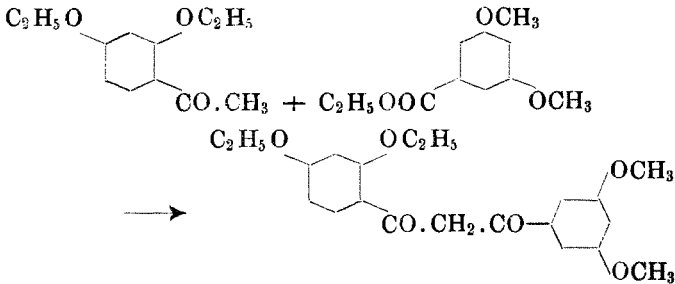


482. St. v. Kostanecki und P. Weinstock: Ueber das
3.3'.5'-Trioxyflavon.

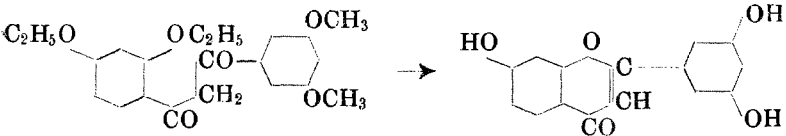
(Eingegangen am 28. Juli 1902.)

Um zu zeigen, dass die Flavone sich ganz allgemein aus *o*-Alkylacetophenonen und aromatischen Säureestern aufbauen lassen, haben wir das 3.3'.5'-Trioxyflavon aus den entsprechenden Componenten dargestellt.

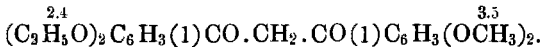
Resacetophenondiäthyläther wurde mit *s*-Dimethoxybenzoësäureäthylester bei Gegenwart von metallischem Natrium zu einem β -Diketon gepaart:



Das entstandene 2.4-Diäthoxy-3'.5'-Dimethoxy-Benzoylacetophenon liess sich dann in das 3.3'.5'-Trioxyflavon überführen:



2.4-Diäthoxy-3'.5'-Dimethoxy-Benzoylacetophenon,



Zu einer Lösung von 5 g Resacetophenondiäthyläther in 14 g *s*-Dimethoxybenzoësäureäthylester¹⁾ werden 1.4 g granulirtes Natrium hinzugesetzt. Nach kurzem Erhitzen auf 130° ist alles metallische Natrium verschwunden, und man erhält nach dem Erkalten eine braun gefärbte Masse, die in verdünnte Essigsäure eingetragen wird. Zur Reinigung wird das gebildete β -Diketon aus Benzol-Alkohol und dann

¹⁾ Den *s*-Dimethoxybenzoësäureäthylester haben wir durch Methylierung des *s*-Dioxybenzoësäureäthylesters mit Dimethylsulfat und Kalilauge dargestellt. Oelige Flüssigkeit, die bei 285° siedet.

C₁₁H₁₄O₄. Ber. C 62.82, H 6.71.

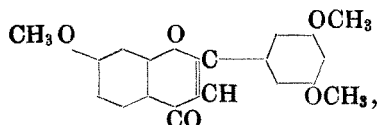
Gef. » 62.92, » 6.60.

aus viel Alkohol umkrystallisirt. Nadeln, die bei 139.5° schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid schmutzigröth gefärbt wird.

$C_{21}H_{24}O_6$. Ber. C 67.71, H 6.50.
Gef. » 67.53, » 6.70.

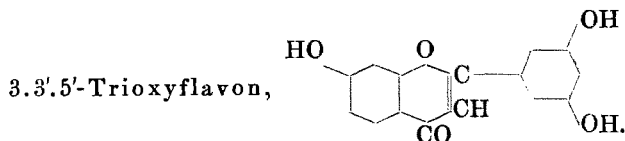
Kocht man das eben beschriebene β -Diketon längere Zeit mit Jodwasserstoffsäure, so wird es in das 3.3'.5'-Trioxyflavon übergeführt, indessen ist das erhaltene Product braun gefärbt und lässt sich schwer reinigen. Es wurde deshalb das rohe Reactionsproduct mit Dimethylsulfat und Kalilauge methylyrt, das erhaltene 3.3'.5'-Trimethoxyflavon durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt und alsdann durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure verseift.

Das 3.3'.5'-Trimethoxyflavon,



krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei $181-182^{\circ}$ schmelzen.

$C_{18}H_{16}O_5$. Ber. C 69.23, H 5.12.
Gef. » 12.93, » 5.57.



Durch anhaltendes Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure lässt sich das 3.3'.5'-Trimethoxyflavon vollständig entmethylyren. Das erhaltene 3.3'.5'-Trioxyflavon ist ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol und krystallisirt beim Einengen der Lösung in Krystallkrusten, die unter dem Mikroskop als ein Conglomerat von mikroskopischen Nadelchen erscheinen. Schmp. 329° .

Analyse der bei 130° getrockneten Substanz:

$C_{15}H_{10}O_5$. Ber. C 66.66, H 3.70.
Gef. » 66.26, » 4.12.

In schönerer Form erhält man diese Verbindung, wenn man zu ihrer warmen, alkoholischen Lösung siedendes Wasser zusetzt. Es krystallisiren dann weisse Nadelchen aus, die Krystallwasser enthalten. Das 3.3'.5'-Trioxyflavon ist in Natronlauge mit grünlich gelber Farbe leicht löslich. Es färbt gebeizte Baumwolle nicht an. Beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure färben sich die Kry-

stälchen gelb und ergeben eine schwach gelbe Lösung, die eine schwache grünliche Fluorescenz besitzt.

3.3'.5'-Triacetoxyflavon, $C_{15}H_7O_2(O.CO.CH_3)_3$.

Weisse Nadeln aus ziemlich viel Alkohol. Schmp. 187°.

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

Gef. » 63.82, » 4.04.

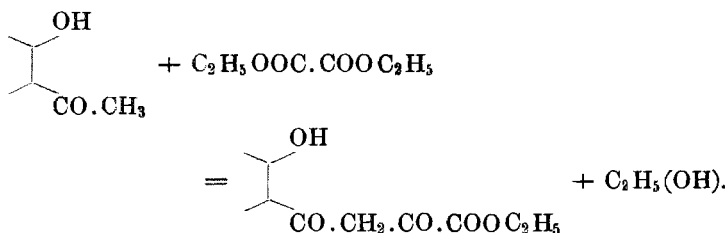
Bern, Universitätslaboratorium.

483. R. Heywang und St. v. Kostanecki:
Ueber das Chromon.

(Eingegangen am 28. Juli 1902.)

Durch die Arbeiten von Kostanecki, Paul und Tambor¹⁾, Kostanecki und Froemsdorff²⁾, Kostanecki und de Ruijter de Wildt³⁾, sowie David und Kostanecki⁴⁾ ist gezeigt worden, dass sich die Chromone allgemein aus *o*-Oxyacetophenonen und Oxal säureester aufbauen lassen.

Lässt man nämlich die erwähnten Körper bei Gegenwart von metallischem Natrium auf einander einwirken, so resultiren *o*-Oxy-Benzoylbrenztraubensäureäthylester:



Die letzteren Verbindungen verlieren beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure die Elemente eines Moleküls Wasser und liefern

¹⁾ Diese Berichte 34, 2475 [1901].

²⁾ Diese Berichte 35, 859 [1902]. Aus Versehen ist in dieser Mittheilung der Schmelzpunkt des α -Naphtochromons nicht angegeben worden. Er liegt bei 125°.

³⁾ Diese Berichte 35, 861 [1902]. ⁴⁾ Diese Berichte 35, 2547 [1902].