

sung und vollständiger Entalkylierung das α -Aethyluteolin. Dasselbe krystallisiert aus sehr verdünntem Alkohol in sehr schwach gelblich gefärbten Nadeln, die bei 286—287° schmelzen.

$C_{17}H_{14}O_6$. Ber. C 64.97, H 4.45.

Gef. » 64.53, » 4.42.

In Alkalien ist das α -Aethyluteolin mit gelber Farbe leicht löslich. Beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Krystalle gelb und gehen mit schwach gelblicher Farbe in Lösung. Wie zu erwarten war, färbt das α -Aethyluteolin die Thonerdebeize gelb an, jedoch sind merkwürdiger Weise die Färbungen im Vergleich mit den durch das Luteolin erzeugten unbedeutend.

Tetraäcetyl- α -äthyluteolin, $C_{15}S_5O_2(C_2H_5)(OCOCH_3)$ ^{1,3,3',4'}.

Weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 129—130°.

$C_{23}H_{22}O_{10}$. Ber. C 62.24, H 4.57.

Gef. » 63.14, » 4.71.

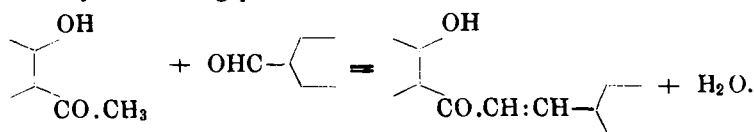
Bern, Universitätslaboratorium.

550. St. von Kostanecki und A. Rózycki: Ueber das 3.3'.4'-Trioxyflavon.

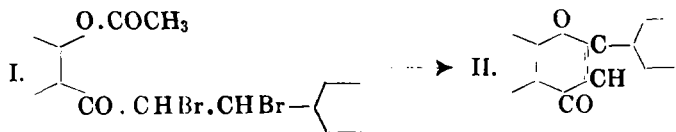
(Eingegangen am 29. October 1901.)

Für die Darstellung von Oxyflavonen besitzen wir heute drei verschiedene Methoden.

1. Es werden *o*-Oxyacetophenone mit aromatischen Aldehyden zu *o*-Oxychalkonen gepaart:

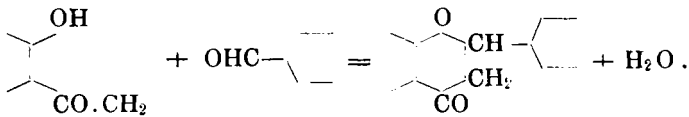


Die *o*-Oxychalkone werden acetyliert und durch Behandlung mit Brom in *o*-Acetoxychalkondibromide (I) übergeführt, welche letztere Verbindungen beim Behandeln mit alkoholischem Kali in vielen Fällen in Oxyflavone¹⁾ (II) übergehen:

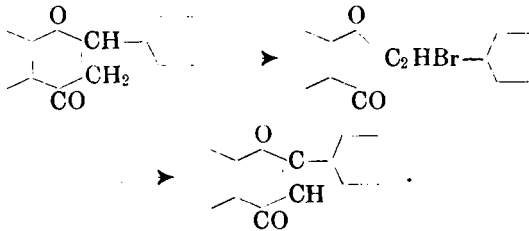


¹⁾ Emilewicz und Kostanecki, diese Berichte 31, 696 [1898].

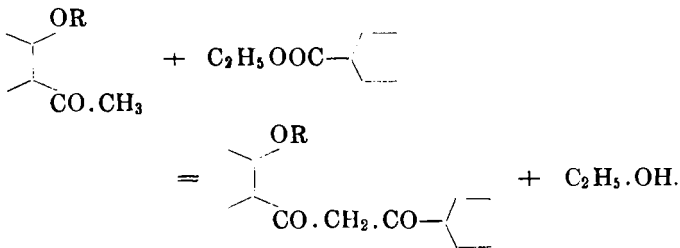
2. Einige *o*-Oxyacetophenone lassen sich mit aromatischen Aldehyden zu Flavanonen paaren:



Die Flavanone liefern durch successive Behandlung mit Brom und alkoholischem Kali Oxyflavone¹⁾:



3. *o*-Alkyloxyacetophenone werden mit aromatischen Säureestern zu *o*-Alkyloxy-Benzoylacetophenonen gepaart:



Die so erhaltenen *o*-Alkyloxy- β -Diketone gehen beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure unter Ringschliessung und vollständiger Entalkylierung in Oxyflavone²⁾ über:



Ueber die Versuche zur Synthese des 3.3'.4'-Trioxyflavons nach der ersten Methode haben bereits Emilewicz und Kostanecki³⁾, sowie Kostanecki und Rózycki⁴⁾ berichtet. Es wurde Resacetophenonmonoäthyläther mit Piperonal, mit Veratrumaldehyd und mit

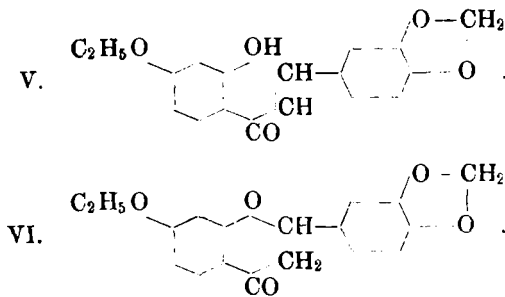
¹⁾ Kostanecki, Levi und Tambor, diese Berichte 32, 326 [1899].

²⁾ Emilewicz, Kostanecki und Tambor, diese Berichte 32, 2448 [1899].

³⁾ Diese Berichte 32, 309 [1899].

⁴⁾ Diese Berichte 32, 2257 [1899].

gewünschte Umlagerung in das 3-Aethoxy-3'.4'-Methylendioxyflavon (VI) erzwingen zu können.



Die Darstellung des 3.3'.4'-Trioxyflavons besass aber, wie wir bereits früher hervorgehoben haben, für den systematischen Ausbau der Flavongruppe ein besonderes Interesse. Es ist nämlich dasjenige Trioxyflavon, welches zum Fisetin in derselben Beziehung steht, wie das Chrysin zum Galangin, das Apigenin zum Kämpferol²⁾ oder das Luteolin zum Quercetin:

Oxyflavone:

3.3'.4'-Trioxyflavon,
Chrysin (1.3-Dioxyflavon),
Apigenin (1.3.4'-Trioxyflavon),
Luteolin (1.3.3'.4'-Tetraoxyflavon),

Oxyflavonole:

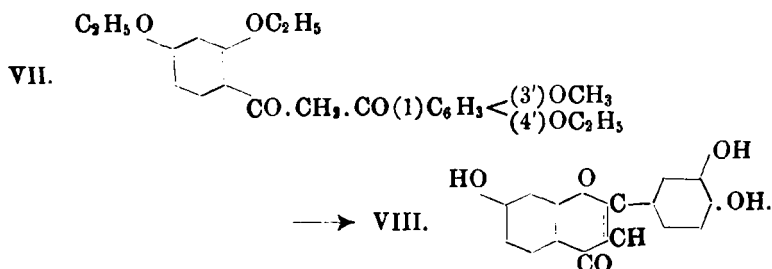
Fisetin (3.3'.4'-Trioxyflavonol),
Galangin (1.3-Dioxyflavonol).
Kämpferol (1.3.4'-Trioxyflavonol),
Quercetin (1.3.3'.4'-Tetraoxyflavonol).

Aus diesem Grunde wandten wir uns der dritten Methode zur Gewinnung von Oxyflavononen zu, und in der That hat uns diese Methode, die uns bisher in allen Fällen zum Ziele geführt hat¹⁾, auch diesmal nicht im Stich gelassen.

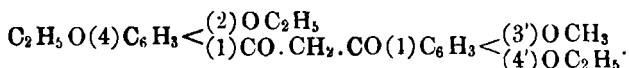
Durch Einwirkung von Aethylvanillinsäureäthylester auf Resacetophenondiäthyläther erhielten wir das 2.4.4'-Triäthoxy-3'-Methoxybenzoylacetophenon (VII), welches durch Kochen mit

¹⁾ Kostanecki und Tambor, diese Berichte 33, 330 [1900]; Bloch und Kostanecki, diese Berichte 33, 471 [1900] und 33, 1998 [1900]; Czajkowski, Kostanecki und Tambor, diese Berichte 33, 1988 [1900]; Crivelli und Kostanecki, diese Berichte 33, 2512 [1900]; Grossmann und Kostanecki, diese Berichte 33, 2515 [1900]; Kostanecki, Rózycki und Tambor, diese Berichte 33, 3410 [1900]; Kostanecki und Steuermann, diese Berichte 34, 109 [1901]; Kostanecki und Webel, diese Berichte 34, 1454 [1901]; Kostanecki und Tambor, diese Berichte 34, 1690 [1901]; Kostanecki und Tambor, diese Berichte 34, 1693 [1901]; Kostanecki und Lloyd, diese Berichte 34, 2942 [1901].

starker Jodwasserstoffsäure in das 3.3'.4'-Trioxyflavon (VIII) über-
 ging.

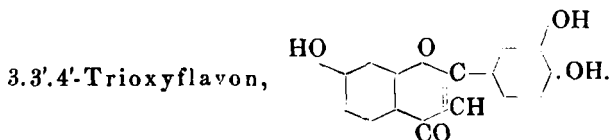


Einwirkung des Aethylvanillinsäureäthylesters auf
 Resacetophenondiäthyläther: 2.4.4'-Triäthoxy-3'-Methoxy-
 Benzoylacetophenon,



4 g Resacetophenondiäthyläther werden mit 4.5 g Aethylvanillinsäureäthylester zusammengeschmolzen, mit 0.5 g granulirtem Natrium versetzt und bis zum Eintritt der Reaction unter öfterem Umschütteln langsam erhitzt. Die erkaltete Reactionsmasse wird alsdann in verdünnte Essigsäure eingetragen und das Ganze mit Aether ausgeschüttelt. Da das gebildete β -Diketon der ätherischen Schicht durch verdünnte Natronlauge nur spurenweise entzogen wird, so haben wir den Aether verdunstet und den Rückstand durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren erhielten wir gelbe Nadeln vom constanten Schmp. 134—135°, deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid grün gefärbt wurde.

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_6$. Ber. C 68.39, H 6.73.
 Gef. » 68.09, » 6.99.



Behufs Ueberführung in das 3.3'.4'-Trioxyflavon wurde das eben beschriebene β -Diketon längere Zeit mit starker Jodwasserstoffsäure gekocht. Das erhaltene 3.3'.4'-Trioxyflavon krystallisirt aus sehr verdünntem Alkohol in schwach gelblichen Nadeln, die beim Erhitzen matt werden, indem sie Krystallwasser verlieren; aus Eisessig scheidet es sich in gelblichen Krystallkrusten ab. Schmp. 326—327°.

Analyse der bei 120° getrockneten Substanz:

$C_{15}H_{10}O_5$. Ber. C 66.66, H 3.70.

Gef. » 66.40, » 3.93.

In Natronlauge ist das 3.3'.4'-Trioxyflavon mit gelber Farbe leicht löslich. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure färben sich die Kryställchen gelb und liefern eine schwach grünlich gelbe Lösung, die eine schwache grünliche Fluorescenz besitzt. Entsprechend der von dem Einen von uns ¹⁾ ausgesprochenen Regel, dass phenolartige Farbstoffe auf oxydische Beizen ziehen, wenn sie zwei Hydroxylgruppen in der Orthostellung besitzen, färbt das 3.3'.4'-Trioxyflavon gebeizte Baumwolle an, indem auf Thonerdebeize lichtgelbe Färbungen entstehen.

Das 3.3'.4'-Triacetoxyflavon, $C_{15}H_7O_2(O.COCH_3)_3$, ^{3.3'.4'}krystallisirt aus ziemlich viel Alkohol in weissen Nadeln, die bei 209—210° schmelzen.

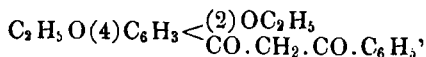
$C_{21}H_{16}O_8$. Ber. C 63.63, H 4.04.

Gef. » 63.28, 63.39, » 4.22, 4.23.

Einwirkung des Benzoësäureäthylesters auf Resacetophenondiäthyläther.

Ebenso wie der Aethylvanillinsäureäthylester lässt sich auch der Benzoësäureäthylester mit Resacetophenondiäthyläther zu einem β -Diketon paaren. Eine Lösung von 4 g Resacetophenondiäthyläther in 8 g Benzoësäureäthylester wird mit 0.5 g granulirtem Natrium versetzt und bis zum Eintritt der Reaction gelinde erwärmt. Nach dem Erkalten bringt man die fest gewordene Reactionsmasse in verdünnte Essigsäure und schüttelt das in Freiheit gesetzte β -Diketon mit Aether aus. Bei langsamem Verdunsten des Aethers scheidet sich das

2.4-Diäthoxy-Benzoylacetophenon,



in gelben Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisirt werden. Gelbliche Nadeln, die bei 120—121° schmelzen, und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt wird.

$C_{19}H_{20}O_4$. Ber. C 73.06, H 6.42.

Gef. » 72.73, » 6.38.

Durch etwa zweistündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure wird das 2.4-Diäthoxy-Benzoylacetophenon in das von Emilewicz und

¹⁾ Diese Berichte 20, 3148 [1887].

Kostanecki¹⁾ auf anderem Wege dargestellte 3-Aethoxyflavon übergeführt:



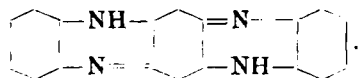
$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 76.69, H 5.26.
 Gef. » 77.08, » 5.74.

Bern, Universitätslaboratorium.

551. R. Nietzki und Josef Slaboszewicz: Ueber eine neue Synthese der Fluorindine.

(Eingegangen am 25. October 1901.)

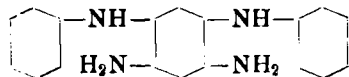
Die Fluorindine bilden eine Klasse von Farbstoffen, für deren einfachsten Repräsentanten O. Fischer und E. Hepp auf Grund ihrer Analysen und mannigfaltiger Bildungsweisen die nachstehende Constitutionsformel aufgestellt haben:



Gegen diese Formel hat der Eine von uns (R. N.) wiederholt Bedenken ausgesprochen. Da die Fluorindine bis dahin nur als Producte bei hoher Temperatur verlaufender Schmelzprocesse beobachtet waren, und diese nicht den Charakter glatt verlaufender Synthesen tragen, musste die Constitution derselben noch immer als mehr oder weniger hypothetisch angesehen werden.

Es wurde deshalb schon früher von dem Einen von uns versucht, die Formel des Fluorindins durch eine glatte Synthese entweder zu bestätigen oder zu widerlegen.

Diese Versuche haben anfangs zu keinem Resultat geführt. So wurde von Nietzki und Schedler aus dem symmetrischen Dichlor-dinitrobenzol durch Condensation mit 2 Molekülen Anilin und nachträgliche Reduction ein Diphenyltetramidobenzol von der Constitution:



erhalten.

¹⁾ Diese Berichte 31, 696 [1898].