

Die Entäthylirung des 2.2'-Diäthoxyflavons geschah durch mehrstündiges Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure. Das aus ziemlich viel Alkohol umkrystallisirte 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 Kryställchen rein gelb, die Lösung erschien schwach gelb gefärbt und besass, namentlich nach einigem Stehen, eine grüne Fluorescenz.

C₁₅H₁₀O₄. Ber. C 70.86, H 3.93.

Gef. » 71.00, » 4.19.

2.2'-Diacetoxyflavon, C₁₅H₈O₂(O.COCH₃)₂. Kleine, dicke, weisse Prismen (aus verdünntem Alkohol), Schmp. 148—149°.

C₁₉H₁₄O₆. Ber. C 67.45, H 4.14.

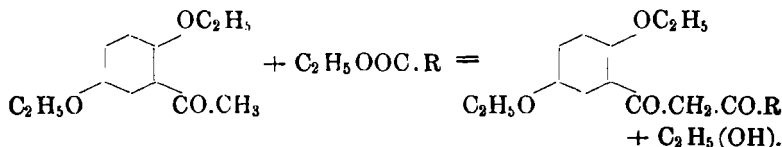
Gef. » 67.57, » 4.23.

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, Benzoesäureäthylester) zu β -Diketonen paaren:



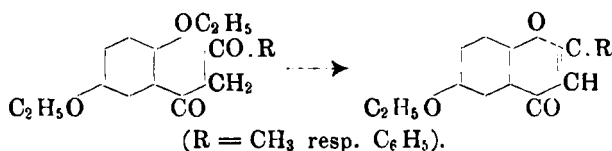
Die erhaltenen β -Diketone lassen sich, wie alle bisher bekannten *o*-Aethoxy- β -Diketone, durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure in

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

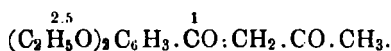
²⁾ Bloch und Kostanecki, diese Berichte 33, 471.

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

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



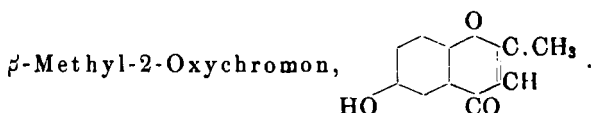
2.5-Diäthoxy-Acetylacetophenon,



Zu einer Lösung von 5 g Chinacetophenondiäthyläther und 6 g Essigsäureäthylester werden 0.6 g granuliertes 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 umkrystallisirt. Farblose, breite Spiesse vom Schmp. 60°, deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt wird.

C₁₄H₁₈O₄. 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 Reaktionsmasse in Natriumbisulfitlösung erhält man einen voluminösen Niederschlag, der aus Alkohol in langen, schwach gelben Prismen vom Schmp. 247° krystallisirt.

C₁₀H₈O₃. 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.

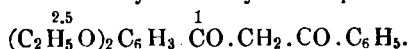
β -Methyl-2-Acetoxychromon, $C_9H_4O_2(CH_3)(O.COCH_3)$.

In der üblichen Weise dargestellt, krystallisirt 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 einigem Schütteln eine schwache Erwärmung ein, indem das Gemisch dickflüssig wird und bräunlich-rothe Farbe annimmt. Man überlässt nun das Reaktionsgemisch 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 umkrystallisiren 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 Jodwasserstoffsäure liess sich das 2.5-Diäthoxy-Benzoylacetophenon unter Ringschliessung und vollständiger Entmethylierung 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.