

275. St. v. Kostanecki und J. Tambor: Versuche zur Synthese von Oxyflavonolen.

(Eingegangen am 25. April 1902.)

Nach unseren Ermittlungen sind einige gelbe Pflanzenfarbstoffe, wie das Fisetin¹⁾, das Galangin²⁾, das Kämpferol³⁾ und das Quercetin⁴⁾, als einfache Derivate der bereits synthetisch erhaltenen Oxyflavone (des 3.3'.4'-Trioxyflavons, resp. des Chrysin, des Apigenins oder des Luteolins) anzusehen. Sie unterscheiden sich von den zuletzt genannten dadurch, dass sie ein Hydroxyl mehr enthalten und zwar in der α -Stellung des γ -Pyronringes, gehören somit zu den Oxyflavonolen, die wie das Flavonol selbst, bisher noch nicht synthetisch erhalten werden konnten. Wir bemühten uns aber, die Erfahrungen, die wir bei der Synthese von Oxyflavonen gesammelt haben, auch für die Darstellung von Oxyflavonolen zu verwerthen. Es erschien geboten, die Synthese von Oxyflavonolen auf drei verschiedenen Wegen anzustreben:

1. Durch Einführung einer Hydroxylgruppe in die Oxyflavone oder ihre Derivate.

2. Durch Uebertragung der Methoden, welche zu Flavonsynthesen geführt hatten, auf hydroxyl- resp. methoxyl-haltige Componenten.

3. Durch Darstellung von zweckmässigen Derivaten der zu Flavonen führenden Verbindungen (der α -Oxychalkone, der Flavonone und der α -Oxy- β -Diketone).

Der erste Weg, der zweifellos der einfachste wäre, erschien a priori am wenigsten einen Erfolg zu versprechen, da man bei der analytischen Untersuchung der Oxyflavone wohl bereits ihre Ueberführbarkeit in Oxyflavonole constatirt hätte. Wir haben trotzdem die verschiedensten Oxydationsmittel auf die Aether der Oxyflavone einwirken lassen, jedoch nur mit negativem Resultat.

Auf dem zweiten Wege versuchte Hr. Dr. St. Weil das Flavonol zu synthetisiren. Er ging vom Benzoylcarbinol-Phenyläther (»Acetophenonphenyläther«⁵⁾), $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2(OC_6H_5)$, aus und

¹⁾ Kostanecki, diese Berichte 26, 2901 [1893]; E. König, Inaug.-Diss. Bern [1894]; H. Bablich, Inaug.-Diss. Bern [1894]; Kostanecki und Tambor, diese Berichte 28, 2302 [1895].

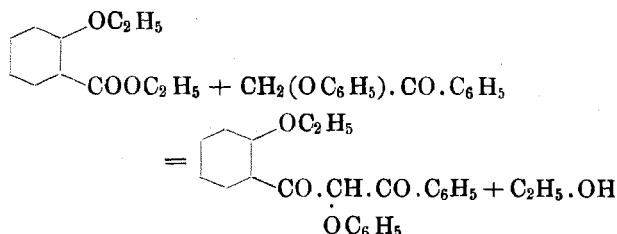
²⁾ Kostanecki und Tambor, l. c., Kostanecki und Rózycki, diese Berichte 32, 2257 [1899].

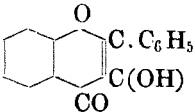
³⁾ Kostanecki und Tambor, l. c., Herstein und Kostanecki, diese Berichte 32, 318 [1899]; Kostanecki und Rózycki, diese Berichte 34, 3723 [1901].

⁴⁾ Kostanecki, l. c.

⁵⁾ Möhlau, diese Berichte 15, 2497 [1882].

wollte ihn mit Aethylsalicylsäureäthylester bei Gegenwart von metallischem Natrium zu einem β -Diketon paaren:



Ein so constituirtes β -Diketon konnte beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure möglicherweise das Flavonol, , er-

geben.

Er erhielt in der That eine aus Alkohol in schönen, orange gefärbten Nadeln vom Schmp. 120° krystallisirende Verbindung, die in Alkalien mit gelber Farbe löslich und durch Kohlensäure ausfällbar war; die nähere Untersuchung ergab, dass dieselbe Verbindung auch ohne Zusatz von Aethylsalicylsäureäthylester aus dem Benzoylcarbinolphenyläther durch Einwirkung von metallischem Natrium gebildet wird. Benzoylcarbinolphenyläther (1 Mol.) wird in Xylol gelöst und in die Lösung granulirtes Natrium (1 Atom) eingetragen. Beim Schütteln und schwachen Erwärmen geht das metallische Natrium allmählich in Lösung, und man erhält eine braunroth gefärbte Flüssigkeit, die mit Essigsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt wird. Der ätherischen Schicht entzieht verdünnte Natronlauge den in Rede stehenden Körper. Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die alkalische Lösung, die man vorher durch Einleiten von Luft völlig vom Aether befreit, erhält man einen orange gefärbten, flockigen Niederschlag, der zur völligen Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt wird.

Die Analyse führte zu der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$.

$(\text{C}_8\text{H}_6\text{O})_x$.	Ber. C 81.35,	H 5.08.
	Gef. » 81.50, 81.28,	» 5.32, 5.20.

Der Körper ist nicht identisch mit dem Dibenzoyläthylen von Paal und Schulze¹⁾, wie man vielleicht aus seiner Zusammensetzung und seiner Bildungsweise vermuthen könnte. Er unterscheidet sich von dem Letzteren durch die Löslichkeit in Alkalien und durch den höheren Schmelzpunkt (Paal's *trans*-Dibenzoyläthylen schmilzt bei 111°). Ausserdem haben wir uns von der Verschiedenheit unserer

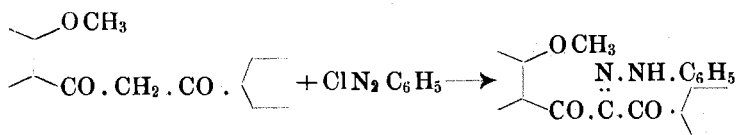
¹⁾ Diese Berichte 33, 3795 [1900].

Verbindung von dem *trans*-Dibenzoyläthylen, von dem wir eine Probe Hrn. Paal verdanken, noch durch directen Vergleich überzeugt.

Es kann hier auch kein Stereoisomeres des Dibenzoyläthylens vorliegen. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht kein Diphenacyl, sondern ein aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 118° krystallisirendes Product, welches noch genauer untersucht werden muss¹⁾.

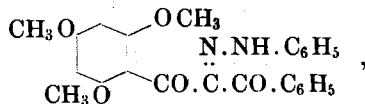
Der Befund, dass Benzoylcarbinolphenyläther für sich mit metallischem Natrium reagirt, schliesst die Gewinnung des gewünschten β -Diketons unter Anwendung der Alkyläther des Benzoylcarbinols nicht aus, complicirt aber jedenfalls die Darstellung von Oxyflavonolen auf diesem Wege, um so mehr, als die Oxybenzoylcarbinole und ihre Aether erst zugänglich gemacht werden müssen.

Die systematischen Versuche, welche die Darstellung von Oxyflavonolen auf dem dritten Wege erstreben, sind noch im Gange. Einige Derivate der *o*-Aethoxy-Benzoylacetophenone haben wir bereits in früheren Mittheilungen erwähnt. Heute möchten wir einige Hydrazone der *o*-Methoxy-Diphenyltriketone beschreiben, die durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf eine alkoholisch-alkalische Lösung von *o*-Methoxy-Benzoylacetophenonen erhalten wurden.



Hr. Dr. Rózycki liess Diazobenzolchlorid auf die drei β -Diketone einwirken, welche zum Chrysin, zum Apigenin und zum Luteolin führen.

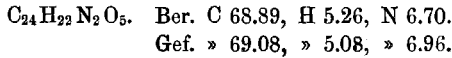
Aus dem 2.4.6-Trimethoxy-Benzoylacetophenon²⁾ erhielt er das Hydrazon des 2.4.6-Trimethoxy-Diphenyltriketons,



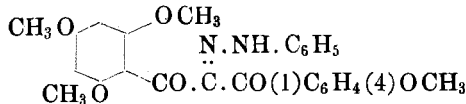
¹⁾ Wir haben uns die Frage vorgelegt, ob der Körper nicht durch Einwirkung von metallischem Natrium auf das intermediär entstandene Dibenzoyläthylen gebildet wird. In der That reagirt das metallische Natrium auf das Dibenzoyläthylen, sowie auf viele ungesättigte Ketone. Ob hier aber derselbe Körper entsteht, konnten wir bei der geringen Menge des uns zur Verfügung stehenden *trans*-Dibenzoyläthylens nicht entscheiden.

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

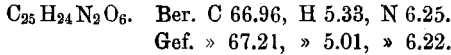
welches aus Alkohol in grossen Tafeln vom Schmp. 137° krystallisiert und sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelblich-rother Farbe löst.



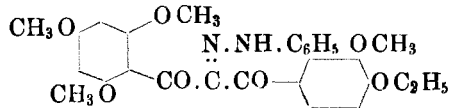
Das 2.4.6.4'-Tetramethoxy-Benzoylacetophenon¹⁾ ergab das Hydrazon des 2.4.6.4'-Tetramethoxy-Diphenyltriketons,



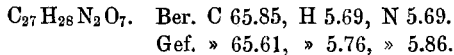
Es krystallisiert aus Alkohol in grossen Blättern, die bei 169° schmelzen und beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure eine rothe Lösung ergeben.



Das zum Luteolin führende β -Diketon, das 2.4.6.3'-Tetramethoxy-4'-Aethoxy-Benzoylacetophenon²⁾, lieferte das Hydrazon des 2.4.6.3'-Tetramethoxy-4'-Aethoxy-Diphenyltriketons,



Dasselbe krystallisiert aus Alkohol in gelben Täfelchen, die bei 166—167° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe lösen.

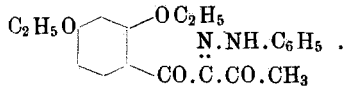


Ferner³⁾ wurde aus dem 2.4.6-Trimethoxy-2'-Aethoxy-Benzoyl-

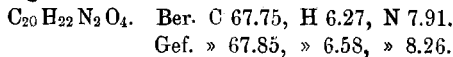
¹⁾ Czajkowski, Kostanecki und Tambor, diese Berichte **33**, 1990 [1900].

²⁾ Diller und Kostanecki, diese Berichte **34**, 1450 [1901].

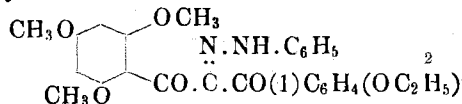
³⁾ Auch das bei der Synthese des 3-Oxy- β -Methylchromons benutzte β -Diketon, das 2.4-Diäthoxy-Acetylacetophenon (Bloch und Kostanecki, diese Berichte **33**, 472 [1900]) liefert mit Diazobenzolchlorid ein aus Alkohol schön krystallisirendes Hydrazon des 2.4-Diäthoxy-Methylphenyltriketons,



Gelbe Blättchen, die bei 102—103° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure orange färben.



acetophenon¹⁾ das Hydrazon des 2.4.6-Trimethoxy-2'-Aethoxy-Diphenyltriketons,



erhalten. Orangefelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 88—90°.

C₂₆H₂₆N₂O₆. Ber. C 67.53, H 5.62, N 6.06:

Gef. » 67.55, » 5.55, » 5.88.

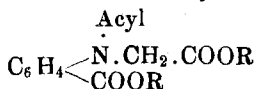
Bern, Universitätslaboratorium.

276. D. Vorländer: Indoxylbildung aus Phenylglycincarbonensäure.

[Mith. aus dem Chem. Laboratorium der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 24. April 1902.)

Nach Versuchen von Vorländer und Weissbrenner²⁾ wird die Condensation der Phenylglycincarbonensäure zu Indoxylderivaten durch Acylierung und Esterificirung der Säure ausserordentlich erleichtert. Aus Acylphenylglycincarbonensäuredialkylestern



entsteht bei kurzem Kochen mit Alkalilauge eine Indoxyllösung, während Phenylglycincarbonensäureester nicht oder nur spurenweise condensirt werden. Aus Acetphenylglycincarbonensäure, ihren Mono- und Dialkyl-Estern³⁾ bildet sich beim Erwärmen mit wasserfreier oder rauchender Schwefelsäure eine blaue oder violette Lösung von Indigosulfosäuren; Phenylglycincarbonensäure und Ester ergeben dagegen unter denselben Bedingungen keinen Indigo.

In Gemeinschaft mit E. Mumme und A. Wangerin habe ich diese Versuche fortgeführt⁴⁾. Es wurde nachgewiesen, dass bei den

¹⁾ Kostanecki und Webel, diese Berichte 34, 1454 [1901].

²⁾ Diese Berichte 33, 556 [1900].

³⁾ Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., D. R.-P. 117059; Chem. Centralbl. 1901, I, 347. Vorländer und Meusel, diese Berichte 33, 3183 [1900]; Meusel, Diss. Halle, 1900.

⁴⁾ Unsere Untersuchungen sind inzwischen auch von anderer Seite fortgesetzt worden: Badische Anilin- u. Soda-Fabrik D. R.-P. 122473, Chem. Centralbl. 1901, II, 380 (Darst. von Acetylphenylglycincarbonensäure); D. R.-P. 127648, Chem. Centralbl. 1902, I, 337, (Darst. von Acidyphenylglycincarbonensäureestern); Farbwerk Mühlheim, D. R.-P. 126962, Chem. Centralbl. 1902, I, 82 (Darst. von N-Acidylindoxylsäureestern).