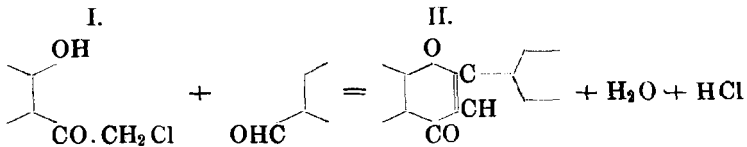


Mittheilungen.

711. Gertrud Woker, St. v. Kostanecki und J. Tambor:
Synthesen des 3.4-Dioxyflavons.

(Eingegangen am 3. December 1903.)

Im Jahre 1896 haben Friedländer und Rüdts¹⁾ mitgeteilt, dass aus *o*-Oxy- α -chloracetophenonen (I) und aromatischen Aldehyden bei Anwesenheit von schwachen Alkalien, entsprechend folgender Gleichung:



Flavone (II) entstehen sollen.

Die von Friedländer und seinen Schülern²⁾ beschriebenen, ziemlich zahlreichen Condensationsproducte besaßen jedoch Eigenschaften, die den Schluss rechtfertigten, dass hier keine Flavone vorlagen.

1. Sie lösten sich in concentrirter Schwefelsäure mit orangerother, rother oder violetter Farbe auf, während die Flavone farblose oder gelbe Lösungen (mit oder ohne Fluorescenz) ergeben.

2. Diejenigen von den Friedländer'schen Condensationsproducten, welche zwei Hydroxylgruppen in der *o*-Stellung enthielten, färbten Thonerdebeize orange an, während die beizenfärbenden Oxyflavone und Oxyflavonole auf dieser Beize gelbe Färbungen erzeugen.

3. Die Friedländer'schen Condensationsproducte und ihre Aether geben beim Kochen mit Alkalien als Hauptproduct harzige Substanzen und nur in sehr geringer Menge krystallinische Spaltungsproducte, während die Flavone unter denselben Bedingungen eine glatte Spaltung erleiden, indem sie wohlcharakterisirte Producte liefern.

¹⁾ Diese Berichte 29, 878 [1896].

²⁾ Friedländer und Rüdts, diese Berichte 29, 1751 [1896]; Friedländer und Löwy, diese Berichte 29, 2430 [1896]; Friedländer und Brüll, diese Berichte 30, 297 [1897]; Friedländer und Neudörfer, diese Berichte 30, 1077 [1897]; Ullmann, diese Berichte 30, 1466 [1897]; Friedländer und Schnell, diese Berichte 30, 2150 [1897].

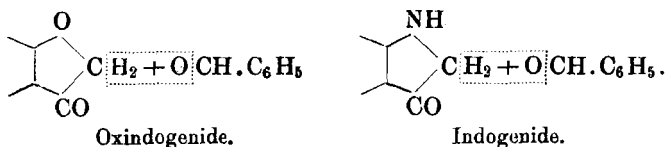
³⁾ Diese Berichte 29, 1887 [1896].

Auf Grund dieser Thatsachen haben Kesselkaul und Kostanecki sofort die Friedländer'schen Farbstoffe als Oxindogenide aufgefasst und die Entstehung derselben auf folgende Weise erklärt.

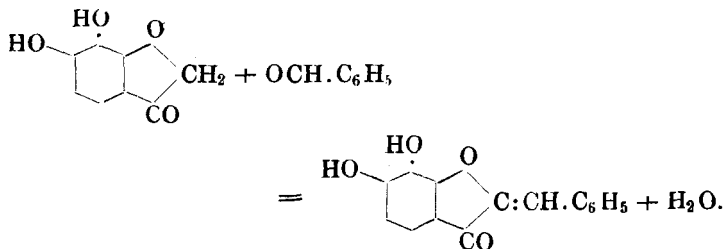
Die *o*-Oxy- α -chloracetophenone gehen unter dem Einfluss von Alkalien in Cumaranone über:



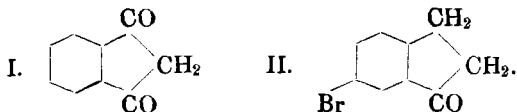
welch' letztere alsdann mit den Aldehyden zu Condensationsproducten zusammentreten, die als Analoga der von Baeyer entdeckten Indogenide (also als Oxindogenide) zu betrachten sind:



Für die Richtigkeit dieser Interpretation haben Kesselkaul und Kostanecki einen directen Beweis erbracht, indem sie ein Oxindogenid (das 3.4-Dioxybenzalcumaranon) durch Paarung des Benzaldehyds mit dem 3.4-Dioxycumaranon bei Gegenwart von sehr verdünntem Alkali darstellten:



Ausserdem haben Kostanecki und Łączkowski¹⁾ das Indandion (I) und Kostanecki und Klobski²⁾ das 2-Bromindanon (II) mit aromatischen Aldehyden gepaart.

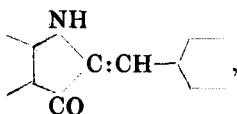


¹⁾ Diese Berichte 30, 1183, 2138 [1897].

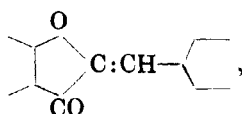
²⁾ Diese Berichte 31, 720 [1898].

Die erhaltenen Farbstoffe besaßen ganz analoge Eigenschaften wie die Indogenide und Oxindogenide, sodass es keinem Zweifel unterliegen konnte, dass

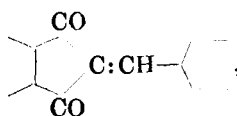
die Indogenide



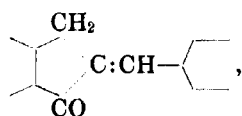
die Oxindogenide



die Carbindogenide



und die Desoxycarbindogenide



Farbstoffgruppen bilden, die in eine und dieselbe Klasse von Farbstoffen eingereiht werden können (Farbstoffe mit dem complexen Chromophor CO.C:C^1); das Chromophor C:C streptostatisch).

Die von Kesselkaul und Kostanecki vor sieben Jahren geäußerte Ansicht muss nun als sicher bewiesen angesehen werden. Zahlreiche Flavone sind inzwischen nach verschiedenen Methoden dargestellt worden²⁾, und die Constitution jedes einzelnen wurde besonders durch das Studium seiner Spaltungsproducte bewiesen. Alle die synthetischen Flavone besaßen Eigenschaften, die der von Kesselkaul und Kostanecki gegebenen Charakteristik der Flavongruppe aufs beste entsprachen, und waren völlig verschieden von den isomeren Oxindogeniden.

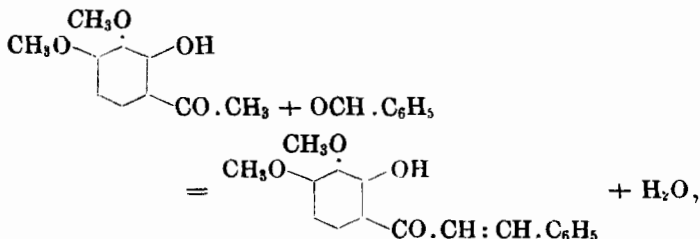
Es blieb nur noch übrig, das 3.4-Dioxyflavon, welches die Veranlassung zur Controverse mit Friedländer gab, zu synthetisiren, um zu zeigen, dass es dieselben Unterschiede gegenüber dem 3.4-Dioxybenzalcumaranon aufweist, wie alle Flavone im Vergleich zu den entsprechenden Oxindogeniden.

Wir sind zu dem 3.4-Dioxyflavon auf demselben Wege gelangt, wie Emilewicz und Kostanecki zu dem 3-Oxyflavon.

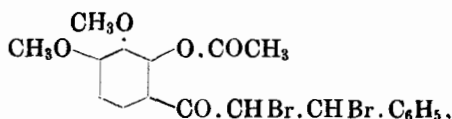
¹⁾ Das Flavon enthält dasselbe complexe Chromophor CO.C:C ; die beiden Einzelchromophore sind jedoch cyclostatisch.

²⁾ v. Kostanecki, Les synthèses dans les groupes de la flavone et de la chromone, Bull. Soc. chim. 1903.

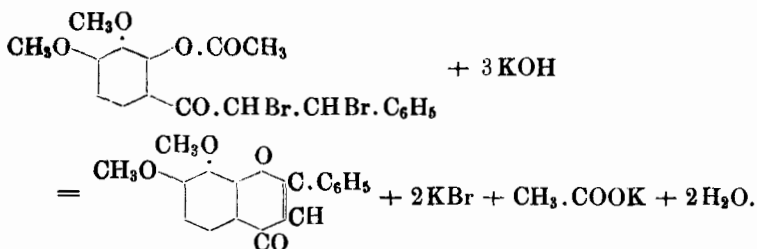
Gallacetophenondimethyläther wurde mit Benzaldehyd zu einem ungesättigten Keton gepaart:



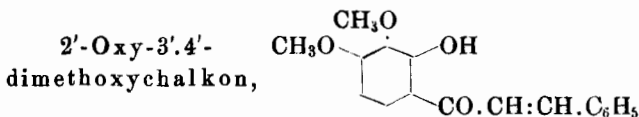
und das entstandene 2'-Oxy-3'.4'-dimethoxychalkon acetyliert und bromirt. Das so erhaltene Dibromid,



ergab alsdann bei Behandlung mit alkoholischem Kali das 3.4-Dimethoxyflavon, entsprechend der folgenden Gleichung:

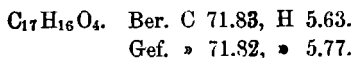


Durch Kochen mit Jodwasserstoff liess sich das 3.4-Dimethoxyflavon entmethylieren und lieferte das 3.4-Dioxyflavon.

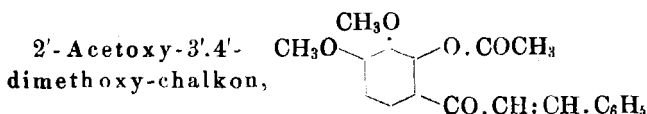


5 g Gallacetophenondimethyläther und 2.7 g Benzaldehyd werden in 30 g Alkohol gelöst und die warme Lösung alsdann mit 10 g heisser, 50-procentiger Natronlauge versetzt. Es tritt hierbei eine lebhafte Reaction ein, und die Flüssigkeit färbt sich kirschroth. Man schüttelt nun so lange, bis der Kolbeninhalt zu einer roth gefärbten, halbfesten Masse erstarrt, die aus dem Natriumsalze des 2'-Oxy-3'.4'-dimethoxychalkons besteht. Dasselbe wird schon durch Zusatz von Wasser theilweise in das freie 2'-Oxy-3'.4'-dimethoxychalkon übergeführt. Behufs

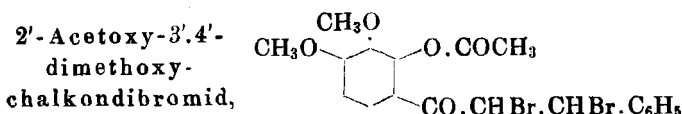
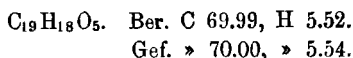
vollständiger Zersetzung wird der abfiltrirte Niederschlag mit verdünnter Salzsäure behandelt, alsdann auf porösem Thon abgepresst und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so lange, goldgelbe Nadeln, die bei 98° schmelzen.



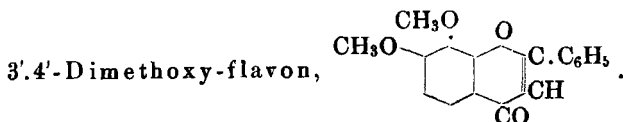
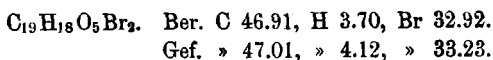
Beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Krystalle roth, die Lösung erscheint orangeroth gefärbt.



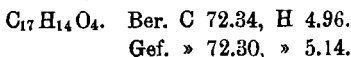
Krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. 110°.



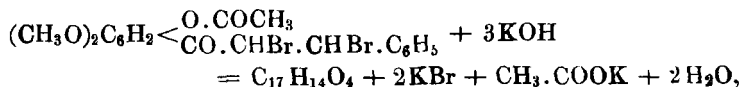
Die eben beschriebene Acetylverbindung nimmt in Schwefelkohlenstofflösung sehr leicht 2 Atome Brom auf. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt eine weisse Krystallmasse, die aus Alkohol in weissen Prismen vom Schmp. 140° krystallisirt.



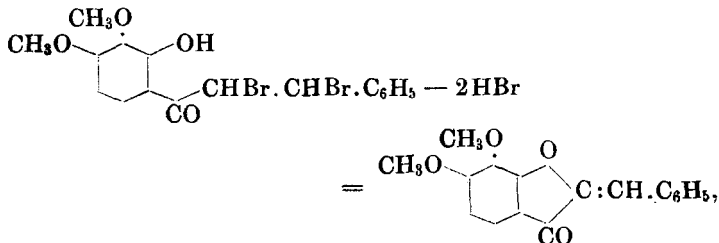
Löst man das 2'-Acetoxy-3'.4'-dimethoxychalkondibromid in Alkohol auf und setzt Kalilauge hinzu, so färbt sich die Lösung gelb, und auf Wasserzusatz fällt ein gelblich gefärbter Niederschlag aus, der erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol-Ligroin und aus Alkohol bromfrei erhalten wird. Man erzielt dann aus dem letzteren Lösungsmittel schöne, weisse Nadeln, die bei 151° schmelzen und die der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$ entsprechende Zusammensetzung besitzen.



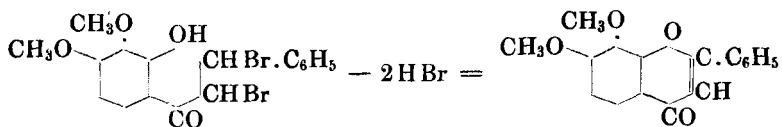
Der Körper $C_{17}H_{14}O_4$ ist somit aus dem obigen Dibromid nach folgender Gleichung entstanden:



und konnte seiner Entstehung nach entweder das 3.4-Dimethoxybenzalcuranon:



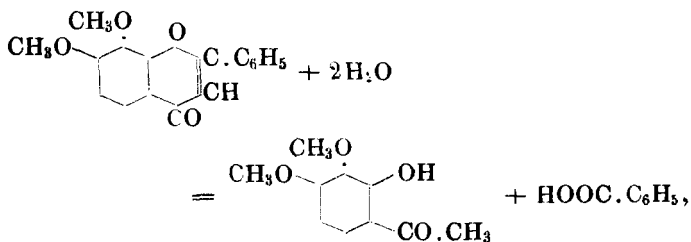
oder das 3.4-Dimethoxyflavon sein:



Dass hier in der That das 3.4-Dimethoxyflavon vorliegt, beweist das Verhalten des Körpers beim Kochen mit Natriumalkoholat.

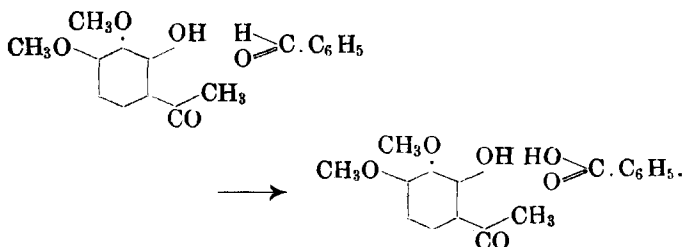
$1\frac{1}{2}$ g des 3.4-Dimethoxyflavons wurden mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von 3 g metallischem Natrium einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Alsdann wurde der Alkohol durch Einleiten von Wasserdampf verjagt, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure neutralisirt und Kohlensäure durchgeleitet. Es schieden sich hierbei Kryställchen ab, die sich als Gallacetophenondimethyläther erwiesen.

In der zurückgebliebenen Flüssigkeit konnte nur noch Benzoëssäure nachgewiesen werden. Das 3.4-Dimethoxyflavon ist somit beim Kochen mit Natriumalkoholat glatt in Gallacetophenondimethyläther und Benzoëssäure nach folgender Gleichung gespalten worden:

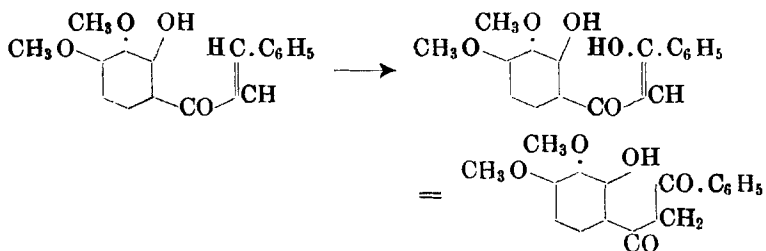


woraus man, unter Berücksichtigung seiner Entstehungsweise, seine Constitution ableiten kann.

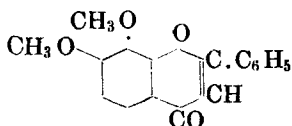
Wir sind nämlich vom Benzaldehyd und Gallacetophenondimethyläther ausgegangen und haben Benzoësäure und Gallacetophenondimethyläther zurückerhalten:



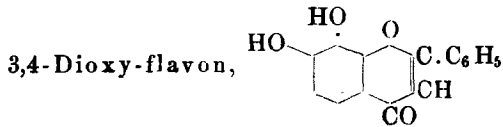
Da wir bei der Synthese das 2'-Oxy-3',4'-Dimethoxychalkon benutzt haben, so wissen wir, dass der Benzaldehyd-, und somit der Benzoësäure-Rest, mit der Seitenkette des Gallacetophenondimethyläthers in folgender Weise verknüpft ist:



Bei dem Zerfall des Körpers $C_{17}H_{14}O_4$ ist die Verbindung $(CH_3O)_2C_6H_2 < \begin{matrix} OH \\ CO \end{matrix} . CH_2 . CO . C_6H_5$ entstanden, die den Benzoylessigsäurerest enthielt und bei der Säurespaltung glatt Gallacetophenondimethyläther und Benzoësäure geliefert hat. Durch Wegnahme von einem Molekül Wasser aus dieser intermediären Verbindung gelangt man in ganz ungezwungener Weise zu der Formel:



für den Körper $C_{17}H_{14}O_4$, die den γ -Pyronring enthält und die leichte Aufschliessbarkeit desselben sehr wohl erklärt.



Wie alle Aether der Oxyflavone lässt sich auch das 3,4-Dimethoxyflavon durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure entalkylieren und liefert das 3,4-Dioxyflavon, welches aus 50-procentigem Alkohol sehr schwach gelblich gefärbte, fast weisse Nadeln bildet, die bei 239° schmelzen.

$C_{15}H_{10}O_4$. Ber. C 70.86, H 3.93.
Gef. » 70.78, » 4.21.

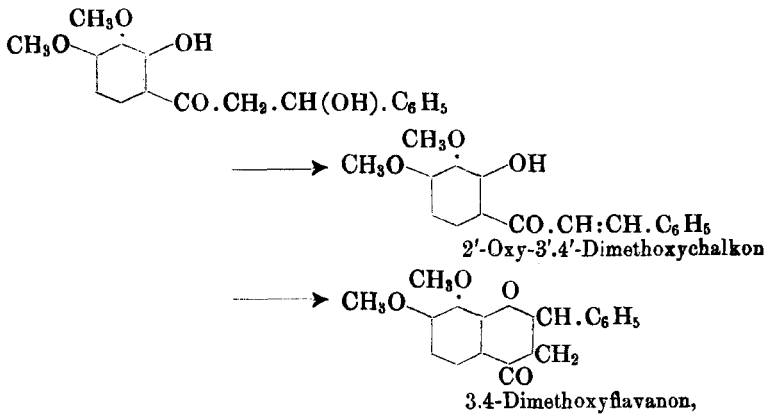
Das 3,4-Dioxyflavon löst sich leicht in Alkalien mit gelber Farbe auf. Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Krystalle nicht intensiv orangeroth, wie bei dem 3,4-Dioxybenzal-cumaranon, sondern rein gelb und ergeben eine schwach grünlich-gelb gefärbte Lösung. Die Anfärbungen auf gebeizter Baumwolle sind gleichfalls völlig verschieden von denjenigen, die mit dem 3,4-Dioxybenzal-cumaranon erzielt werden. Während das 3,4-Dioxybenzal-cumaranon die Thonerdebeize orange anfärbt, erzeugt das 3,4-Dioxyflavon auf dieser Beize schöne rein gelbe Färbungen, verhält sich also genau so, wie dies Kesselkaul und Kostanecki seinerzeit vorausgesagt haben.

Zur weiteren Charakteristik des 3,4-Dioxyflavons haben wir noch seine Acetylverbindung dargestellt. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in rein weissen, gekrümmten Nadeln, die bei 193° schmelzen.

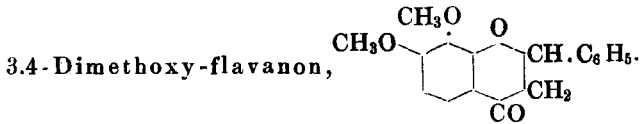
$C_{19}H_{14}O_6$. Ber. C 67.45, H 4.14.
Gef. » 67.31, » 4.51.

Zum Schluss sei erwähnt, dass wir noch auf einem zweiten Wege das 3,4-Dioxyflavon synthetisirt haben.

Condensirt man nämlich den Gallacetophenondimethyläther mit Benzaldehyd unter etwas modificirten Bedingungen als die oben angegebenen, so entsteht neben dem 2'-Oxy-3'.4'-Dimethoxychalkon das 3,4-Dimethoxyflavanon, indem aus dem primären Einwirkungsproducte des Benzaldehyds auf Gallacetophenondimethyläther der Wasseraustritt nicht aus der Seitenkette (Bildung des Chalkons), sondern unter Schliessung des Flavanonringes erfolgt:



Das entstandene 3,4-Dimethoxyflavanon lässt sich dann auf demselben Wege, wie das von Kostanecki, Levi und Tambor¹⁾ durch Paarung des Chinacetophenonmonoäthyläthers mit Benzaldehyd erhaltene 2-Aethoxyflavanon, in das 3,4-Dimethoxyflavanon überführen.



Als die besten Darstellungsbedingungen für diese Verbindung haben sich nach den bisherigen Versuchen die folgenden erwiesen.

Man löst 3.6 g Gallacetophenondimethyläther und 4 g Benzaldehyd in 25 ccm Alkohol auf und versetzt diese Lösung mit 10 g 50-procentiger Natronlauge. Sobald die Mischung nach einigem Schütteln dunkelroth gefärbt erscheint, giesst man sie in Wasser und krystallisirt den erhaltenen gelben Niederschlag so lange aus Methylalkohol um, bis man das Flavanon frei von dem gelb gefärbten Chalkon in rein weissen Nadeln erhält. Dieselben schmelzen bei 115⁰ und werden von concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe gelöst.

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 71.83, H 5.63.

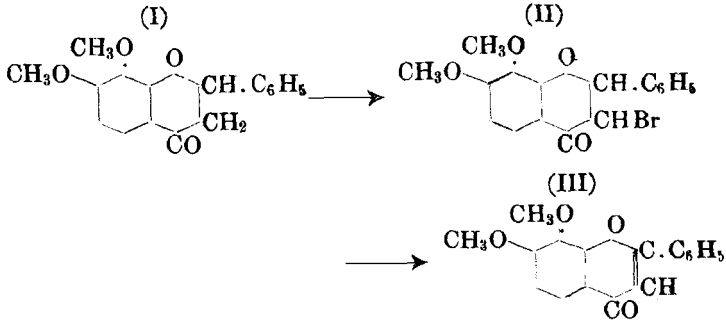
Gef. • 71.58, » 5.81.

Durch Bromiren in Schwefelkohlenstofflösung liefert das eben beschriebene Flavanon (I) ein Monobromproduct (II), welches aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 110⁰ krystallisirt:

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{BrO}_4$. Ber. Br 22.03. Gef. Br 22.41,

¹⁾ Diese Berichte 32, 326 [1899].

und beim Behandeln mit alkoholischem Kali das obige 3,4-Dimethoxyflavon (III) ergibt.



Bern, Universitätslaboratorium.

712. Hans H. Pringsheim: Ueber ein Schnellverfahren zur quantitativen Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Verbindungen mit Natriumsuperoxyd.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Harvard-Universität.]

(Eingegangen am 26. November 1903.)

Erst kürzlich hat M. Dittrich¹⁾ über neuere Versuche zur Halogenbestimmung, mit Umgehung des Bombenrohres nach Carius, berichtet.

Ich habe dieses Problem durch Oxydation von organischen Verbindungen mit Natriumsuperoxyd gelöst und eine Methode gefunden, die sich durch alle nöthigen Vorzüge eines analytischen Verfahrens, wie Genauigkeit, allgemeine Anwendbarkeit, Schnelligkeit, Billigkeit und Sauberkeit, auszeichnet. Substanzen mit 75 und mehr pCt. Kohlenstoff + Wasserstoff bedürfen der 18-fachen, solche von 50–75 pCt. Kohlenstoff + Wasserstoff der 16-fachen Menge Natriumsuperoxyd. Substanzen mit 25–50 pCt. Kohlenstoff + Wasserstoff mischt man mit dem halben, solche mit weniger Kohlenstoff + Wasserstoff mit dem gleichen Gewicht einer Substanz, die viel Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, wie Zucker, Naphtalin etc., und verwendet dann wieder die 16- bzw. 18-fache Menge Natriumsuperoxyd.

Zur Bestimmung verfährt man in der folgenden Weise:

¹⁾ Diese Berichte 36, 3385–3387 [1903].