

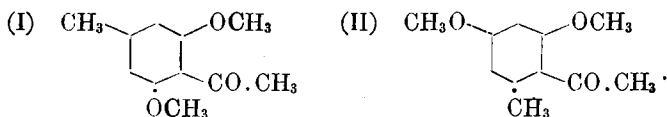
188. •J. Tambor: Über den Iso-orcacetophenon-dimethyläther.

(Eingegangen am 19. Februar 1908).

Bei der Darstellung des Orcacetophenondimethyläthers wurde zuweilen eine Verbindung erhalten, welche konstant um 40° niedriger schmolz als der genau studierte Orcacetophenondimethyläther. Nach vielen Versuchen ist es gelungen, die Bedingungen für die Bildung dieses Körpers zu finden.

Er entsteht, wie Hr. Comtesse gefunden hat, wenn man bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Orcindimethyläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid etwas Eisessig zusetzt, oder wenn man auf den Orcindimethyläther unter Kühlung Acetanhydrid und Aluminiumchlorid einwirken läßt.

Die Analyse zeigte, daß hier ein Isomeres des Orcacetophenondimethyläthers (I) vorliegt, dem somit nur die Formel (II) zukommen kann.



Iso-orcacetophenon-dimethyläther (Formel II).

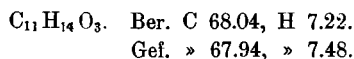
Zu einer mit 5 g Acetylchlorid und 60 Tropfen Eisessig versetzten Lösung von 10 g (1 Mol.) Orcindimethyläther in wenig Schwefelkohlenstoff werden in kleinen Portionen 20 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid mit der Vorsicht zugegeben, daß nur eine leichte Erwärmung eintritt. Man überläßt alsdann die Reaktionsmasse in einem mit einem Chlorcalciumröhrchen versehenen Kolben 24 Stunden sich selbst und zersetzt die entstandenen Aluminiumverbindungen durch Eintragen von Eisstücken. Durch Wasserdampf wird nun der nicht in Reaktion getretene Orcindimethyläther abgeblasen und das im Destillationskolben zurückgebliebene Öl mit Äther extrahiert.

Die ätherische Lösung wäscht man sorgfältig mit verdünnter Natronlauge, um ihr ein in Alkali lösliches Nebenprodukt (s. w. u.) zu entziehen, und trocknet sie über entwässertem Natriumsulfat. Nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibt ein Öl, welches beim Stehen im Eisschranke zu einem Krystallkuchen erstarrt.

Die auf Thon getrockneten Krystalle werden in heißem Ligroin gelöst. Aus dieser Lösung scheiden sich nach einigen Stunden an den Wänden des Gefäßes kleine, glänzende, farblose Täfelchen ab, die bei

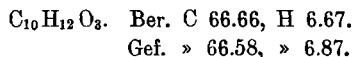
89° schmelzen und den von Ludwinowsky und Tambor¹⁾ dargestellten Orcacetophenondimethyläther repräsentieren.

Verdampft man nun das Filtrat, so bleibt der Iso-orcacetophenondimethyläther als lange, weiße Nadeln zurück, welche nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol oder Ligroin glatt bei 48° schmelzen.



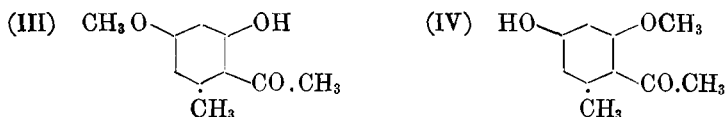
Iso-orcacetophenon-monomethyläther.

Diese Verbindung entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Iso-orcacetophenondimethyläthers und wird durch Ansäuern der oben erwähnten alkalischen Waschflüssigkeit als ein bald erstarrendes Öl erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bildet sie weiße Nadelchen, welche bei 79° schmelzen.

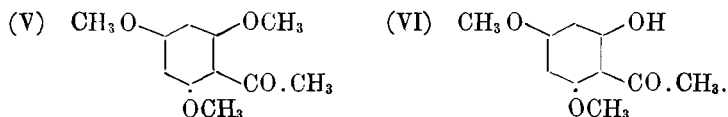


Daß hier ein Monomethyläther des Iso-orcacetophenons und nicht des Orcacetophenons vorliegt, ließ sich dadurch beweisen, daß er beim Methylieren mit Dimethylsulfat und Alkali den Iso-orcacetophenon-dimethyläther vom Schmp. 48° ergab.

Da nun der isolierte Iso-orcacetophenon-monomethyläther aus dem primär gebildeten Iso-orcacetophenon-dimethyläther in Folge der verseifenden Wirkung von Aluminiumchlorid entsteht, so muß ihm die Formel III und nicht die Formel IV zuerteilt werden, denn es ist



bekannt, daß bei der Verseifung der Äther von aromatischen Oxyketonen die zum Carbonyl in *o*-Stellung befindliche Methoxygruppe leichter verseift wird als die in der *p*-Stellung befindliche. So liefert z. B. der dem Iso-orcacetophenon-dimethyläther analog gebaute Phloracetophenon-trimethyläther (V) beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid glatt den Phloracetophenon-dimethyläther von der Formel VI.



Die Bildung eines isomeren Äthers ist nie beobachtet worden.

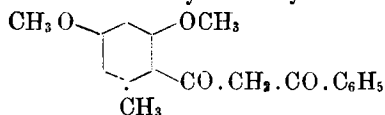
¹⁾ Diese Berichte **39**, 4040 [1906].

Der Iso-orcacetophenon-dimethyläther ließ sich in ganz analoger Weise wie der Orcacetophenondimethyläther¹⁾ zur Synthese von noch nicht bekannten Flavonderivaten verwerten.

Über 3-Oxy-1-methyl-flavon.

(Bearbeitet von Hrn. A. Comtesse.)

6-Methyl-2.4-dimethoxy-benzoylacetophenon,



Eine Lösung von 2 g Iso-orcacetophenon-dimethyläther in 4 g Benzoessäure-methylester wird mit 0.5 g granuliertem, metallischem Natrium versetzt und während einer Stunde im Ölbad vorsichtig auf 100° erhitzt. Da das in üblicher Weise isolierte β -Diketon als Öl ausfällt, so wird es mit Äther aufgenommen, über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und nach vollständigem Verdunsten des Äthers durch längeres Stehen im Eisschranke zum Erstarren gebracht.

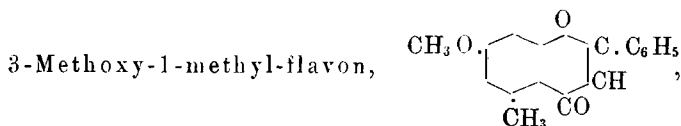
Erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren der auf Thon abgepreßten Krystalle aus verdünntem Alkohol erhält man das 6-Methyl-2.4-dimethoxy-benzoylacetophenon als weiße Nadelchen, die bei 76—77° schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Ferrichlorid intensiv blutrot gefärbt wird.

$C_{18}H_{18}O_4$. Ber. C 72.48, H 6.04.

Gef. » 72.22, » 5.94.

Kocht man das eben beschriebene β -Diketon etwa 20 Minuten mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure (bei längerem Kochen bilden sich leicht schmierige Produkte) und trägt die Reaktionsmasse in Natriumbisulfatlösung ein, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag, der sich durch verdünnte Natronlauge in 2 Teile trennen läßt.

Der in Alkali unlösliche Teil erwies sich als das



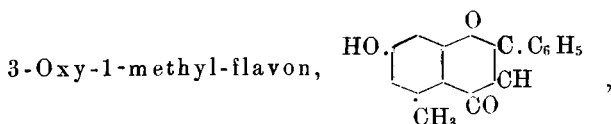
welches aus Alkohol in farblosen Nadelchen vom Schmp. 115° krystallisiert.

$C_{17}H_{14}O_3$. Ber. C 76.69, H 5.26.

Gef. » 76.62, » 5.39.

¹⁾ s. die voranstehende Mitteilung.

Der in Alkali lösliche Teil des Rohflavons, das



krystallisierte nach dem Ausfällen mit Salzsäure aus Alkohol in weißen Nadelchen, die bei 297° schmolzen und sich leicht in verdünnter Natronlauge mit schwach gelber Farbe lösten. Ihre Lösung in konzentrierter Schwefelsäure war farblos und besaß eine blaue Fluorescenz.

$C_{16}H_{12}O_3$. Ber. C 76.19, H 4.76.

Gef. » 76.03, » 4.68.

Das 1-Methyl-3-acetoxy-flavon, $C_{15}H_{10}O_2(CH_3)(O.CO.CH_3)$, bildet farblose Nadelchen (aus verdünntem Alkohol) vom Schmp. 147°.

$C_{18}H_{14}O_4$. Ber. C 73.44, H 4.76.

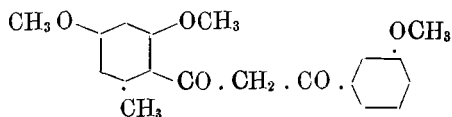
Gef. » 73.61, » 5.13.

Mit Dimethylsulfat und Alkali läßt sich das 3-Oxy-1-methyl-flavon leicht methylieren und liefert das oben beschriebene 3-Methoxy-1-methyl-flavon.

Über das 3,3'-Dioxy-1-methyl-flavon.

(Bearbeitet von Hrn. St. Baranowski.)

2,4,3'-Trimethoxy-6-methyl-benzoylacetophenon,

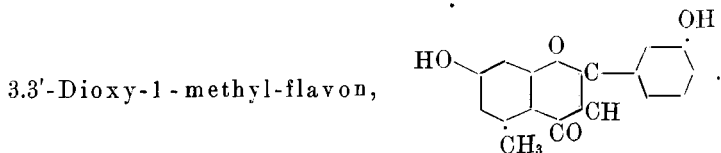


Die Paarung des Iso-orcacetophenon-dimethyläthers mit *m*-Methoxy-benzoesäuremethylester zu dem 2,4,6-Trimethoxy-6-methyl-benzoylacetophenon wurde genau nach der Vorschrift vorgenommen, die für die Darstellung des oben beschriebenen 6-Methyl-2,4-dimethoxy-benzoylacetophenons gedient hatte.

Aus Alkohol krystallisiert dieses β -Diketon in fast farblosen Prismen vom Schmp. 107°. Seine alkoholische Lösung wird durch Ferrichlorid dunkelrot gefärbt.

$C_{19}H_{20}O_5$. Ber. C 69.51, H 6.09.

Gef. » 69.65, » 5.82.



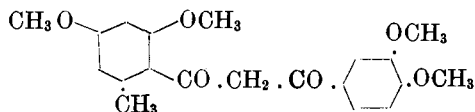
Durch vorsichtiges einstündiges Erhitzen des fein gepulverten 2,4,3'-Trimethoxy-6-methyl-benzoylacetophenons mit starker Jodwasser-

stoffsäure (spez. Gew. 2.00) läßt sich das 3.3'-Dioxy-1-methyl-flavon gewinnen. Das in der üblichen Weise von Jod befreite Produkt kristallisiert aus Alkohol in kleinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 260°. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe auf.

$C_{16}H_{12}O_4$. Ber. C 71.64, H 4.47.
Gef. » 71.52, » 4.43.

Über das 1-Methyl-3.3'.4'-trioxy-flavon.
(Bearbeitet von Hrn. W. Tomi).

6-Methyl-2.4.3'.4'-tetramethoxy-benzoylacetophenon.

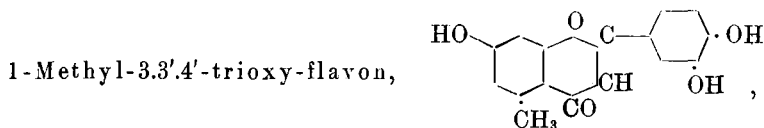


Dieses β -Diketon entsteht, wenn man 4 g Veratrumsäuremethylester mit 2 g Iso-orchacetophenon-dimethyläther und 0.5 g granuliertem metallischem Natrium auf 130—140° während einer halben Stunde erhitzt. Die Reaktionsmasse wird in gewöhnlicher Weise verarbeitet.

Das 6-Methyl-2.4.3'.4'-tetramethoxy-benzoylacetophenon kristallisiert aus Alkohol in weißen Nadelchen vom Schmp. 134°, deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid blutrot gefärbt wird.

$C_{20}H_{22}O_6$. Ber. C 67.03, H 6.14.
Gef. » 67.31, » 6.30.

Durch einstündiges, vorsichtiges Kochen des 6-Methyl-2.4.3'.4'-Tetramethoxy-benzoylacetophenons mit starker Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 2.00) läßt sich das



erhalten. Es wird zur Reinigung so lange aus verdünntem Alkohol kristallisiert, bis es den konstanten Schmp. 258° aufweist.

Das 1-Methyl-3.3'.4'-trioxy-flavon bildet grünlichgelbe Nadelchen, welche sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe lösen.

$C_{16}H_{12}O_5$. Ber. C 67.60, H 4.23.
Gef. » 67.33, » 4.60.

