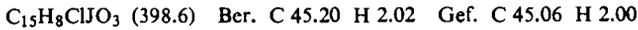


*2'-Chlor-6-jod-flavonol (VIId)*

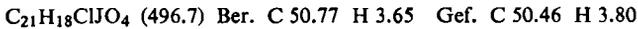
a) Aus *2-Chlor-5'-jod-2'-hydroxy-chalkon (IIIId)*: Alkalisches Wasserstoffperoxyd führte das Chalkon, wie bei VIb beschrieben, in das *Flavonol VIId* über, das aus Äthanol blaßgelbe Körnchen vom Schmp. 185° bildete.



*VIId* löste sich in Natronlauge mit gelber Farbe und gab mit äthanol. Eisen(III)-chlorid-lösung eine weinrote Farbreaktion. In konz. Schwefelsäure wurde grüne Fluoreszenz beobachtet.

b) Aus *2'-Chlor-6-jod-flavanon (IVd)*: *IVd* ergab, wie IVb mit *Butylnitrit* behandelt, ein festes Produkt, das zunächst aus Äthanol, sodann aus Benzol/Petroläther umkristallisiert wurde und sich identisch erwies mit dem nach a) bereiteten Präparat.

*4-[5-Jod-2-hydroxy-phenyl]-6-[2-chlor-phenyl]- $\Delta^3$ -cyclohexenon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (VIIId)*: Wie bei VIIb beschrieben, kondensierte man das *Chalkon IIIId* mit *Acetessigester* und nahm die gebildete teigige Masse in Chloroform auf. Die bei Petrolätherzusatz entstehende Abscheidung löste man mit einem Minimum absol. Äthanol und beließ sodann bei Raumtemperatur. So gewann man *VIIId* in blaßgelben Körnchen vom Schmp. 177°.



NEWAND BHAWANDAS MULCHANDANI und  
NARSINH MULJIBHAI SHAH

**Synthese von Chalkonen, abgeleitet von Chinacetophenon und seinen Methyläthern**

Aus dem Department of Chemistry, St. Xavier's College, Ahmedabad-9 (Indien)  
(Eingegangen am 8. April 1960)

Durch Kondensation von Chinacetophenon sowie seinem Mono- und Dimethyläther mit verschiedenen substituierten Benzaldehyden werden Chalkone erhalten. Einige von ihnen werden zu den entsprechenden Flavanonen isomerisiert bzw. mit Acetessigester zu Cyclohexenabkömmlingen kondensiert.

ST. V. KOSTANECKI und Mitarbb.<sup>1)</sup> berichteten über die ausschließliche Bildung von Flavanonen statt der erwarteten Chalkone bei der alkalikatalysierten Kondensation von Chinacetophenon bzw. dessen Mono- und Dimethyläther mit verschiedenen Aldehyden. Seither galt es als erwiesen, daß die Kondensation der genannten Partner direkt die Flavanone liefert. Dieses Verhalten von Chinacetophenon und seinen Äthern steht im Gegensatz zu Befunden an Resacetophenon-monomethyläther, der sich unter ähnlichen Bedingungen leicht zu den entsprechenden Chalkonen kondensieren läßt<sup>2)</sup>.

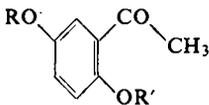
<sup>1)</sup> ST. V. KOSTANECKI und S. ODERFELD, Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 1926 [1899]; J. BLUMSTEIN und ST. V. KOSTANECKI, ebenda **33**, 1478 [1900]; ST. V. KOSTANECKI und A. SEIFART, ebenda **33**, 2509 [1900]; ST. V. KOSTANECKI und V. LAMPE, ebenda **37**, 773 [1904].

<sup>2)</sup> ST. V. KOSTANECKI und M. L. STOPPANI, Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 1180 [1904]; ST. V. KOSTANECKI und A. V. SZLAGIER, ebenda **37**, 4155 [1904]; V. G. KULKARNI und G. V. JADHAV, J. Indian chem. Soc. **32**, 97 [1955]; C. A. **50**, 4135 [1956].

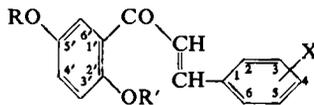
Während aus Resacetophenon-dimethyläther aufgebaute Chalkone umfassend studiert wurden, ist kaum etwas über solche beschrieben, die sich vom Chinacetophenon-dimethyläther ableiten. G. N. VYAS und N. M. SHAH<sup>3)</sup> sowie C. C. PATEL und N. M. SHAH<sup>4)</sup> untersuchten die Kondensation von Chinacetophenon, seinen Methyl- und Äthyläthern mit einigen Aldehyden, wobei sie unter geeigneten Bedingungen Chalkone isolieren konnten. In Erweiterung dieser Untersuchung berichten wir über die Kondensation von Chinacetophenon sowie dessen Mono- und Dimethyläther mit Piperonal, 5-Brom-salicylaldehyd, 3-Nitro- und 2-Chlor-benzaldehyd.

Die besten Ausbeuten wurden bei 3–5stdg. Kondensation in 40-proz. Kalilauge erzielt; lediglich die Umsetzung von Chinacetophenon mit 5-Brom-salicylaldehyd benötigte 24 Stdn. Mit 3-Nitro-benzaldehyd gelang die Kondensation nur in Gegenwart von Phosphoroxychlorid<sup>5)</sup>. Chinacetophenon-mono- und -dimethyläther setzten sich mit 3-Nitro-benzaldehyd schon im Eisbad um, die Reaktionszeit betrug nur eine Stunde.

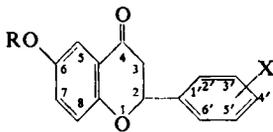
So wurden in leidlichen Ausbeuten die Chalkone IVa–d, Va–d und VIa–d bereitet, in keinem Fall erhielten wir ausschließlich das Flavanon.



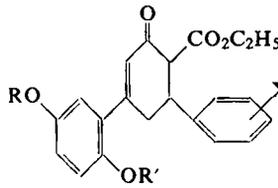
- I: R = R' = H  
 II: R = CH<sub>3</sub>; R' = H  
 III: R = R' = CH<sub>3</sub>



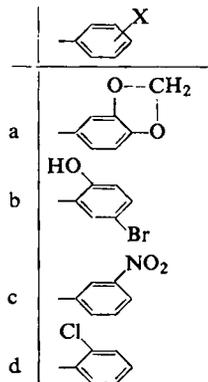
- IV (a–d): R = R' = H  
 V (a–d): R = CH<sub>3</sub>; R' = H  
 VI (a–d): R = R' = CH<sub>3</sub>



- VII a: R = H  
 VIII (a–d): R = CH<sub>3</sub>



- IX (a, c, d): R = CH<sub>3</sub>; R' = H  
 X (a, b): R = R' = CH<sub>3</sub>



Den Kondensationsprodukten können aus folgenden Gründen die Konstitutionen IV, V und VI von Chalkonen zugeordnet werden:

1. Mit konz. Schwefelsäure geben sie charakteristische rote Farbreaktionen.
2. Mit Eisen(III)-chlorid zeigen sie Farbreaktionen, mit Ausnahme der vom Chinacetophenon-dimethyläther (III) abgeleiteten Chalkone.
3. Die Chalkone IVa sowie Va–d vermochten wir zu den entsprechenden Flavanonen VIIa sowie VIIIa–d zu cyclisieren; mit den Chalkonen IVb–d gelang dies nicht.

<sup>3)</sup> J. Indian chem. Soc. **28**, 75 [1951]; C. A. **46**, 1506 [1952].

<sup>4)</sup> J. Indian chem. Soc. **31**, 867 [1954]; C. A. **50**, 979 [1956].

<sup>5)</sup> G. N. VYAS und N. M. SHAH, Current Sci. **18**, 134 [1949]; C. A. **45**, 9005 [1951].

4. Die Methylierungsprodukte der Chalkone IVa und Va, IVc und Vc sowie IVd und Vd erwiesen sich als identisch mit den durch Kondensation direkt gewonnenen Chalkonen VIa, VIc sowie VI d. Ähnlich fanden wir die Methylierungsprodukte von IVb und Vb identisch mit dem durch Methylierung von VIb erhaltenen permethylierten Chalkon.

5. Die Chalkone VIa, VIc bzw. VI d lieferten, mit wasserfreiem Aluminiumchlorid entmethyliert, Produkte, die im Gemisch mit den durch Kondensation bereiteten Chalkonen Va, Vc bzw. Vd ohne Depression schmolzen. Dagegen ließ sich das Chalkon VIb auch unter variierten Bedingungen nicht entmethylieren.

6. Bei der Entmethylierung der Acetylderivate unserer Chalkone mit äthanolischer Schwefelsäure erhielten wir entweder die ursprünglichen Chalkone zurück oder die entsprechenden Flavanone.

7. Einige der Chalkone konnten wir mit Acetessigester in Gegenwart von Natriumäthylat in die  $\Delta^3$ -Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-ester (IX bzw. X) überführen.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE<sup>6)</sup>

*Chinacetophenon (I)* wurde nach G. C. AMIN und N. M. SHAH<sup>7)</sup> hergestellt.

*Chinacetophenon-5-monomethyläther (II)* und *-dimethyläther (III)* bereiteten wir durch Methylierung von I nach G. N. VYAS und N. M. SHAH<sup>8)</sup>.

##### A. Chalkone aus Chinacetophenon (I)

1. *2'.5'-Dihydroxy-3.4-methylenedioxy-chalkon (IVa)*: Eine kalte Lösung von 1.5 g *Piperonal* und 1.5 g I in 25 ccm Äthanol versetzte man mit 20 ccm 40-proz. Kalilauge und beließ das Reaktionsgemisch 4 Stdn. bei Raumtemperatur. Die so erhaltene, homogene rote Lösung wurde mit Eiswasser verdünnt und mit kalter konz. Salzsäure angesäuert. Die langsam abgeschiedene rote Substanz wurde abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert: 0.7 g glänzende gelbe Platten vom Schmp. 200–201°.

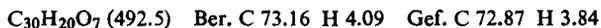


2. Das *Acetylderivat*, bereitet nach der Natriumacetat/*Acetanhydrid*-Methode, kristallisierte aus verd. Äthanol in langen, blaßgelben Nadeln vom Schmp. 122°. Es ist löslich in Natronlauge und gibt mit Eisen(III)-chlorid eine braune Farbreaktion.



Mit äthanol. Schwefelsäure behandelt, wurde das Acetylderivat unter Entacetylierung cyclisiert: das Produkt vom Schmp. 171° erwies sich identisch mit dem nach A. 5. bereiteten *6-Hydroxy-3'.4'-methylenedioxy-flavanon (VIIa)*.

3. Das *Benzoylderivat von IVa*, nach SCHOTTEN-BAUMANN gewonnen, kristallisierte aus Äthanol/Chloroform in blaßgelben Nadeln vom Schmp. 146°.



4. Das *Methylderivat von IVa*, nach der *Dimethylsulfat*/Aceton/Kaliumcarbonat-Methode durch 9–10stdg. Kochen unter Rückfluß bereitet, kristallisierte aus verd. Äthanol in roten

<sup>6)</sup> Die Versuche wurden im Department of Chemistry, M. R. Science Institute, Gujarat College, Ahmedabad-6 (Indien), ausgeführt.

<sup>7)</sup> Org. Syntheses **28**, 42 [1948].

<sup>8)</sup> J. Indian chem. Soc. **27**, 189 [1950]; C. A. **45**, 1540 [1951].

Nadeln vom Schmp. 100° und blieb im Gemisch mit dem nach C. 1. (Tab.) aus Chinacetophenon-dimethyläther (III) und Piperonal direkt hergestellten Chalkon VIa ohne Schmp.-Depression.

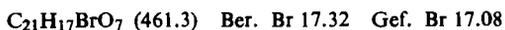
5. *6-Hydroxy-3'.4'-methylendioxy-flavanon (VIIa)*: Zur heißen Lösung von 0.3 g *IVa* in 40 ccm Äthanol gab man langsam 50 ccm 6-proz. Salzsäure, bis eine schwache Trübung auftrat, brachte diese durch Äthanolzusatz wieder in Lösung und erhitze die klare Lösung auf dem Wasserbad 36 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Verdampfen des überschüss. Äthanol schied die Lösung beim Abkühlen eine gelbe Substanz ab, welche aus Äthanol blaßgelbe Körnchen vom Schmp. 171° bildete, identisch mit dem unter A. 2. beschriebenen Entacetylierungsprodukt.



6. *5-Brom-2.2'.5'-trihydroxy-chalkon (IVb)*: Die Lösung von 1.5 g *I* und 2 g *5-Brom-salicylaldehyd*<sup>9)</sup> in 30 ccm Äthanol behandelte man mit 20 ccm 40-proz. Kalilauge und beließ das Reaktionsgemisch 24 Stdn. bei Raumtemperatur. Aufarbeitung wie unter A. 1. gab eine rote Substanz: rote Nadeln (aus verd. Äthanol) vom Schmp. 197°.



7. Das *Acetylderivat*, hergestellt wie unter A. 2., kristallisierte aus verd. Äthanol in glänzenden, blaßgelben Nadeln vom Schmp. 137°.



Bei der *Entacetylierung* wie unter A. 2. wurde das Ausgangschalkon *IVb* zurückerhalten.

8. Das *Benzoylderivat*, nach SCHOTTEN-BAUMANN gewonnen, bildete aus verd. Äthanol Körnchen vom Schmp. 165°.



9. Das *Methylderivat*, hergestellt wie unter A. 4., schmolz bei 91° und wurde identisch gefunden mit dem nach C. 1. (Tab.) durch Methylierung von *VIb* erhaltenen *5-Brom-2.2'.5'-trimethoxy-chalkon*.

10. *3-Nitro-2'.5'-dihydroxy-chalkon (IVc)*: 1.5 g *I* und 1.5 g *3-Nitro-benzaldehyd* wurden gemischt, mit 1 ccm Phosphoroxchlorid versetzt und, unter gelegentlichem Umrühren, 24 Stdn. bei Raumtemperatur belassen. Nun wurde Eis zugesetzt und mit verd. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, wobei sich eine rote Masse abschied. Aus Äthanol/Eisessig kristallisierte diese in roten Körnchen vom Schmp. 195°. Ausb. 0.6 g.



11. Das *Acetylderivat* wurde wie unter A. 2. bereitet; kleine, glänzende Nadelchen vom Schmp. 139° (aus Äthanol).

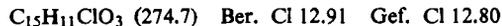


12. *Benzoylderivat*: Blaßgelbe Körnchen vom Schmp. 191° (aus verd. Äthanol).



13. Das *Methylderivat*, hergestellt nach A. 4., schmolz bei 110° und war mit dem unter C. 1. (Tab.) beschriebenen *VIc* identisch.

14. *2-Chlor-2'.5'-dihydroxy-chalkon (IVd)*: 1.5 g *I* und 1.4 g *2-Chlor-benzaldehyd* wurden in Gegenwart von 20 ccm 40-proz. Kalilauge 4 Stdn. bei Raumtemperatur kondensiert. Das wie unter A. 1. isolierte *Chalkon IVd* bildete aus verd. Äthanol rote Körnchen vom Schmp. 181°. Ausb. 0.45 g.



<sup>9)</sup> K. C. PANDYA und R. K. PANDYA, Proc. Indian Acad. Sci. **18A**, 166 [1943]; C. A. **38**, 1737 [1944].

15. *Acetylderivat*: Gelbe Körnchen vom Schmp. 158° (aus Äthanol).

$C_{17}H_{13}ClO_4$  (316.7) Ber. Cl 11.18 Gef. Cl 10.80

16. *Benzoylderivat*: Glänzende Nadeln vom Schmp. 164° (aus verd. Äthanol).

$C_{29}H_{19}ClO_5$  (482.9) Ber. Cl 7.34 Gef. Cl 7.20

17. Das *Methylderivat* mit Schmp. 93° war identisch mit dem durch Kondensation von III mit 2-Chlor-benzaldehyd nach C. 1. (Tab.) direkt bereiteten *2-Chlor-2'.5'-dimethoxy-chalkon* (VI d).

### B. Chalkone aus Chinacetophenon-5-monomethyläther

1. *2'-Hydroxy-5'-methoxy-3,4-methylenedioxy-chalkon* (Va): Eine Mischung von 1.5 g *Piperonal* und 1.6 g *2-Hydroxy-5-methoxy-acetophenon* (II) in 10 ccm Äthanol beließ man mit 20 ccm 40-proz. Kalilauge 3 Stdn. bei Raumtemperatur. Das bei Aufarbeitung nach A. 1. erhaltene zähe Produkt wurde, mit Petroläther verrieben, fest und kristallisierte aus Äthanol in glänzenden, orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 124°. Ausb. 0.6 g.

$C_{17}H_{14}O_5$  (298.2) Ber. C 68.40 H 4.69 Gef. C 69.30 H 5.12

Führte man die Kondensation bei höherer Temperatur und mit 60-proz. Alkali über die gleiche Zeit aus, so erhielt man ein Gemisch des *Chalkons* Va und des *Flavanons* VIII a. Das letztere ist in kalter Natronlauge unlöslich und kann auf diese Weise abgetrennt werden.

2. Das *Acetylderivat* von Va wurde wie unter A. 2. hergestellt. Glänzende, gelbliche Platten vom Schmp. 76° aus verd. Äthanol.

$C_{19}H_{16}O_6$  (340.3) Ber. C 67.05 H 4.70 Gef. C 66.81 H 4.60

3. Das *Benzoylderivat*, bereitet nach der Benzoylchlorid/Pyridin-Methode, kristallisierte aus Äthanol in blaßgelben Körnchen vom Schmp. 133°.

$C_{24}H_{18}O_6$  (402.4) Ber. C 71.62 H 4.48 Gef. C 71.50 H 4.37

4. Das *Methylderivat* wurde identisch befunden mit dem nach C. 1. (Tab.) aus III und *Piperonal* gewonnenen *2'.5'-Dimethoxy-3,4-methylenedioxy-chalkon* (VI a).

5. *6-Methoxy-3'.4'-methylenedioxy-flavanon* (VIII a): Va wurde mit Salzsäure zum Flavanon cyclisiert, wie unter A. 5. beschrieben. Farblose Körnchen vom Schmp. 150° (aus Äthanol).

$C_{17}H_{14}O_5$  (298.2) Ber. C 68.40 H 4.69 Gef. C 68.30 H 4.63

6. *4-[2-Hydroxy-5-methoxy-phenyl]-6-[3,4-methylenedioxy-phenyl]- $\Delta^3$ -cyclohexenon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester* (IX a): Zur Lösung von 0.3 g Natrium in 10 ccm absol. Äthanol gab man 2 g Va, sodann 2 g *Acetessigester*, gelöst in 25 ccm Äthanol, und erhitzte die Mischung auf dem Wasserbad 2 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen verdünnte man mit Eis und säuerte an. Die abgeschiedene blaßgelbe Masse lieferte, aus Äthanol umkristallisiert, blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 160°.

$C_{23}H_{22}O_7$  (410.4) Ber. C 67.30 H 5.43 Gef. C 67.52 H 5.26

7. *5-Brom-2,2'-dihydroxy-5'-methoxy-chalkon* (Vb): Zur Lösung von 1.6 g II und 2.0 g *5-Brom-salicylaldehyd* in 15 ccm Äthanol gab man 20 ccm 40-proz. Kalilauge und ließ das Gemisch 5 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Aufarbeitung wie unter A. 1. führte zum *Chalkon* Vb: glänzende Nadeln vom Schmp. 181° (aus Äthanol). Ausb. 0.6 g.

$C_{16}H_{13}BrO_4$  (349.2) Ber. C 54.97 H 3.75 Br 22.88 Gef. C 54.71 H 3.93 Br 22.78

8. *Acetylderivat*: Glänzende Nadeln vom Schmp. 124° (aus Äthanol).

$C_{20}H_{17}BrO_6$  (433.2) Ber. Br 18.47 Gef. Br 18.24

9. *Benzoylderivat*: Blaßgelbe Platten vom Schmp. 160° (aus Chloroform/Äthanol).

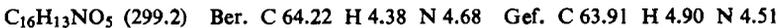
$C_{30}H_{21}BrO_6$  (557.4) Ber. Br 15.38 Gef. Br 15.20

10. Das *Methylderivat* mit Schmp. 91° erwies sich als identisch mit dem Methylierungsprodukt des nach C. 1. (Tab.) aus III und 5-Brom-salicylaldehyd direkt hergestellten *5-Brom-2-hydroxy-2'.5'-dimethoxy-chalkons* (VIb).

11. *5'-Brom-2'-hydroxy-6-methoxy-flavanon* (VIIIb): Vb ergab, wie unter A. 5. mit Salzsäure cyclisiert, das *Flavanon VIIIb* in blaßgelben Körnchen vom Schmp. 173° (aus Äthanol).



12. *3-Nitro-2'-hydroxy-5'-methoxy-chalkon* (Vc): 1.6 g II und 1.5 g *3-Nitro-benzaldehyd* vermischte man in 10 ccm Äthanol, gab wie üblich Kalilauge zu und beließ das Reaktionsgemisch unter gelegentlichem Umrühren 1 Stde. im Eisbad. Die bei der Aufarbeitung resultierende teigige Masse wurde mit Petroläther verrieben und aus Äthanol umkristallisiert: 0.25 g rote Körnchen vom Schmp. 155°.



Mit Phosphoroxychlorid als Kondensationsmittel wurde das gleiche Chalkon in besserer Ausbeute erhalten.

13. *Acetylderivat*: Glänzende, rechteckige Platten vom Schmp. 122° (aus verd. Äthanol).



14. Das *Methylderivat* war identisch mit *3-Nitro-2'.5'-dimethoxy-chalkon* (VIc), erhalten durch Kondensation von III mit *3-Nitro-benzaldehyd* nach C. 1. (Tab.).

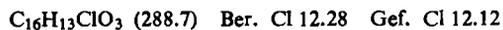
15. *3'-Nitro-6-methoxy-flavanon* (VIIIc): Behandelte man das *Chalkon Vc* mit Salzsäure, wie unter A. 5. beschrieben, so resultierte ein Gemisch blaßgelber Nadeln und roter Körnchen, deren Trennung mit verd. Äthanol gelang. Die roten Körnchen vom Schmp. 155° waren nicht-umgesetztes Chalkon Vc, die blaßgelben Nadeln vom Schmp. 180° erwiesen sich als das *Flavanon VIIIc*.



16. *6-[3-Nitro-phenyl]-4-[2-hydroxy-5-methoxy-phenyl]- $\Delta^3$ -cyclohexenon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester* (IXc): Vc wurde mit *Acetessigester* kondensiert, wie unter B. 6. beschrieben. Blaßgelbe Körnchen vom Schmp. 154° (aus Äther).



17. *2-Chlor-2'-hydroxy-5'-methoxy-chalkon* (Vd): 1.6 g II und 1.4 g *2-Chlor-benzaldehyd*, gelöst in 10 ccm Äthanol, behandelte man mit 20 ccm 40-proz. Kalilauge und ließ das Reaktionsgemisch 3 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Das wie üblich isolierte *Chalkon* kristallisierte aus Äthanol in roten Nadeln vom Schmp. 132°. Ausb. 0.5 g.

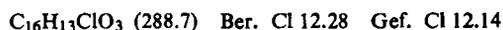


18. Das *Methylderivat*, hergestellt wie unter A. 4., war identisch mit dem aus III und *2-Chlor-benzaldehyd* durch Kondensation nach C. 1. (Tab.) direkt erhaltenen *Chalkon VId*.

19. *6-[2-Chlor-phenyl]-4-[2-hydroxy-5-methoxy-phenyl]- $\Delta^3$ -cyclohexenon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester* (IXd): Aus Vd und *Acetessigester* durch Kondensation, wie unter B. 6. beschrieben. Glänzende rechteckige Platten vom Schmp. 139° (aus Äthanol).



20. *2'-Chlor-6-methoxy-flavanon* (VIIIId): Vd wurde mit verd. äthanolischer Salzsäure cyclisiert, wie unter A. 5. beschrieben. Nadeln vom Schmp. 123° (aus verd. Äthanol).



Aus der Mutterlauge gewann man eine kleine Menge des Ausgangschalkons zurück.

## C. Chalkone aus Chinacetophenon-dimethyläther (III)

1. *Allgemeine Vorschrift: Chinacetophenon-dimethyläther* (III) und der entsprechende *Aldehyd* wurden in Äthanol gelöst und mit 20 ccm 40-proz. Kalilauge versetzt. Die in der Tab. aufgeführten Chalkone wurden isoliert, wie unter A. gezeigt, und durchweg aus Äthanol umkristallisiert.

Chalkon	Reakt.-Dauer (Stdn.)	Kristalltracht	Schmp. °C	Analysendaten		
				Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber.	Gef.
VIa	3	Rote Nadeln	100	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> (312.2)	C 69.24 H 5.12	69.12 4.90
VIb	2	Gelbe Körnchen	151	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> BrO <sub>4</sub> (363.2)	Br 22.00	22.10
Acetylderivat		Nadelbüschel	107	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> BrO <sub>5</sub> (405.3)	Br 19.70	19.81
Methylderivat von VIb		Gelbliche Körnchen	91	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> BrO <sub>4</sub> (377.2)	Br 21.24	21.03
VIc	1	Rote Körnchen	110	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>5</sub> (313.2)	N 4.47	4.32
VI d	2	Gelbe Nadeln	93	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> ClO <sub>3</sub> (302.7)	Cl 11.69	11.60

2. *Entmethylierung: Die 2'.5'-Dimethoxy-chalkone VI* wurden pulverisiert und mit wasserfreiem Aluminiumchlorid (1.5 Mol auf jede OCH<sub>3</sub>-Gruppe) innig vermischt. Nun erhitzte man im Ölbad 3 Stdn. auf 120°, zersetzte nach dem Abkühlen mit Eis und Salzsäure und kristallisierte das Reaktionsprodukt aus Äthanol um.

Es ist zu bemerken, daß nur eine OCH<sub>3</sub>-Gruppe entmethyliert wurde: wir erhielten die 2'-Hydroxy-5'-methoxy-chalkone V, identisch mit den durch Kondensation von II mit den entsprechenden Aldehyden nach Abschnitt B. direkt gewonnenen Präparaten. Versuche, beide Methoxygruppen zu spalten, blieben erfolglos.

3. 4-[2.5-Dimethoxy-phenyl]-6-[3.4-methylendioxy-phenyl]- $\Delta^3$ -cyclohexanon-(2)-carbon-säure-(1)-äthylester (Xa): 2'.5'-Dimethoxy-3.4-methylendioxy-chalkon (VIa) wurde mit *Acetessigester* kondensiert, wie unter B. 6. beschrieben. Das nicht erstarrende Produkt wurde mit Petroläther verrieben und sodann in Äther aufgenommen: Blaßgelbe Körnchen vom Schmp. 150°.



4. 6-[5-Brom-2-hydroxy-phenyl]-4-[2.5-dimethoxy-phenyl]- $\Delta^3$ -cyclohexanon-(2)-carbon-säure-(1)-äthylester (Xb) wurde analog aus 5-Brom-2-hydroxy-2'.5'-dimethoxy-chalkon (VIb) und *Acetessigester* bereitet. Blaßgelbe Körnchen vom Schmp. 168° (aus Äther).

