}O_2$, nicht ganz übereinstimmen; der ein wenig höher gefundene Kohlenstoffgehalt und der niedrigere Wasserstoffgehalt sprechen dafür, dass, wenn der neue Körper noch dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen wie das Ausgangsproduct enthält, eine Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen stattgefunden hat.

¹⁾ Vgl. die vorstehenden Abhandlungen.

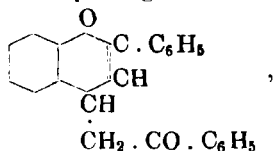
²⁾ Diese Berichte 29, 240.

Die Analysenresultate stimmen mit der Formel $C_{23}H_{16}O_2$ sehr gut überein, deren Richtigkeit wir auch bei mehreren Substitutionsproducten des vorliegenden Körpers bestätigt gefunden haben.

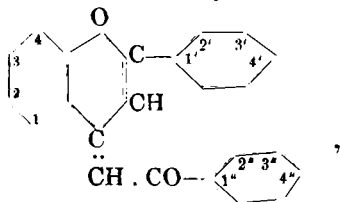
Die Entstehung von analogen Verbindungen einerseits aus im Salicylaldehydreste substituirten 2-Oxybenzaldiacetophenonen (5-Brom-3-Oxybenzaldiacetophenon, 5-Methyl-2-Oxybenzaldiacetophenon), andererseits aus solchen Oxybenzaldiacetophenonen, die im Acetophenonreste substituirte sind (z. B. 2-Oxybenzal-di-Methyl-*p*-Tolylketon), beweist ferner, dass in dem gelben Condensationsproducte sowohl der Salicylaldehydrest als auch der Acetophenonrest enthalten sind und zwar im Verhältnisse von 1 zu 2. Es konnte somit nach diesen Ergebnissen keinem Zweifel unterliegen, dass die von uns erhaltene Verbindung nach folgender Gleichung aus dem 2-Oxybenzaldiacetophenon entstanden ist:



Der Körper von der Formel $C_{23}H_{16}O_2$ enthält keine intacte Hydroxylgruppe mehr, denn er lässt sich nicht acetyliren. Nothwendiger Weise musste also das Hydroxyl an der Reaction theilhaftig gewesen sein, und diese Thatsache, in Verbindung mit der Entstehungsweise dieses Körpers, erlaubt eine Vorstellung über seine Constitution. Es konnte die Reaction zuerst in dem von uns erwarteten Sinne verlaufen sein, sodass unter Wasserabspaltung das Phenacylflaven¹⁾,

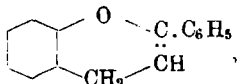


entstanden wäre. Diese Verbindung konnte alsdann, in Folge eines Oxydationsprocesses, der noch aufzuklären war, unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen in das Phenacylidenflaven:



übergegangen sein.

¹⁾ Wir schlagen vor, die hypothetische Verbindung



die zum Flavon in derselben Beziehung steht wie das Xanthen zum Xanthon, mit dem Namen Flaven zu bezeichnen.

Allerdings ist es uns nicht gelungen, die Reaction in die angeführten zwei Phasen zu zerlegen. Die beiden Prozesse (Ringschliessung und Oxydationsvorgang) können auch in umgekehrter Reihenfolge oder gleichzeitig neben einander verlaufen. Immerhin hat sich die Ansicht, dass hier ein Phenacylidenflaven vorliegt, im Laufe der Untersuchung durchaus bestätigt.

Phenacylidenflaven, $C_{23}H_{16}O_2$.

Diese Verbindung krystallisirt aus Alkohol, von dem sie ziemlich leicht aufgenommen wird, in schönen, rosettenförmig angeordneten Nadeln von intensiv gelber Farbe. Dickere Nadeln besitzen einen deutlichen Stich in's Orange. Der Schmelzpunkt liegt bei 131° .

$C_{23}H_{16}O_2$. Ber. C 85.18.

Gef. \approx 85.22, 84.88, 85.18, 85.20, 85.35.

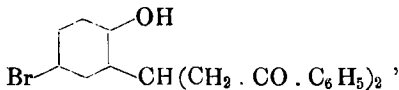
Ber. H 4.93,

Gef. \approx 5.03, 5.04, 4.93, 5.33, 5.35.

Beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen orange, die Lösung erscheint gelb gefärbt und zeigt blaue Fluorescenz.

2-Brom-Phenacylidenflaven, $C_{23}H_{15}BrO_2$.

Analog dem 2-Oxybenzaldiacetophenon verhält sich auch das von Cornelson und Kostaneki erhaltene 5-Brom-2-Oxybenzaldiacetophenon,



beim Kochen mit Salzsäure. Nur ist es hier zweckmässig, etwas Alkohol zuzusetzen, um den Eintritt der Reaction zu erleichtern. Das erhaltene Oel wird durch Decantiren ausgewaschen und in heissem Alkohol gelöst. Es scheiden sich alsdann beim Erkalten lange, dünne, rothstichig gelbe Nadeln aus, die bei $169-170^{\circ}$ schmelzen und mit concentrirter Schwefelsäure betupft, sich orange färben. Die Schwefelsäurelösung erscheint gelb gefärbt und zeigt schwache grüne Fluorescenz.

$C_{23}H_{15}BrO_2$. Ber. C 68.52,

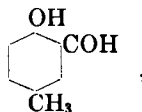
H 3.72,

Br 19.80,

Gef. \approx 68.31, 68.27, 68.71, \approx 3.87, 3.86, 3.57, \approx 19.64, 20.00.

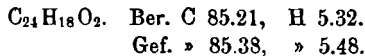
2-Methyl-Phenacylidenflaven, $C_{23}H_{15}(\text{CH}_3)O_2$.

Das 2-Methyl-Phenacylidenflaven haben wir aus dem 5-Methyl-2-Oxybenzaldiacetophenon erhalten, welches durch Paarung des *p*-Homosalicylaldehyds¹⁾:



¹⁾ Tiemann und Schotten, diese Berichte 11, 773.

mit Acetophenon dargestellt wurde¹⁾. Es krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden, dünnen, gelben Nadeln, die bei 156 – 157° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz lösen.



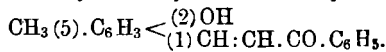
4', 4''-Dimethyl-Phenacylidenflaven, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{O}_2$.

Auch das von Cornelson und Kostanecki beschriebene 2-Oxybenzal-di-Methyl-*p*-Tolylketon liefert beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure ein vollständig analoges Product, in-

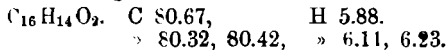
¹⁾ Einwirkung von *p*-Homosalicylaldehyd auf Acetophenon.

Analog dem Salicylaldehyd liefert der *p*-Homosalicylaldehyd mit Acetophenon zwei Condensationsproducte. Arbeitet man mit molekularen Mengen nach der von Bablich und Kostanecki für das 2-Oxybenzalacetophenon gegebenen Vorschrift (diese Berichte 29, 233), so entsteht vorzugsweise das

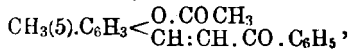
5-Methyl-2-Oxybenzalacetophenon,



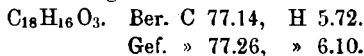
Dasselbe wird dem Reactionsproducte mit verdünnter Natronlauge entzogen und aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet gelbe Tafeln, die bei 146° unter Gasentwicklung schmelzen. In verdünnter Natronlauge ist es mit rothgelber Farbe löslich, auf Zusatz von concentrirter Natronlauge krystallisirt ein gelbrothes Natriumsalz aus. Von concentrirter Schwefelsäure wird diese Substanz mit orangerothter Farbe aufgenommen.



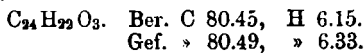
Das 5-Methyl-2-Acetoxybenzalacetophenon,



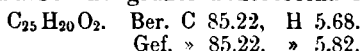
wurde durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es lange, glänzende Prismen von schwach gelblicher Farbe.



Bei der Paarung von einem Molekül *p*-Homosalicylaldehyd mit zwei Molekülen Acetophenon bei Gegenwart von viel Natronlauge, genau unter denselben Bedingungen, wie Cornelson und Kostanecki (diese Berichte 29, 242) sie für die Darstellung des 2-Oxybenzal-di-Acetophenons angegeben haben, bildet sich als Hauptproduct das 5-Methyl-2-Oxybenzal-di-Acetophenon, $\text{CH}_3(5). \text{C}_6\text{H}_3 < \begin{matrix} (2) \text{OH} \\ (1) \text{CH} (\text{CH}_2 . \text{CO} . \text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{matrix}$. Das als Nebenproduct gebildete 5-Methyl-2-Oxybenzalacetophenon wird durch Ausziehen mit verdünnter Natronlauge entfernt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält kurze, undeutlich ausgebildete, weisse Prismen, die bei 151° schmelzen.

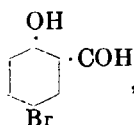


dem bei der Reaction Methyl-*p*-Tolylketon mit Wasserdämpfen entweicht. Das Reactionsproduct krystallisirt aus Alkohol in rothstichig gelben Nadeln vom Schmp. 145°, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz lösen.



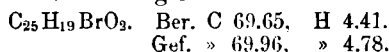
2-Brom-4',4''-Dimethyl-Phenacylidenflaven, $\text{C}_{25}\text{H}_{13}\text{Br}(\text{CH}_3)_2\text{O}_2$.

Zur weiteren Controlle hat Hr. A. Ludwig das 2-Brom-4',4''-Dimethyl-Phenacylidenflaven aus dem 5-Brom-2-Oxybenzal-di-Methyl-*p*-Tolylketon dargestellt, welches letzteres er durch Paarung des Bromsalicylaldehyds,



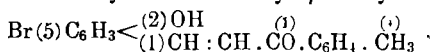
mit Methyl-*p*-Tolylketon erhalten hat¹⁾.

Das 2-Brom-4',4''-Dimethyl-Phenacylidenflaven krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, die bei 176–177° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und ohne Fluorescenz lösen.

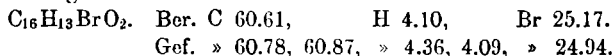


¹⁾ Einwirkung von Bromsalicylaldehyd auf Methyl-*p*-Tolylketon. Die Condensationsproducte des Bromsalicylaldehyds mit Methyl-*p*-Tolylketon werden unter analogen Bedingungen dargestellt, wie wir sie oben bei der Paarung des *p*-Homosalicylaldehyds mit Acetophenon angegeben haben. Die Trennung der beiden Reactionsproducte geschah mittels warmer Natronlauge.

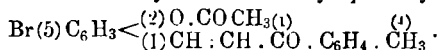
Das 5-Brom-2-Oxybenzal-Methyl-*p*-Tolylketon,



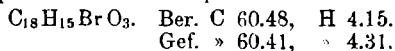
krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, die bei 196° unter Gasentwicklung schmelzen. Seine Lösungsfarbe in Alkalien und in concentrirter Schwefelsäure ist orange.



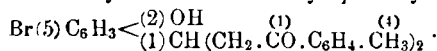
5-Brom-2-Acetoxybenzal-Methyl-*p*-Tolylketon,



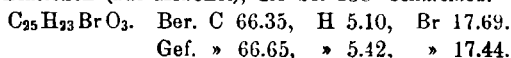
Weisse, zugespitzte Tafeln. Schmp. 153°.



5-Brom-2-Oxybenzal-di-Methyl-*p*-Tolylketon.



Weisse Blättchen (aus Alkohol), die bei 158° schmelzen.



Spaltung des Phenacylidenflavens mittels
Natriumalkoholat.

Das Phenacylidenflaven ist gegen wässrige Alkalien merkwürdig beständig. Dampft man es mit 30-procentiger Kalilauge ein, so tritt erst, wenn die Kalilauge eine genügende Concentration erreicht hat, Zersetzung ein, indem Acetophenon mit den Wasserdämpfen übergeht. Eine leichte und glatte Spaltung erfährt das Flaverivat beim Kochen mit Natriumalkoholat.

10 g Phenacylidenflaven wurden einige Stunden auf dem Wasserbade mit einer Lösung von 20 g metallischem Natrium in 200 g Alkohol gekocht. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde in den Rückstand Wasserdampf eingeleitet. Es ging mit demselben ein Oel über, das sich als Acetophenon erwies.

Die alkalische Lauge wurde mit Schwefelsäure angesäuert und wiederum Wasserdampf durchgeleitet. Wir erhielten ein farbloses Oel von eigenthümlichem Geruch, das bei 218° destillirte und der Analyse nach *o*-Oxyacetophenon war.

$C_8H_8O_2$. Ber. C 70.58, H 5.88.

Gef. » 70.55, » 5.67.

Sämmtliche für das *o*-Oxyacetophenon charakteristischen Reactionen (z. B. schwerlösliches, gelbes Natriumsalz, violette Färbung mit Eisenchlorid) konnten wir an unserem Präparat feststellen. Es condensirte sich auch unter ähnlichen Erscheinungen wie der Resacetophenonmonoäthyläther¹⁾ mit Benzaldehyd, indem das 2'-Oxybenzalacetophenon entstand.

2'-Oxybenzalacetophenon, $C_6H_4 \begin{matrix} \leftarrow (2) OH \\ (1) CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$

2 g *o*-Oxyacetophenon und 2 g Benzaldehyd wurden in 20 g Alkohol gelöst und zu der Lösung 4 g 50-procentige Natronlauge zugesetzt. Nach einigem Stehen an einem warmen Orte erstarrte der Kolbeninhalt zu einer gelben Masse, die aus dem Natriumsalz des 2'-Oxybenzalacetophenons bestand. Durch Eintragen dieser Masse in verdünnte Salzsäure erhielten wir das freie 2'-Oxybenzalacetophenon, das aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 88–89° krystallisirte.

$C_{15}H_{12}O_2$. Ber. C 80.36, H 5.36.

Gef. » 80.11, » 5.49.

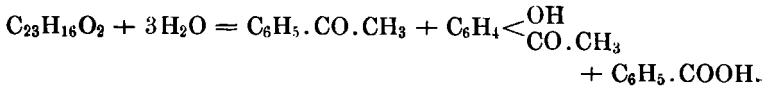
Von kalter, verdünnter Natronlauge wird das 2'-Oxybenzalacetophenon in geringer Menge mit gelber Farbe aufgenommen. Beim schwachen Erwärmen geht es vollständig in Lösung, die alsdann orange gefärbt erscheint. Gegen kochende, wässrige Alkalien ist es empfindlich; es tritt alsbald der Geruch von Benzaldehyd auf. Aus

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

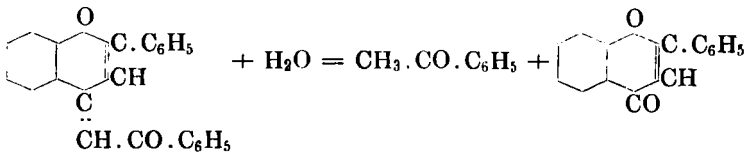
den alkalischen Lösungen kann das Natriumsalz des 2'-Oxybenzalacetophenons ausgesalzen werden. Es ist intensiv gelb gefärbt und in Wasser schwer löslich.

Der nach dem Abtreiben des *o*-Oxyacetophenons zurückgebliebene Rückstand enthielt nur noch Benzoësäure.

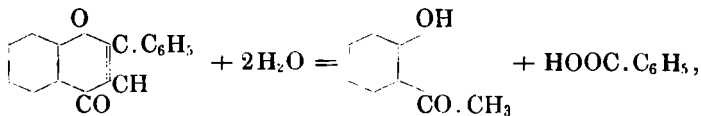
Das Phenacylidenflaven erlitt somit eine Spaltung in Acetophenon, *o*-Oxyacetophenon und Benzoësäure nach folgender Gleichung:



Das Auftreten dieser drei Spaltungsproducte bestätigt die Ansicht, dass unser Condensationsproduct als Phenacylidenflaven aufzufassen ist, in recht anschaulicher Weise. Dasselbe ist nämlich durch das Kochen mit Natriumalkoholat wie ein ungesättigtes Keton in die beiden Componenten — Acetophenon und Flavan — zerfallen:

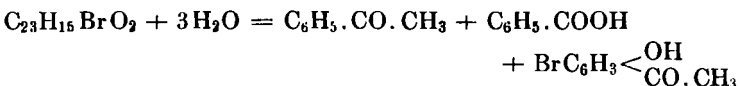


letzteres wird aber nicht als solches, sondern in Form seiner Spaltungsproducte (*o*-Oxyacetophenon und Benzoësäure) erhalten:



was nach den Erfahrungen, die wir bei der Spaltung von Flavonderivaten gesammelt haben¹⁾, nicht anders zu erwarten war.

Entsprechend dem obigen Befunde hat Hr. Ludwig das 2-Brom-Phenacylidenflaven durch Kochen mit Natriumalkoholat entsprechend der Gleichung:

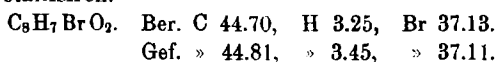


in Acetophenon, Benzoësäure und ein Brom-*o*-Oxyacetophenon gespalten. Die Trennung dieser Spaltungsproducte geschah in der oben angegebenen Weise.

Das 5-Brom-2-Oxyacetophenon, $\text{Br}(5)\text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} (2) \text{OH} \\ (1) \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$, sammelt sich beim Uebertreiben mit Wasserdämpfen in der Vorlage in weissen, krystallinischen Flocken an, die, mit wenig Sodalösung

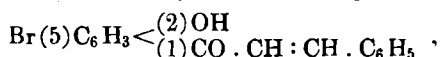
¹⁾ Vergl. die vorstehenden Mittheilungen.

gewaschen, aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 61—62° krystallisiren.

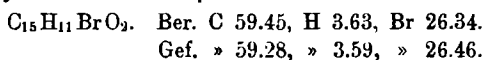


Analog dem *o*-Oxyacetophenon liefert das 5-Brom-2-Oxyacetophenon ein schwer lösliches, in gelben Blättchen krystallisirendes Natronsalz. Seine alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid violett. Mit Benzaldehyd lässt es sich bei Gegenwart von 50-procentiger Natronlauge zu dem

5'-Brom-2'-Oxybenzalacetophenon,



paaren, das aus Alkohol in feinen, hellgelben, zu Rosetten gruppirten Nadelchen krystallisirt. Schmp. 107—108°.

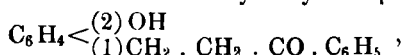


Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen roth und geben eine orange gefärbte Lösung. Gegen Natronlauge verhält sich das 5'-Brom-2'-Oxybenzalacetophenon ähnlich dem obigen nicht bromirten Producte.

Es blieb jetzt noch übrig, den Oxydationsvorgang aufzuklären, der bei der Bildung des Phenacylidenflavens stattgefunden haben musste. Die Einwirkung der Luft war ausgeschlossen, da die Reaction zu momentan verlief. Es musste somit neben Phenacylidenflaven noch ein Nebenproduct entstanden sein, das die ausgetretenen zwei Wasserstoffatome aufgenommen hatte. Da bei der Reaction Acetophenon entwickelt, so lag es nahe, eine Spaltung des 2-Oxybenzalacetophenons in Salicylaldehyd und Acetophenon anzunehmen und die nachherige Entstehung von Salicylalkohol zu vermuthen. Wir konnten jedoch keine Spur von Salicylalkohol in dem Reaktionsgemisch nachweisen. Das gesuchte Nebenproduct konnte nur in dem Oel enthalten sein, mit welchem die Kryställchen des rohen Phenacylidenflavens durchtränkt waren, und welches beim Umkrystallisiren in der alkoholischen Mutterlauge zurückblieb. Dieses Oel liess sich durch wiederholtes Erwärmen mit verdünnter, warmer Natronlauge von dem Phenacylidenflaven scharf trennen. Das Oel ging allmählich in Lösung, während das Phenacylidenflaven als feste Masse zurückblieb. Die vereinigten alkalischen Lösungen wurden angesäuert und ausgeäthert. Beim Vertreiben des Aethers hinterblieb ein grünlich gefärbtes Oel, welches nach einigem Stehen erstarrte. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle resultirte ein in weissen, glänzenden Täfelchen krystallisirender Körper von der Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$ entsprechenden Zusammensetzung.

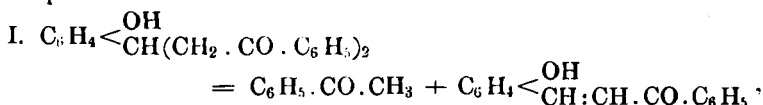
Diese Formel wurde bestätigt durch die Untersuchung des bei der Darstellung des 2-Brom-Phenacylidenflavens erhaltenen Nebenproductes, $C_{15}H_{13}BrO_2$, welches Hr. Ludwig in ganz analoger Weise erhielt; nur fiel hier beim Ansäuern des alkalischen Auszugs die Verbindung sofort fest, in weissen Flocken aus.

Der Formel nach liegen hier also die Dihydroproducte des 2-Oxybenzalacetophenons, $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} (2)OH \\ (1)CH : CH \end{smallmatrix} \right\rangle . CO . C_6H_5$, resp. des 2-Oxy-5-Brombenzalacetophenons, $Br(5)C_6H_3 \left\langle \begin{smallmatrix} (2)OH \\ (1)CH : CH \end{smallmatrix} \right\rangle . CO . C_6H_5$, vor und zwar erschien es — unter Berücksichtigung der Resultate, die Harries und Busse¹⁾ bei der Reduction der ungesättigten Ketone erhalten haben — sofort sehr wahrscheinlich, dass der erstere Körper als das bisher noch unbekannte 2-Oxybenzylacetophenon,

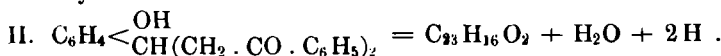


der zweite als sein Bromsubstitutionsproduct anzusehen ist.

Dieses Resultat steht in bestem Einklang mit dem Auftreten des Acetophenons bei der Reaction. Ein Molekül 2-Oxybenzal-di-acetophenon erleidet eine Spaltung in Acetophenon und 2-Oxybenzalacetophenon:

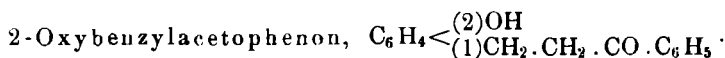
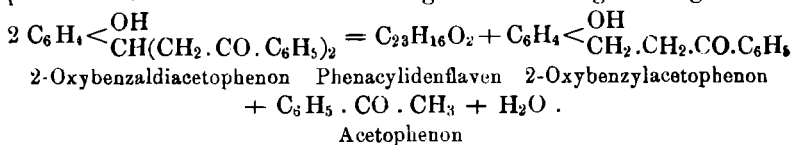


während ein zweites Molekül des 2-Oxybenzal-di-acetophenons das Phenacylidenflaven liefert:



Das bei dem ersteren Prozesse gebildete 2-Oxybenzalacetophenon wirkt als Oxydationsmittel, indem es durch Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen (s. Gl. II) in das 2-Oxybenzylacetophenon übergeht.

Die Einwirkung von Mineralsäuren auf das 2-Oxybenzaldiacetophenon lässt sich demnach durch folgende Gleichung wiedergeben:



2-Oxybenzaldiacetophenon wird mit 10-procentiger Salzsäure erhitzt, bis die Substanz zu einem dicken Oel zusammengeschmolzen ist. Nun wird die salzsäurehaltige Flüssigkeit von dem Oel abgessen

¹⁾ Diese Berichte 29, 375.

und durch Decantiren ausgewaschen. Man vertreibt alsdann durch Einleiten von Wasserdampf das abgespaltene Acetophenon vollständig und digerirt das Oel mit warmer, sehr verdünnter Natronlauge, bis das Phenacylidenflaven als feste, gelbe Masse zurückbleibt. Das Phenacylidenflaven wird nun durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die vereinigten alkalischen Filtrate werden angesäuert, mit Aether ausgezogen und der Aether verdunsten gelassen. Sobald das zurückgebliebene Oel erstarrt ist, wird die krystallinische Masse auf Thontellern abgepresst und aus verdünntem Alkohol unter Zubülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt. Man erhält so weisse Täfelchen, die bei $91-92^{\circ}$ schmelzen.

$C_{15}H_{14}O_2$. Ber. C 79.64, H 6.19.
Gef. » 79.30, 79.53, » 6.36, 6.19.

2-Acetoxybenzylacetophenon, $C_6H_4 \begin{matrix} O \cdot COCH_3 \\ \text{---} \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{matrix}$

Dafür, dass in der That das 2-Oxybenzylacetophenon und nicht der isomere ungesättigte Alkohol, $C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ \text{---} \\ CH : CH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5 \end{matrix}$, vorliegt, spricht der Umstand, dass wir beim Acetyliren mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat nicht eine Diacetylverbindung, sondern ein Monoacetylproduct erhalten haben. Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. $65-66^{\circ}$.

$C_{17}H_{16}O_3$. Ber. C 76.12, H 5.97.
Gef. » 76.09, » 6.07.

5-Brom-2-Oxybenzylacetophenon,

$Br(5)C_6H_3 \begin{matrix} (2)OH \\ \text{---} \\ (1)CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{matrix}$

Weisse Blättchen (aus verdünntem Alkohol), die bei $94-95^{\circ}$ schmelzen.

$C_{15}H_{13}BrO_2$. Ber. C 59.06, H 4.26, Br 26.16.
Gef. » 59.40, » 4.42, » 26.34.

5-Brom-2-Acetoxybenzylacetophenon,

$Br(5)C_6H_3 \begin{matrix} (2)O \cdot COCH_3 \\ \text{---} \\ (1)CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{matrix}$

Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, weissen Täfelchen vom Schmp. 67° .

$C_{17}H_{15}BrO_3$. Ber. C 58.83, H 4.32, Br 22.99.
Gef. » 59.11, » 4.51, » 22.92, 23.36.

Bern, Universitätslaboratorium.