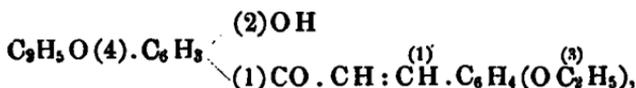


40. B. v. Harpe und St. v. Kostanecki:  
Ueber das 3.3'-Dioxyflavon.

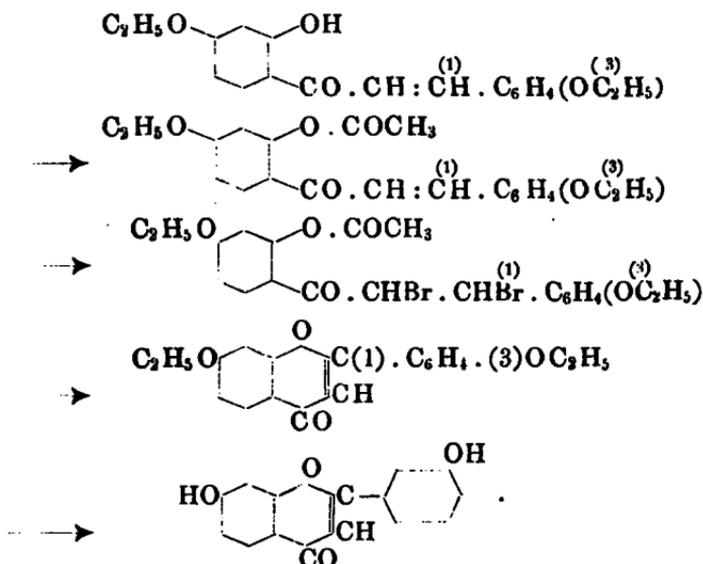
(Eingegangen am 17. Januar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Zu dem 3.3'-Dioxyflavon gelangten wir auf analogem Wege wie Kostanecki und Osius <sup>1)</sup> zu dem 3.4'-Dioxyflavon und Kostanecki und Salis <sup>2)</sup> zu dem 3.2'-Dioxyflavon.

*m*-Aethoxybenzaldehyd wurde mit Resacetophenonmonoäthyläther zu dem 2'-Oxy-3.4'-Diäthoxychalkon,



gepaart — und diese Verbindung liess sich durch folgende Zwischenproducte in das 3.3'-Dioxyflavon überführen.



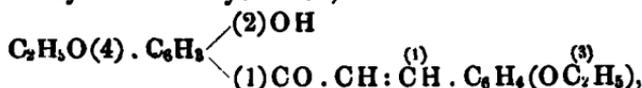
Die Einwirkung des *m*-Aethoxybenzaldehyds auf den Resacetophenonmonoäthyläther vollzieht sich glatt, wenn man genau die Bedingungen einhält, die Kostanecki und Emilewicz <sup>3)</sup> für die Paarung des Benzaldehyds mit dem Resacetophenonmonoäthyläther (zu dem 2'-Oxy-4'-äthoxychalkon) angegeben haben. Das Ende der Reaction erkennt man auch hier daran, dass die Reactionsflüssigkeit zu einer festen gelben Masse erstarrt, welche aus dem schwer löslichen Natriumsalze des entstandenen 2'-Oxy-3.4'-diäthoxychalkons besteht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 321.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 1030.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 31, 697.

Das 2'-Oxy-3.4'-diäthoxychalkon,

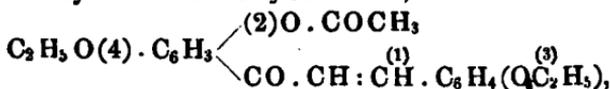


krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen, die bei 85° schmelzen. Es liefert ein in Wasser sehr schwer lösliches, gelbes Natriumsalz, wenn man seine alkoholische Lösung mit Natronlauge versetzt. Von concentrirter Schwefelsäure werden die Krystalle orange gefärbt und ergeben eine intensiv gelb gefärbte Lösung.

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$ . Ber. C 73.06, H 6.42.

Gef. » 73.22, » 6.59.

2'-Acetoxy-3.4'-diäthoxychalkon,

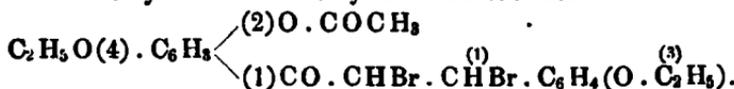


krystallisirt aus Alkohol in schwach gelblichen Nadeln vom Schmp. 68°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_5$ . Ber. C 71.19, H 6.21.

Gef. » 71.33, » 5.96.

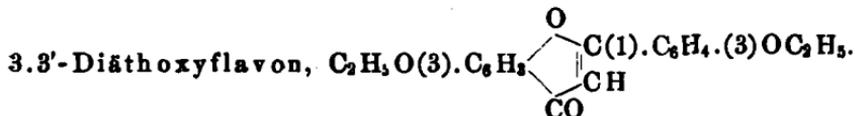
2'-Acetoxy-3.4'-diäthoxychalkondibromid.



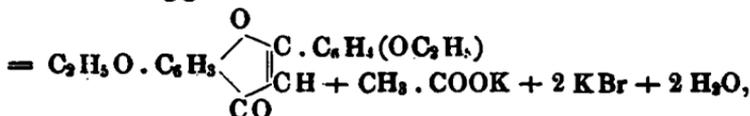
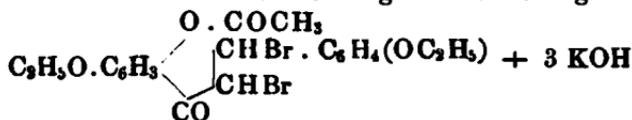
Die Bromirung geschah in Schwefelkohlenstoff-Lösung. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels krystallisirt man die zurückgebliebene Krystallmasse aus Alkohol um. Weisse Nadeln, Schmelzpunkt 105°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Br}_2$ . Ber. C 49.07, H 4.28, Br 31.05.

Gef. » 49.16, » 4.55, » 31.32.



Versetzt man eine warme alkoholische Lösung des oben beschriebenen Dibromids mit starker Kalilauge, so färbt sich die Lösung röthlich-gelb und es beginnt alsbald die Ausscheidung von gelben Nadeln. Man setzt nach einigem Stehen Wasser zu, filtrirt den Niederschlag ab und krystallisirt wiederholt aus verdünntem Alkohol und aus Benzol um. Das nach folgender Gleichung:



entstandene 3.3'-Diäthoxyflavon krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 153 — 154°. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit schwach gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz auf. Nach einigem Stehen erscheint die Fluorescenz hellgrün.

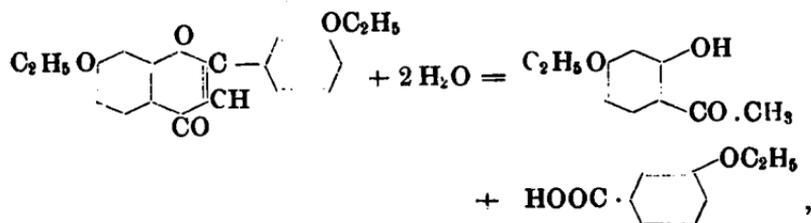
$C_{19}H_{18}O_4$ . Ber. C 73.55, H 5.81.

Gef. » 73.55, » 6.17.

### Spaltung des 3.3'-Diäthoxyflavons durch Natriumalkoholat.

2 g 3.3'-Diäthoxyflavon wurden mit einer alkoholischen Lösung von 4 g metallischem Natrium einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Durch Einleiten von Wasserdampf wurde alsdann der Alkohol vertrieben, die Flüssigkeit angesäuert und wiederum Wasserdampf eingeleitet.

Es ging hierbei Resacetophenonmonoäthyläther über, während die restirende Flüssigkeit nur noch *m*-Aethoxybenzoësäure enthielt. Das 3.3'-Diäthoxyflavon ist somit durch Natriumalkoholat glatt in Resacetophenonmonoäthyläther und *m*-Aethoxybenzoësäure nach folgender Gleichung gespalten worden:

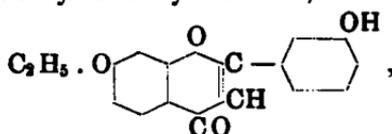


woraus, unter Berücksichtigung seiner Entstehungsweise, seine Constitution sich in ganz derselben Weise ableiten lässt, wie Emilewicz und Kostanecki diejenige des 3-Aethoxyflavons aus den analogen Spaltungsproducten entwickelt haben.

### Entäthylirung des 3.3'-Diäthoxyflavons.

Das 3.3'-Diäthoxyflavon lässt sich durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure vollständig entäthyliren, jedoch muss man zu diesem Zwecke die feingepulverte Substanz mehrere Stunden lang mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.96) kochen lassen. Bei zweistündigem Erhitzen blieb noch ein Theil der Substanz unangegriffen, und wir haben als Hauptproduct der Reaction einen 3.3'-Dioxyflavonmonoäthyläther in reinem Zustande isoliren können. Dieser Monoäthyläther zeigt mit dem 3-Oxyflavon wenig Analogie und unterscheidet sich von der letzteren Verbindung besonders dadurch, dass er ein ziemlich schwer lösliches, hellgelbes Natriumsalz liefert. Aus diesen Gründen glauben wir ihn als das 3-Aethoxy-3'-oxyflavon anzusprechen zu dürfen.

## Das 3-Aethoxy-3'-oxyflavon,



wurde dem Reactionsproducte durch verdünnte Natronlauge entzogen. Es ist sehr schwer löslich auch in heissem Alkohol. Aus Pyridin-Alkohol erhält man weisse Blättchen, die bei 263—264° schmelzen und deren Lösung in concentrirter Schwefelsäure zuerst blau, nach einigem Stehen blaugrün fluorescirt. In kalter Natronlauge ist der Körper schwer löslich, beim Erwärmen geht er mit gelber Farbe in Lösung. Lässt man die alkalische Lösung langsam erkalten, so krystallisirt das Natriumsalz in hellgelben Nadeln aus. Dasselbe wird schon aus der warmen Lösung auf Zusatz von starker Natronlauge ausgefällt.

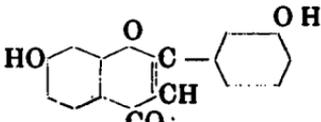
$C_{17}H_{14}O_4$ . Ber. C 72.34, H 4.96.

Gef. » 72.36, » 5.00.

3-Aethoxy-3'-acetoxyflavon,  $C_{18}H_{16}O_5(O.COCH_3)(OC_2H_5)$ , bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, weisse glänzende Nadeln, die beim Trocknen bei 80° matt werden und bei 126—127° schmelzen.

$C_{19}H_{16}O_5$ . Ber. C 70.37, H 4.91.

Gef. » 70.52, » 4.91.

Das 3,3'-Dioxyflavon, , ist im

Gegensatz zu seinem oben beschriebenen Monoäthyläther in Alkohol leicht löslich. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, weissen, glänzenden Nadeln, die beim Erhitzen auf 100° matt werden, einen Stich in's Gelbliche bekommen und dabei einen Gewichtsverlust erleiden, der dem Gehalt von einem Molekül Krystallwasser entspricht.

$C_{15}H_{10}O_4 + H_2O$ . Ber.  $H_2O$  6.60. Gef.  $H_2O$  6.28.

$C_{15}H_{10}O_4$ . Ber. C 70.86, H 3.93.

Gef. » 70.72, » 3.94.

Das 3,3'-Dioxyflavon schmilzt bei 277—278° und löst sich leicht in Natronlauge mit schwach gelber Farbe. Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich schwach gelb, die Schwefelsäure-Lösung erscheint farblos und fluorescirt blau.

Das 3,3'-Diacetoxyflavon,  $C_{18}H_{16}O_5(O.COCH_3)_2$ . Weisse Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 152—153°.

$C_{19}H_{14}O_6$ . Ber. C 67.45, H 4.14.

Gef. » 67.58, » 4.25.

B e r n. Universitäts-Laboratorium.