

mit bläulicher Fluorescenz auf und krystallisirt in Spiessen, die bei 100—101° schmelzen. Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Krystalle dunkel und ergeben eine orange gefärbte Lösung. Lösungsfarbe in alkoholischem Kali gelblich-roth.

$C_{19}H_{20}O_4$. Ber. C 73.06, H 6.42.
Gef. » 72.71, » 6.83.

2.2'-Diäthoxybromflavanon, $C_{15}H_9BrO_2(O C_2H_5)_2$.

Zu einer Lösung des 2.2'-Diäthoxyflavans in Schwefelkohlenstoff setzt man die äquimolekulare Menge Brom langsam hinzu. Es findet reichliche Bromwasserstoffentwicklung statt, und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt eine Krystallmasse, die sich aus Alkohol umkrystallisiren lässt. Man erhält so kurze, dicke Nadeln, die bei 101—102° schmelzen.

$C_{19}H_{19}BrO_4$. Ber. C 58.34, H 4.86, Br 20.40.
Gef. » 58.31, » 5.02, » 20.43.

2.2'-Diäthoxyflavon, $C_{15}H_8O_2(O C_2H_5)_2$.

Eine warme, alkoholische Lösung des 2.2'-Diäthoxybromflavans färbt sich auf Zusatz von starker Kalilauge vorübergehend roth, dann gelb, und es beginnt alsbald die Ausscheidung von gelb gefärbten Nadeln, die zuerst mebrmals aus Alkohol, alsdann zur völligen Beseitigung des hartnäckig anhaftenden gelben Tons der Krystalle aus Benzol-Ligroin umkrystallisirt werden. Wir erhielten so weisse Nadeln vom Schmp. 106°, die mit concentrirter Schwefelsäure eine schwach gelbe, grünlich fluorescirende Lösung ergaben. Beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure färbten sich jedoch die Krystalle orange, was offenbar auf Spuren einer Verunreinigung zurückzuführen ist, denn wir haben durch Aethylierung des reinen 2.2'-Dioxyflavans das 2.2'-Diäthoxyflavon dargestellt und dieses Präparat färbte sich beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure rein gelb, die Lösung erschien schwach gelb gefärbt und fluorescirte grün.

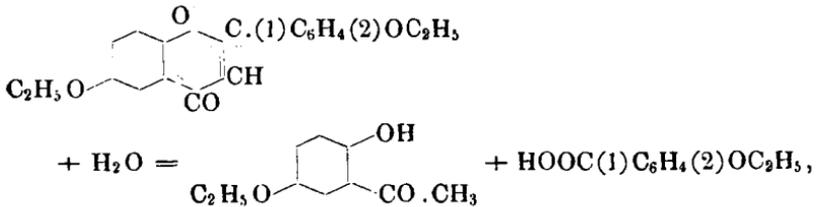
$C_{19}H_{18}O_4$. Ber. C 73.54, H 5.80.
Gef. » 73.24, » 5.83.

Spaltung des 2.2'-Diäthoxyflavans durch Natriumalkoholat.

2 g des 2.2'-Diäthoxyflavans wurden mit einer concentrirten, alkoholischen Lösung von 4 g metallischem Natrium einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Alsdann wurde der Alkohol durch Einleiten von Wasserdämpfen verjagt, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und wiederum Wasserdampf eingeleitet. Es ging Chinacetophenonmonoäthyläther über, der durch die Analyse und alle seine Eigenschaften identificirt wurde. In der zurück-

gebliebenen Flüssigkeit fanden wir zwei Säuren, eine ölige, zweifellos die Aethylsalicylsäure und eine krystallisirte, die durch ihren Schmp. 164° und die blaue Färbung mit Eisenchlorid als die von Kostanecki und Tambor¹⁾ beschriebene Aethylhydrochinoncarbonsäure erkannt wurde.

Das 2.2'-Diäthoxyflavon hat somit beim Kochen mit Natriumalkoholat eine Spaltung in Chinacetophenonmonoäthyläther und Aethylsalicylsäure nach folgender Gleichung erlitten:



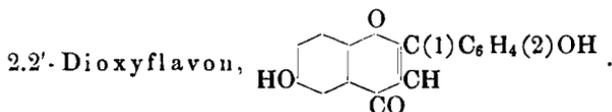
lieferte also diejenigen Producte, welche bei einer Säurespaltung des 2.2'-Diäthoxyflavons zu erwarten waren.

Die Anwesenheit von Aethylhydrochinoncarbonsäure erklärt sich dadurch, dass ein Theil des in Rede stehenden Flavonderivates neben der Säurespaltung die Ketonspaltung erfahren hat.

Der Befund, dass das 2.2'-Diäthoxyflavon bei der Säurespaltung Aethylsalicylsäure lieferte, stand aber im Widerspruch mit der früheren Angabe (diese Berichte 32, 1033), dass das 3.2'-Diäthoxyflavon bei der unter ganz denselben Bedingungen vorgenommenen Spaltung nicht Aethylsalicylsäure, sondern Salicylsäure ergab.

Wir haben deswegen besondere Versuche angestellt, ob die Methyl- und die Aethyl-Salicylsäure beim Kochen mit Natriumalkoholat in Salicylsäure übergeführt werden. Es hat sich gezeigt, dass beide Säuren auch bei längerem Kochen mit Natriumalkoholat beständig sind. Die Angabe über das Verhalten des 3.2'-Diäthoxyflavons bei der in Rede stehenden Spaltung ist somit zu verbessern; es wird im Wesentlichen in Resacetophenonmonoäthyläther und Aethylsalicylsäure gespalten. Die damals für Salicylsäure gehaltene krystallisirte Säure war zweifellos die Monoäthylresorcylsäure (entstanden durch die neben der Säurespaltung eingetretene Ketonspaltung), die zufälliger Weise fast genau denselben Schmelzpunkt wie die Salicylsäure besitzt und auch eine ähnliche Färbung mit Eisenchlorid liefert. Die Isolirung der öligen Aethylsalicylsäure ist schwierig, namentlich wenn zu dem Spaltungsversuche, wie es beim 3.2'-Diäthoxyflavon der Fall gewesen war, nur eine geringe Menge der reinen Verbindung geopfert werden konnte.

¹⁾ Monatsh. für Chem. 16, 921.



Die Entäthylirung des 2.2'-Diäthoxyflavons geschah durch mehrstündiges Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure. Das aus ziemlich viel Alkohol umkrystallisirte 2.2'-Dioxyflavon bildete sehr schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmp. 304—305°, die sich in Natronlauge mit gelber Farbe leicht lösten. Mit concentrirter Schwefelsäure färbten sich die Kryställchen rein gelb, die Lösung erschien schwach gelb gefärbt und besass, namentlich nach einigem Stehen, eine grüne Fluorescenz.

C₁₅H₁₀O₄. Ber. C 70.86, H 3.93.

Gef. » 71.00, » 4.19.

2.2'-Diacetoxyflavon, C₁₅H₈O₂(O.COCH₃)₂. Kleine, dicke, weisse Prismen (aus verdünntem Alkohol), Schmp. 148—149°.

C₁₉H₁₄O₆. Ber. C 67.45, H 4.14.

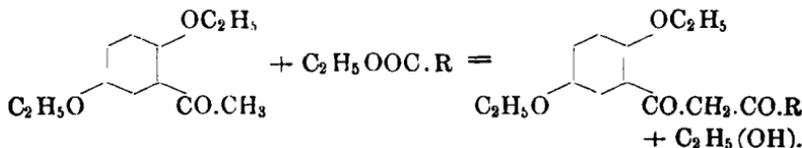
Gef. » 67.57, » 4.23.

Bern, Universitätslaboratorium.

409. C. Crivelli und St. v. Kostanecki: Ueber das β -Methyl-2-Oxychromon.

(Eingegangen am 1. August.)

Ebenso wie das *o*-Aethoxyacetophenon¹⁾, der Resacetophenondiäthyläther²⁾ und der Phloracetophenontriäthyläther³⁾, lässt sich auch der Chinacetophenondiäthyläther mit Säureestern (Essigester, Benzoesäureäthylester) zu β -Diketonen paaren:



Die erhaltenen β -Diketone lassen sich, wie alle bisher bekannten *o*-Aethoxy- β -Diketone, durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure in

¹⁾ Kostanecki und Tambor, diese Berichte 33, 330.

²⁾ Bloch und Kostanecki, diese Berichte 33, 471.

³⁾ Emilewicz, Kostanecki, Tambor, diese Berichte 32, 2448; Czajkowski, Kostanecki, Tambor, diese Berichte 33, 1988.