

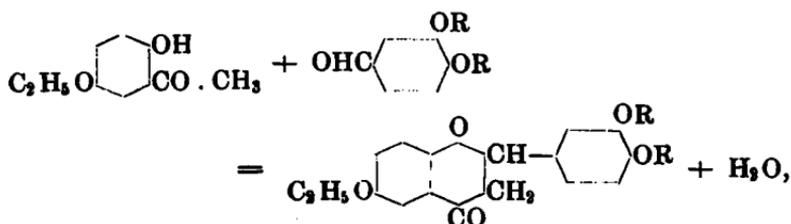
41. St. v. Kostanecki und Th. Schmidt: Ueber das
2.3'.4'-Trioxyflavon.

(Eingeg. am 17. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

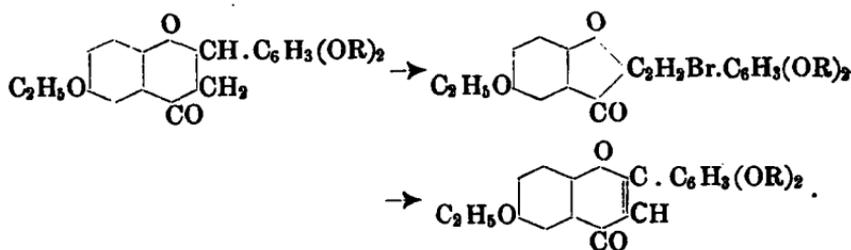
Die bisher im Pflanzenreiche angefundnen beizenziehenden Oxyflavone und Oxyflavonole enthalten alle einen Resorcin- oder einen Phloroglucin-Kern und liefern bekanntlich auf Thonerdebeize gelbe Ausfärbungen. Wir haben nun ein beizenziehendes Oxyflavon dargestellt, in welchem ein Hydrochinonkern vorhanden ist, und auch dieser Farbstoff färbt Thonerdebeizen rein gelb an.

Diese Thatsache steht in bestem Einklang mit der von Kesselkaul und Kostanecki¹⁾ aufgestellten Behauptung, dass die beizenziehenden Oxyflavone in bezeichnender Weise auf Aluminiumbeizen gelbe (nicht orange) Färbungen erzeugen. Wir können hier also — ebenso wie vor Kurzem gelegentlich der Synthese des Chrysin — betonen, dass die von dem Einen von uns gegebene Charakteristik der Flavongruppe in letzter Zeit volle Bestätigung gefunden hat.

Zu den Alkyläthern des 2.3'.4'-Trioxyflavons gelangten wir, als wir die Alkyläther des Protocatechualdehyds mit dem Chinaceto-phenonmonoäthyläther zu einem Flavanonderivate paarten,



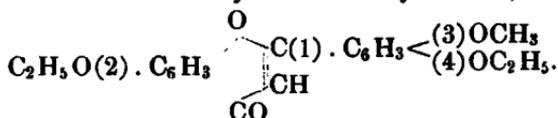
und dasselbe nach der Methode von Kostanecki, Levi und Tambor²⁾ in das entsprechende Flavonderivat überführten:



¹⁾ Diese Berichte 29, 1886.

²⁾ Diese Berichte 32, 326.

2.4'-Diäthoxy-3'-methoxyflavon,

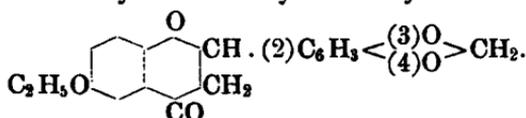


Versetzt man die alkoholische Lösung des 2.4'-Diäthoxy-3'-methoxybromflavanons mit starker Kalilauge, so färbt sich die Lösung gelblichroth und es beginnt alsbald die Ausscheidung gelber Nadeln, die aus Alkohol und dann aus Benzol, das sich als sehr gutes Reinigungsmittel für diese Verbindung erwies, umkrystallisirt werden. Das reine 2.4'-Diäthoxy-3'-methoxyflavon krystallisirt aus Alkohol in blendend weissen, voluminösen Nadeln vom Schmp. 168°. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau. Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Krystalle gelb und geben eine schwach gelb gefärbte Lösung.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_5$. Ber. C 70.58, H 5.88.
Gef. » 70.42, » 6.32.

Condensation des Piperonals mit Chinacetophenonmonoäthyläther.

2-Aethoxy-3'.4'-methylendioxyflavanon,

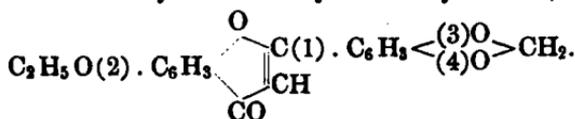


Eine alkoholische Lösung von 5.5 g Chinacetophenonmonoäthyläther und 4.5 g Piperonal in 40 g Alkohol färbt sich auf Zusatz von 10 g 50-procentiger Natronlauge intensiv roth und nach einigem Schütteln erstarrt das Ganze zu einer rothen, halbfesten Masse. Nach dem Ausfällen mit Wasser erhält man einen tief orange gefärbten Niederschlag, der behufs Reinigung mehrere Male in Alkohol gelöst und durch verdünnte Natronlauge ausgefällt wird. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man weisse Nadeln, die bei 144° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe, in alkoholischem Kali mit rother Farbe lösen.

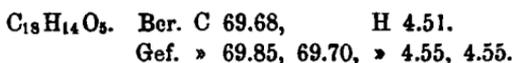
$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_5$. Ber. C 69.23, H 5.12.
Gef. » 69.11, 69.06, » 5.34, 5.57.

Brom wirkt auf eine Lösung des 2-Aethoxy-3'.4'-methylendioxyflavanons unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure ein. Es resultirt hierbei zweifellos das entsprechende Bromflavanon, das aber schon beim Kochen mit Alkohol Bromwasserstoffsäure abspaltet. Wir haben deshalb die alkoholische Lösung des rohen Bromproductes mit starker Kalilauge versetzt, um es vollständig in das 2-Aethoxy-3'.4'-methylendioxyflavon überzuführen.

2-Aethoxy-3'.4'-methylendioxyflavon,



Die Reinigung dieser Verbindung geschah in analoger Weise wie diejenige des 2.4'-Diäthoxy-3'-methoxyflavons. Aus Alkohol, in welchem der Körper schwer löslich ist, erhält man weisse Nadeln, welche bei 205° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen. Die alkoholische Lösung besitzt eine schöne blaue Fluorescenz.

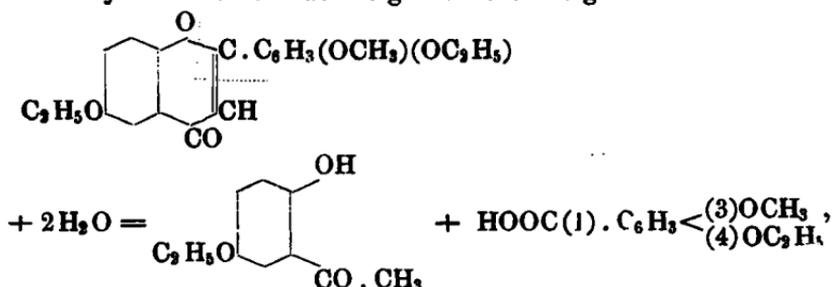


Spaltung des 2.4'-Diäthoxy-3'-methoxyflavons durch Natriumalkoholat.

1½ g 2.4'-Diäthoxy-3'-methoxyflavon wurden mit einer alkoholischen Lösung von 3 g metallischem Natrium einige Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Der Alkohol wurde alsdann durch Einleiten von Wasserdampf vertrieben, die Flüssigkeit angesäuert und wiederum Wasserdampf eingeleitet.

Es ging hierbei Chinacetophenonmonoäthyläther über. Die zurückgebliebene Flüssigkeit enthielt im Wesentlichen Aethylvanillinsäure, neben Spuren von Gentisinsäure (Hydrochinoncarbon-säure), welche Letztere wir nur durch die charakteristische blaue Färbung mit Eisenchlorid nachgewiesen haben.

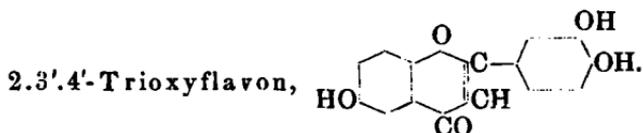
Das 2.4'-Diäthoxy-3'-methoxyflavon hat somit beim Kochen mit Natriumalkoholat eine Spaltung in Chinacetophenonmonoäthyläther und Aethylvanillinsäure nach folgender Gleichung erlitten:



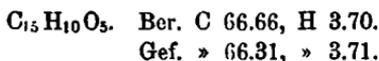
lieferte also diejenigen Producte, welche bei einer Säurespaltung des 2.4'-Diäthoxy-3'-methoxyflavons zu erwarten waren¹⁾.

¹⁾ Vgl. Emilewicz und Kostanecki, diese Berichte 31, 696; Feuerstein und Kostanecki, diese Berichte 31, 1762; Kostanecki und Ludwig, diese Berichte 31, 2950; Kostanecki und Osius, diese Berichte 32, 321; Kostanecki, Levi und Tambor, l. c.; Kostanecki und Salis, diese Berichte 32, 1030; Kostanecki und Oderfeld, diese Berichte 32, 1927.

Die Anwesenheit von Spuren Hydrochinoncarbonsäure erklärt sich dadurch, dass ein geringer Theil des in Rede stehenden Flavonderivats neben der Säurespaltung die Ketonspaltung¹⁾ erfahren hat.



Das freie 2.3'.4'-Trioxyflavon haben wir sowohl aus dem 2.4'-Diäthoxy-3'-methoxyflavon, als auch aus dem 2-Aethoxy-3'.4'-methylenedioxyflavon durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure erhalten. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schwach gelblichen Krystallkrusten, die bei 328° unter Zersetzung schmelzen.



Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Krystalle gelb, die Schwefelsäurelösung erscheint schwach gelb gefärbt. In verdünnter Natronlauge löst sich das 2.3'.4'-Trioxyflavon sehr leicht mit orange Farbe auf. Es zieht auf gebeizte Stoffe; auf Thonerdebeize werden rein gelbe Färbungen erzielt.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat resultirt eine Acetylverbindung, welche in Alkohol ziemlich schwer löslich ist und in kleinen, weissen Nadelchen vom Schmelzpunkt 208—209° krystallisirt.

Bern, Universitätslaboratorium.

42. St. v. Kostanecki und J. Tambor:

Ueber den Aufbau der Flavons aus seinen Spaltungsproducten. [Eingeg. am 17. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.]

Nach der Erklärung, die der Eine von uns vor 6 Jahren für die Alkalispartungen von Flavonderivaten gegeben hat²⁾, verlaufen dieselben in der Weise, dass zunächst der γ -Pyronring unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser an derjenigen Stelle, an der das ätherartig ge-

¹⁾ Kostanecki, diese Berichte 26, 2901; Emilewicz und Kostanecki, diese Berichte 31, 705; Feuerstein und Kostanecki, diese Berichte 31, 710.

²⁾ Diese Berichte 26, 2901.