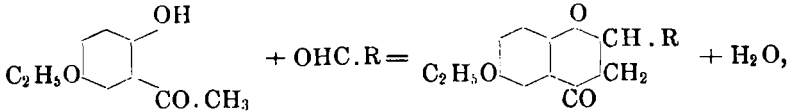


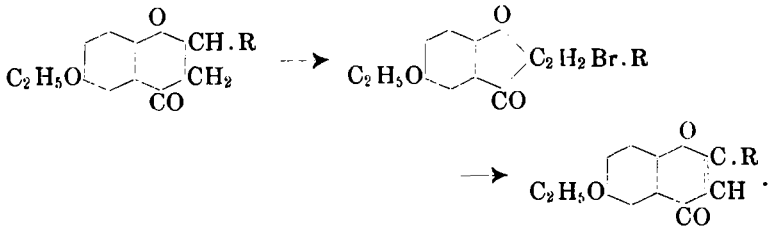
238. J. Blumstein und St. v. Kostanecki:
Ueber das 2,3'-Dioxyflavon.

(Eingegangen am 18. Mai.)

Wie bereits mitgeteilt, lassen sich aromatische Aldehyde mit dem Chinacetophenonmonoäthyläther zu Flavanonderivaten paaren:

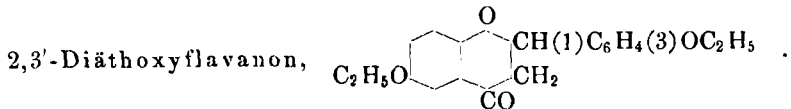


welche letzteren Verbindungen durch folgende Zwischenproducte in die entsprechenden Flavone übergeführt werden können:



Auf diesem Wege wurden die Aether des 2-Oxyflavons¹⁾, des 2,4'-Dioxyflavons²⁾ und des 2,3',4'-Trioxyflavons³⁾ dargestellt, aus welchen durch Entalkylierung die freien Oxyflavone erhalten werden.

In ganz analoger Weise gelangten wir, vom Chinacetophenonmonoäthyläther und *m*-Aethoxybenzaldehyd ausgehend, zu dem 2,3'-Dioxyflavon.



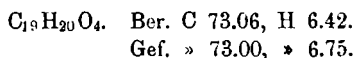
Die Paarung des *m*-Aethoxybenzaldehyds mit dem Chinacetophenonmonoäthyläther geschah unter denselben Bedingungen, wie sie früher bei der Paarung des Benzaldehyds, des Anisaldehyds und des Piperonals mit Chinacetophenonmonoäthyläther gewählt worden waren. Das anfangs orange gefärbte Reactionsproduct konnte nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen Nadeln

¹⁾ Kostanecki, Levi, Tambor, diese Berichte 32, 327.

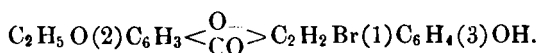
²⁾ Kostanecki, Oderfeld, diese Berichte 32, 1926.

³⁾ Kostanecki, Schmidt, diese Berichte 33, 326.

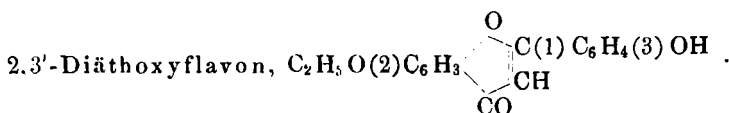
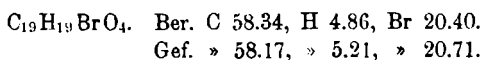
erhalten werden. Schmp. 96—97°. Beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Krystalle orange; die Schwefelsäurelösung erscheint intensiv gelb gefärbt. Eine verdünnte alkoholische Lösung der reinen Verbindung fluorescirt bläulich. Alkoholisches Kali nimmt sie mit rother Farbe auf.



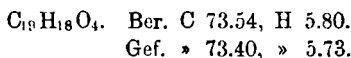
2,3'-Diäthoxybromflavanon,



Die Bromirung geschah in Schwefelkohlenstofflösung. Die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückgebliebene Krystallmasse krystallisirte aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 112—113°.



Versetzt man eine warme alkoholische Lösung des 2,3'-Diäthoxybromflavanons mit starker Kalilauge, so fängt alsbald die Ausscheidung von gelb gefärbten Blättchen, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol weiss erhalten werden können. Sie schmelzen bei 135—136° und werden von concentrirter Schwefelsäure rein gelblich gefärbt, während die Schwefelsäurelösung schwach gelb gefärbt erscheint und eine grünliche Fluorescenz zeigt.

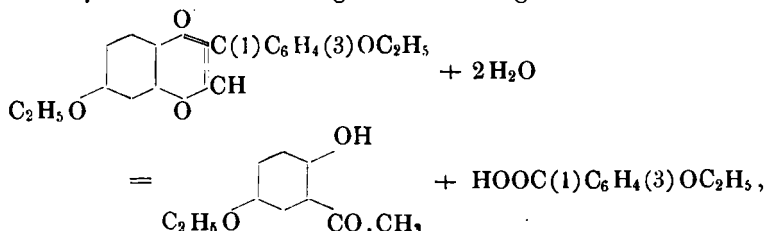


Spaltung des 2,3'-Diäthoxyflavons durch Natriumalkoholat.

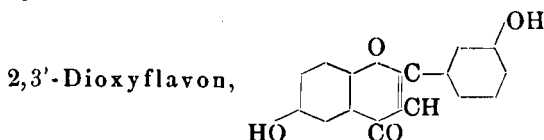
1 g 2,3'-Diäthoxyflavon wurde mit einer alkoholischen Lösung von 2 g metallischem Natrium einige Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Der Alkohol wurde alsdann durch Einleiten von Wasserdampf vertrieben, die Flüssigkeit angesäuert und wiederum Wasserdampf eingeleitet.

Es ging hierbei Chinacetophenonmonoäthyläther über, während die zurückgebliebene Flüssigkeit *m*-Aethoxybenzoesäure enthielt.

Das 2,3'-Diäthoxyflavon hat somit beim Kochen mit Natriumalkoholat eine Spaltung in Chinacetophenonmonoäthyläther und *m*-Aethoxybenzoësäure nach folgender Gleichung erlitten:



lieferte also diejenigen Producte, welche bei einer Säurespaltung des 2,3'-Diäthoxyflavons zu erwarten waren.



Die Entalkylierung des 2,3'-Diäthoxyflavons geschah durch mehrstündiges Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure. Das erhaltene 2,3'-Dioxyflavon krystallisirte aus Alkohol in kurzen, dicken, farblosen Nadelchen vom Schmp. 300°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$. Ber. C 70.86, H 3.93.

Gef. » 70.80, » 4.04.

Mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Krystalle rein gelb, die Lösung erscheint nur schwach gelb gefärbt und zeigt sehr schwache grünliche Fluorescenz.

In Natronlauge ist das 2,3'-Dioxyflavon mit gelber Farbe leicht löslich.

2,3'-Diacetoxyflavon, $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_2(\text{O}\cdot\text{COCH}_3)_2$, wurde durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellt. Es krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, die bei 169–170° schmelzen.

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_6$. Ber. C 67.45, H 4.14.

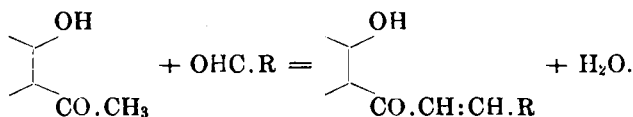
Gef. » 67.24, » 4.03.

Während bei der Paarung aromatischer Aldehyde mit Chinacetophenonmonoäthyläther bei Gegenwart von alkoholischer Natronlauge Flavanone resultiren, entstehen bei Anwendung anderer *o*-Oxyacetophenone (*o*-Oxyacetophenon¹⁾, Resacetophenonmonoäthyläther²⁾, Phlor-

¹⁾ Feuerstein und Kostanecki, diese Berichte 31, 715 und 32, 315; Herstein und Kostanecki, diese Berichte 32, 318.

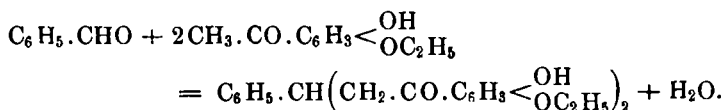
²⁾ Emilewicz und Kostanecki, diese Berichte 31, 696 und 32, 309; Kostanecki und Osius, diese Berichte 32, 321; Salis und Kostanecki, diese Berichte 32, 1030; Kostanecki und Rózycki, diese Berichte 32, 2257; Harpe und Kostanecki, diese Berichte 33, 322.

acetophenondimethyläther¹⁾⁾ nicht Flavanone, sondern Chalkone nach folgender Gleichung:

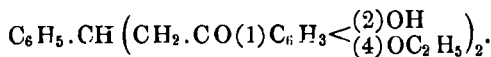


Da es nicht unmöglich erschien, dass der Resacetophenonmonoäthyläther sich unter anderen Bedingungen mit aromatischen Aldehyden zu Flavanonen paaren lassen würde, so hat Hr. F. Herstein zahlreiche Versuche angestellt, um die Copulationsbedingungen in dem gewünschten Sinne ausfindig zu machen. Es gelang ihm durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung von Resacetophenonmonoäthyläther und Benzaldehyd ein neues Condensationsproduct zu erhalten, das sich jedoch bei näherer Untersuchung nicht als das gesuchte Flavanon erwies. Trotzdem nun die Arbeit Herstein's in Folge des vorzeitigen Todes dieses hoffnungsvollen, jungen Chemikers nicht zum Abschluss gelangt ist, möchten wir doch die von ihm dargestellten Verbindungen kurz beschreiben.

Das neue Condensationsproduct aus Resacetophenonmonoäthyläther und Benzaldehyd besass die der Formel $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_6$ entsprechende Zusammensetzung und darf wohl als ein 1.5-Diketon angesprochen werden, das aus den beiden Componenten nach folgender Gleichung entstanden ist:



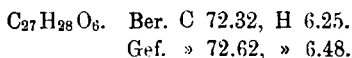
Benzal-di-Resacetophenonmonoäthyläther,



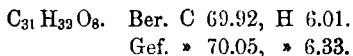
Zu seiner Darstellung wird Benzaldehyd (1 Mol.) und Resacetophenonmonoäthyläther (2 Mol.) in Alkohol gelöst und diese Lösung mit Salzsäuregas gesättigt. Schon während des Einleitens fällt ein krystallinischer Niederschlag aus, den man, behufs vollständiger Abscheidung, nach einigem Stehen abfiltrirt und mehrmals aus Alkohol, in welchem der Körper ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisirt. Man erhält so schwach gelbe Nadeln, die bei 211° schmelzen und sich in warmer, verdünnter Natronlauge mit gelblicher Farbe lösen. Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich

¹⁾ Kostanecki und Tambor, diese Berichte 32, 2260.

die Krystalle gelb, die Schwefelsäurelösung erscheint schwach gelb gefärbt

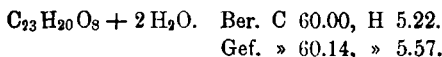
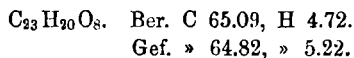


Der Benzal-di-Resacetophenonmonoäthyläther liefert beim Acetyliren mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat eine Diacetylverbindung. Dieselbe ist leicht löslich in Alkohol und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadelchen, die bei 138—139° schmelzen.



Die eben beschriebene Reaction wird wohl noch mancher Erweiterung fähig sein. Vor der Hand erschien von Interesse die Darstellung eines beizenziehenden Abkömmlings des Benzal-diacetophenons. Durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Gallacetophenon unter den angegebenen Bedingungen liess sich das Benzal-di-Gallacetophenon darstellen, von dem einige Nitrosubstitutionsproducte bereits bekannt sind. Rupe¹⁾ hat nämlich gefunden, dass unter dem Einfluss von Chlorzink sich zwei Moleküle Gallacetophenon mit 1 Mol. Nitrobenzaldehyd (Meta oder Para) condensiren lassen. Die Beschreibung dieser Verbindungen ist noch nicht erfolgt, nur giebt Rupe an, dass die entstandenen Condensationsproducte fast genau so wie das Gallacetophenon färbten.

Das Benzal-di-Gallacetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}[\text{CH}_2.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3]_2$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, zu Rosetten gruppirten Nadeln, die bei 226° schmelzen und beim Aufbewahren im Exsiccator matt werden, indem sie Krystallwasser verlieren. Beim Erhitzen auf 100° erleiden sie einen Gewichtsverlust, der einem Gehalt von zwei Molekülen Krystallwasser entspricht.



In Alkalien ist das Benzal-di-Gallacetophenon mit intensiv gelber Farbe löslich. Diese Lösungen sind beständiger als diejenigen des Gallacetophenons. Erst allmählich werden sie durch Oxydation bräunlich-gelb.

Beim Ausfärben auf gebeizter Baumwolle werden auf Thonerdebeize gelbe Färbungen erzielt, die jedoch schwach und unbedeutend sind.

¹⁾ Verhandlungen der schweiz. Naturforschenden Gesellschaft, Bern, 1898, 58.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Benzal-di-Gallaceto-phenon mit gelber Farbe gelöst.

Beim Acetyliren in der üblichen Weise erhält man eine Hexa-acetylverbindung, die aus Alkohol in weissen Krystallkrusten krystallisirt. Schmp. 171—172°.

$C_{25}H_{32}O_{14}$. Ber. C 62.13, H 4.73.

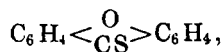
Gef. » 61.73, » 5.31.

Bern, Universitätslaboratorium.

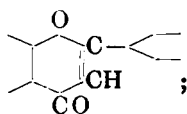
239. St. v. Kostanecki: Ueber Oxime einiger Flavanone.

(Eingegangen am 18. Mai.)

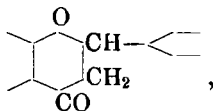
Es ist bekannt, dass das Xanthon und seine Derivate sich gegen Hydroxylamin indifferent verhalten. Ein Oxim des Xanthons wurde erst auf einem Umwege, aus dem Xanthion,



von Graebe¹⁾ vor Kurzem dargestellt. Aehnlich den Xanthonen verhalten sich auch die Flavonderivate



trotz mehrerer, im hiesigen Laboratorium angestellter Versuche gelang es nicht, die Aether verschiedener Oxyflavone mit Hydroxylamin in Reaction zu bringen. Diese merkwürdige Passivität der Carbonylgruppe in dem γ -Pyronringe der letzteren Verbindungen wird aber aufgehoben, sobald der γ -Pyronring in einen Dihydro- γ -Pyronring übergeht, wie ihn die von Kostanecki, Levi und Tambor²⁾ und von Kostanecki und Oderfeld³⁾ erhaltenen Flavanone,



enthalten. Schon beim Kochen der alkoholischen Lösung der Flavanone mit salzsaurem Hydroxylamin geht die Oximbildung langsam von

¹⁾ Diese Berichte 32, 1690.

²⁾ Diese Berichte 32, 330.

³⁾ Diese Berichte 32, 1928.