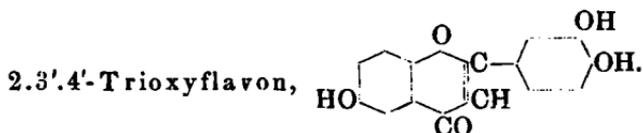
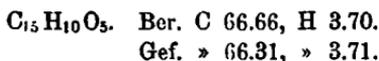


Die Anwesenheit von Spuren Hydrochinoncarbonsäure erklärt sich dadurch, dass ein geringer Theil des in Rede stehenden Flavonderivats neben der Säurespaltung die Ketonspaltung¹⁾ erfahren hat.



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:

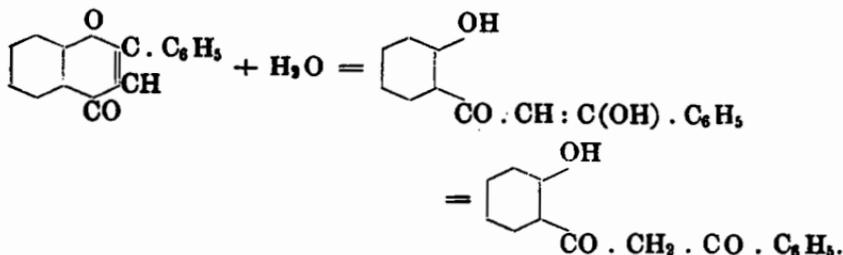
Ueber den Aufbau der Flavons aus seinen Spaltungsproducten. [Eingeg. am 17. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.]

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-

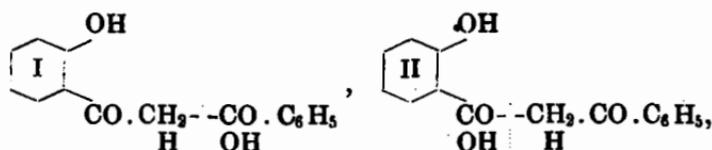
¹⁾ Kostanecki, diese Berichte 26, 2901; Emilewicz und Kostanecki, diese Berichte 31, 705; Feuerstein und Kostanecki, diese Berichte 31, 710.

²⁾ Diese Berichte 26, 2901.

bundene Sauerstoffatom steht, gesprengt wird. Beim Flavon selbst ist hiernach die Entstehung des *o*-Oxybenzoylacetophenons anzunehmen:

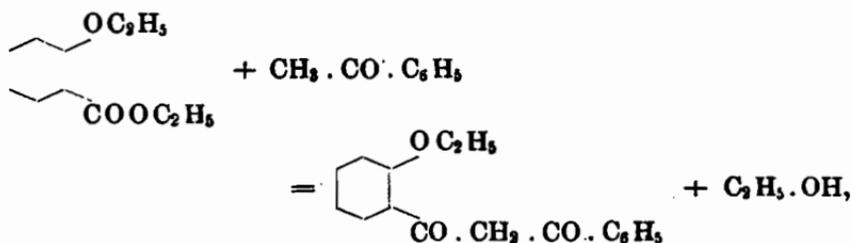


Der Benzoylessigsäurerest kann alsdann, wie Feuerstein und Kostanecki¹⁾ gezeigt haben, sowohl die Säurespaltung (I) als auch die Ketonspaltung (II) erleiden:

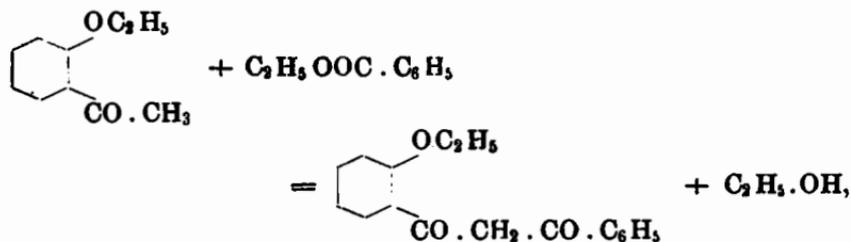


und bei der Ersteren *o*-Oxyacetophenon neben Benzoësäure, bei der Letzteren Salicylsäure neben Acetophenon liefern.

Es ist uns in weiterer Verfolgung der gelegentlich der Synthese des Chrysin gefundenen Reactionen gelungen, das Flavon sowohl aus den Producten der Säurespaltung als auch aus denjenigen der Ketonspaltung aufzubauen. Wir haben nämlich das *o*-Aethoxybenzoylacetophenon sowohl aus Aethylsalicylsäureäthylester und Acetophenon:

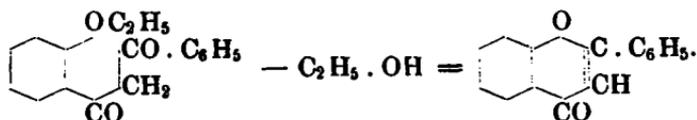


als auch aus 2-Aethoxyacetophenon und Benzoësäureäthylester:



¹⁾ Diese Berichte 31, 1760.

dargestellt. Das 2-Aethoxybenzoylacetophenon ging alsdann nach der bei der Synthese des Chrysin von Emilewicz, Kostanecki und Tambor¹⁾ gefundenen Methode in Flavon über:

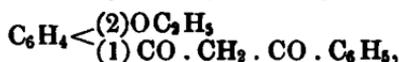


Einwirkung des Aethylsalicylsäureäthylesters auf Acetophenon.

In ein Gemisch von 21 g Aethylsalicylsäureäthylester und 13 g Acetophenon werden 2.5 g granulirtes metallisches Natrium eingetragen. Es tritt sehr bald eine Erwärmung ein, die sich zu einer stürmischen Reaction steigert, sodass es zweckmässig ist, den Kolben durch Einstellen in kaltes Wasser zu kühlen.

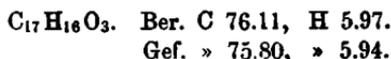
Nach einiger Zeit ist der grösste Theil des Natriums verschwunden und man erhält nach dem Erkalten des Kolbens eine homogene, gelatinöse, bräunlich roth gefärbte Masse. Man lässt nun dieselbe im gut verschlossenem Kolben 24 Stunden stehen, übergiesst sie alsdann vorsichtig mit kaltem Wasser, säuert mit Essigsäure schwach an und schüttelt das Ganze mit Aether aus. Das in die ätherische Schicht übergegangene β -Diketon entzieht man derselben durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge. Beim Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lösung scheidet sich das

o-Aethoxybenzoylacetophenon,



in kleinen Kryställchen aus, die auf einem Filter gesammelt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden.

Man erhält so kurze Prismen, die bei 86° schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt wird.



Einwirkung von Benzoësäureäthylester auf *o*-Aethoxyacetophenon.

(Bearbeitet zusammen mit Hrn. J. Bongartz.)

Das *o*-Aethoxyacetophenon wurde durch Aethylirung des *o*-Oxyacetophenons mit Aethyljodid und Kalihydrat erhalten, welch' Letzteres

¹⁾ Diese Berichte 32, 2448.

wir aus dem Phenacylidenflaven¹⁾ dargestellt haben. Zur Reinigung wurde das gebildete *o*-Aethoxyacetophenon mit Wasserdampf übergetrieben. Die Condensation dieser Verbindung mit Benzoësäureäthylester wurde genau unter denselben Bedingungen ausgeführt, wie sie Emilewicz, Kostanecki und Tambor bei der Darstellung des 2.4.6.-Trimethoxy-benzoylacetophenons²⁾ (aus Phloracetophenon-trimethyläther und Benzoësäureäthylester) gewählt hatten.

In 20.7 g Benzoësäureäthylester trägt man 1.05 g granulirtes metallisches Natrium ein und setzt 7.5 g *o*-Aethoxyacetophenon 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 24 Stunden sich selbst, übergiesst alsdann die gelatinöse, halb feste Masse vorsichtig 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 *o*-Aethoxybenzoylacetophenon fiel hierbei ganz ebenso wie bei der ersteren Darstellungsweise in kleinen Kryställchen aus, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den richtigen Schmp. (86°) besaßen und in allen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen *o*-Aethoxybenzoylacetophenon übereinstimmten.

Das *o*-Aethoxybenzoylacetophenon soll nun im Hinblick auf eine mögliche Synthese des Flavonols eingehend untersucht werden.

Flavon, C₁₅H₁₀O₂.

Beide Präparate des *o*-Aethoxybenzoylacetophenons ergaben beim Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure dasselbe Product, nämlich Flavon. Die Identität haben wir durch directen Vergleich mit dem nach der Methode von Feuerstein und Kostanecki dargestellten Flavon festgestellt.

Wir erhielten auch in diesen beiden Fällen das Flavon beim Umkrystallisiren aus Ligroin in den charakteristischen, federbuschartig gruppirten Nadeln vom Schmp. 97°, die, in concentrirte Schwefelsäure eingetragen, eine farblose, schön violet-blau fluorescirende Lösung³⁾ lieferten.

¹⁾ Feuerstein und Kostanecki, diese Berichte 31, 715.

²⁾ Bei der Beschreibung dieser Verbindung (diese Berichte 32, 2448) sind aus Versehen die folgenden, bei der Analyse erhaltenen Zahlen nicht angeführt worden.

C₁₈H₁₈O₅. Ber. C 68.79, H 5.73.

Gef. » 68.99, » 6.17.

³⁾ Feuerstein und Kostanecki, diese Berichte 31, 2953.

Mit Versuchen zur Synthese anderer *o*-Aethoxybenzoylacetophenone (namentlich solcher, die einen Resorcin- oder Phloroglucin-Kern enthalten) sowohl aus den Producten der Säurespaltung, als auch aus denjenigen der Ketonspaltung sind mehrere Herren in unserem Laboratorium beschäftigt¹⁾.

Bern, Universitätslaboratorium.

43. M. Weiler: Zur Aufklärung der Wurtz-Fittig'schen Synthese. 4. Mittheilung. Brommesitylen und Natrium; Mesitylbromid und Natrium.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Kürzlich²⁾ zeigte ich, dass aus *p*-Bromtoluol und Natrium, abgesehen von Toluol und höheren Kohlenwasserstoffen mit mehr als zwei Benzolkernen, nicht nur das nach den alten Anschauungen über die Fittig'sche Synthese allein zu erwartende *p-p*-Ditolylyl, sondern auch grössere Mengen seiner Isomeren *m-p*-Ditolylyl, *p*-Tolylylphenylmethan und Dibenzyl entstehen. Diese anscheinend abnorme Reaction tritt nun auch bei anderen Halogeniden ein, z. B. bei dem wegen seiner Symmetrie und der hierdurch bedingten Beschränkung der Isomeren besonders zur Untersuchung einladenden Brommesitylen. Schon früher hatten Jannasch und Weiler³⁾ gefunden, dass dasselbe mit Natrium, ausser Mesitylen und höheren Kohlenwasserstoffen, bei 78--79° schmelzende Blätter, provisorisch als »Dimesityl« bezeichnet, und ein Oel von demselben Molekulargewicht liefert, deren Constitution jedoch damals nicht ermittelt werden konnte.

Als Verdünnungsmittel bei der Synthese wurde jetzt, um bei einer aus verschiedenen Gründen möglichen Theilnahme desselben an der Reaction fremde Producte auszuschliessen, an Stelle des früher angewandten Aethers und Benzols Mesitylen benutzt, welches ausser-

¹⁾ Wir sehen uns veranlasst dies zu erwähnen, da trotz unserer Ankündigung (diese Berichte 32, 2448), dass die bei der Synthese des Chrysin beschriebenen Reactionen von uns »weiter ausgearbeitet und verallgemeinert« werden, Hr. Herzog, wie wir aus dem uns eben zugegangenen Hefte der Berichte ersehen, Versuche zur Synthese von Alkylderivaten des Phloroglucincarbonsäureesters ankündigt, um aus ihnen »interessante« Condensationsproducte mit Acetophenonderivaten zu erhalten. Dass das Interesse der *o*-Oxybenzoylacetophenonderivate in unseren Arbeiten begründet ist, ist in seiner Abhandlung nicht erwähnt. Uebrigens werden wir die Resultate der in unserem Laboratorium im Gang befindlichen Versuche zur Darstellung der Trimethylphloroglucincarbonsäure seinerzeit mittheilen.

²⁾ Diese Berichte 32, 1056.

³⁾ Diese Berichte 27, 2523.