

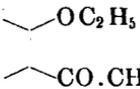
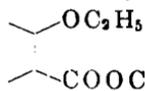
## 410. S. Grossmann und St. v. Kostanecki:

## Ueber das 4'-Oxyflavon.

(Eingegangen am 1. August).

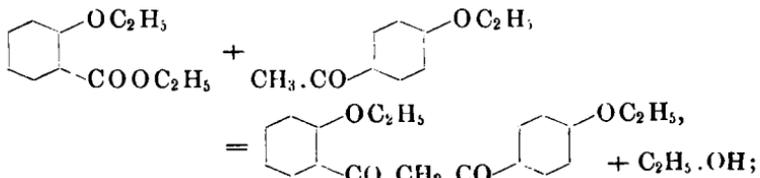
Bereits vor zwei Jahren haben sich Herstein und Kostanecki<sup>1)</sup> bemüht, das 4'-Oxyflavon darzustellen. Die damals befolgte Methode — Aufbau der Flavone aus Aldehyden und *o*-Oxyacetophenonen — führte bei dieser Verbindung nicht zum Ziele. Herstein und Kostanecki erhielten statt des erwarteten 4'-Oxyflavons das 4'-Methoxybenzalcumaranon.

Inzwischen ist aber gelegentlich der Chrysin synthese<sup>2)</sup> eine Methode aufgefunden worden, die sich nach unseren bisherigen Erfahrungen für die Darstellung von Oxyflavonen allgemein verwerthen lässt. Sie erlaubt die Flavone aufzubauen entweder aus *o*-Aethoxy-

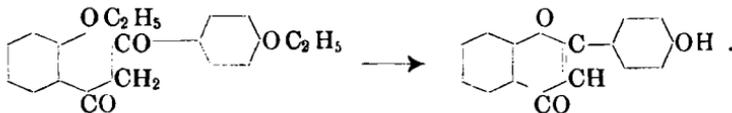
acetophenonen, , und Säureestern, oder aus Aethylsalicylsäureestern, , und Acetophenonen.

Diese Methode hat uns auch hier sehr gute Dienste geleistet.

Für den Aufbau des 4'-Oxyflavons erschien es zweckmässig, den Aethylsalicylsäureäthylester und das *p*-Aethoxyacetophenon<sup>3)</sup> zu benutzen (nicht *p*-Aethoxybenzoesäureester und das schwer zugängliche *o*-Aethoxyacetophenon). Wir haben die erwähnten Componenten bei Gegenwart von metallischem Natrium zu einem  $\beta$ -Diketon gepaart:



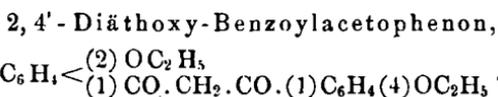
das erhaltene 2,4'-Diäthoxy-Benzoylacetophenon ging beim Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure unter Ringschliessung und vollständiger Entmethylierung in das 4'-Oxyflavon über:



<sup>1)</sup> Diese Berichte **32**, 318.

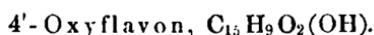
<sup>2)</sup> Emilewicz, Kostanecki, Tambor, diese Berichte **32**, 2449.

<sup>3)</sup> Dargestellt durch Aethylierung (mit Aethylbromid und Kalihydrat) des *p*-Oxyacetophenons (Nencki und Stoeber, diese Berichte **25**, 3535).



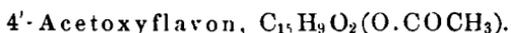
Die Darstellung und die Isolirung des 2,4'-Diäthoxy-Benzoylacetophenons haben wir genau nach der von Kostanecki und Tambor<sup>1)</sup> für die Gewinnung des 2-Aethoxy-Benzoylacetophenons gegebenen Vorschrift vorgenommen. Das erhaltene  $\beta$ -Diketon krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Blättchen vom Schmp. 110–111°, die schwach fleischroth gefärbt sind und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt wird.

$C_{19}H_{20}O_4$ . Ber. C 73.06, H 6.42.  
 Gef. » 72.85, » 6.56.



Die Ueberführung des 2,4'-Diäthoxy-Benzoylacetophenons in das 4'-Oxyflavon geschah durch mehrstündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure (1,9). Das 4'-Oxyflavon ist selbst in heissem Alkohol sehr schwer löslich. Es krystallisirt aus Pyridin-Alkohol in weissen Nadelchen vom Schmp. 268°, die zu kleinen Rosetten zusammengruppirt sind. Beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure färben sich die Kryställchen rein gelb, und die Schwefelsäurelösung zeigt zunächst eine schwache, grünlich-blaue Fluorescenz, die aber nach einigem Stehen sehr intensiv (blau mit einem Stich in's Violette) wird. In verdünnter Natronlauge ist das 4'-Oxyflavon mit gelber Farbe leicht löslich.

$C_{15}H_{10}O_3$ . Ber. C 75.63, H 4.20.  
 Gef. » 75.68, » 4.58.



Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln, die bei 137° schmelzen.

$C_{17}H_{12}O_4$ . Ber. C 72.85, H 4.28.  
 Gef. » 72.93, » 4.52.

Das 4'-Aethoxyflavon,  $C_{15}H_9O_2(OC_2H_5)$ , haben wir durch kurzes Erwärmen des 2,4'-Diäthoxy-Benzoylacetophenons mit Jodwasserstoffsäure (1,7) erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, die bei 139–140° schmelzen.

$C_{17}H_{14}O_3$ . Ber. C 76.69, H 5.26.  
 Gef. » 76.98, » 5.59.

Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen rein gelb, während die Schwefelsäurelösung schwach

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 332.

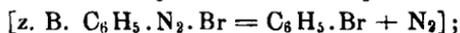
gelb gefärbt erscheint und eine grünlich-blaue Fluorescenz zeigt. Nach mehrstündigem Stehen wird die Lösung farblos und besitzt eine intensive violet-blaue Fluorescenz.

Bern, Universitätslaboratorium.

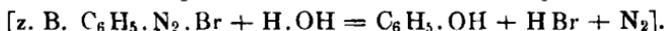
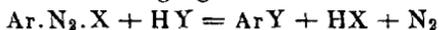
#### 411. A. Hantzsch: Untersuchungen über die Spaltung der Diazoniumsalze.

(Eingegangen am 1. August.)

So lange als man die Diazoverbindungen kennt, kennt man bekanntlich auch die »typische Diazospaltung«, die unter Elimination des Diazostickstoffs verläuft. Dieselbe scheint in einigen wenigen Fällen (z. B. beim Zerfall der festen Diazohaloide) empirisch am einfachsten folgendermaassen formulirt werden zu können:



in den meisten Fällen ist man aber bereits genöthigt, die Zersetzung unter activer Betheiligung eines zweiten Stoffs zu formuliren:



Hierher gehören die bekannten, fundamental wichtigen Umwandlungen der Diazosalze in Phenole durch Wasser, in Phenolacetate durch Eisessig, in Thiophenolderivate durch Sulfide, in Phenoläther und in Kohlenwasserstoffe durch Alkohol, in Jodbenzole durch Jodkalium, in Cyanbenzole durch Cyankalium, — und in gewissem Sinne auch die übrigen, sogen. Sandmeyer'schen Reactionen, die durch Cuproverbindungen eingeleitet werden.

Trotz der einfachen, empirischen Formulirung dieser Umsetzungen hat ihr wahrer, z. Th. sehr merkwürdiger Verlauf (z. B. die Reaction mit Alkohol) bis vor Kurzem nicht befriedigend erklärt werden können; es war dies auch so lange nicht möglich, als Constitution und Configuration der Diazokörper selbst noch nicht sicher ermittelt waren. In meiner ersten Abhandlung: »über Stereoisomerie bei Diazokörpern«<sup>1)</sup>, habe ich jedoch bereits die Principien entwickelt, auf welche die typische Diazospaltung zurückzuführen ist, wonach von zwei stereoisomeren Diazokörpern nur die Syndiazokörper (nicht die Antidiazokörper) intramolekular unter Ausscheidung des Diazostickstoffs zerfallen:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1702.