

das Monoacetat, wenn dioximidobuttersaures Aethyl in Essigsäureanhydrid in der Kälte gelöst und die Lösung im Vacuum verdunstet wird; bei Wasserbadtemperatur entsteht ausschliesslich das Diacetat.

So erklärt sich leicht, warum Nussberger in einem Falle das Diacetat (53—54°) und im anderen das Monoacetat (149°) erhielt, das er irrthümlich für ein *amphi*-Diacetat ansieht. Wir können also schliessen, dass von den vier, nach der so erfolgreichen Hypothese von Hantzsch und Werner möglichen, isomeren Dioximidobuttersäureestern bis jetzt nur einer bekannt ist, dessen Schmelzpunkt bei 160—162° liegt. Nussberger's Schlüsse über die Existenz zweier stereoisomerer *syn*- und *amphi*-Dioxime sind unhaltbar. Sie beruhen sowohl auf analytischen als auf experimentellen Fehlern und sind leider aus der Literatur zu streichen.

Laboratoire de Chimie Organique de la Sorbonne, Paris.

160. Marie Breger und St. v. Kostanecki: Zweite Synthese des Apigenins.

(Eingegangen am 21. Februar 1905.)

Das 1.3.4'-Trimethoxy-flavanon (I), welches vor kurzem Kostanecki, Lampe und Tambor¹⁾ als Ausgangsmaterial für die Synthese des Kämpferols benutzt haben, lässt sich, wie vorauszusehen war²⁾, auch in das 1.3.4'-Trioxy-flavon (Apigenin) überführen.

Der von uns befolgte Weg war derselbe, wie ihn Fainberg und Kostanecki³⁾ bei der vor kurzem mitgetheilten zweiten Synthese des Luteolins eingeschlagen hatten und den auch Kostanecki und Lampe⁴⁾ für eine neue Synthese des Chrysin's verwerthet hatten.

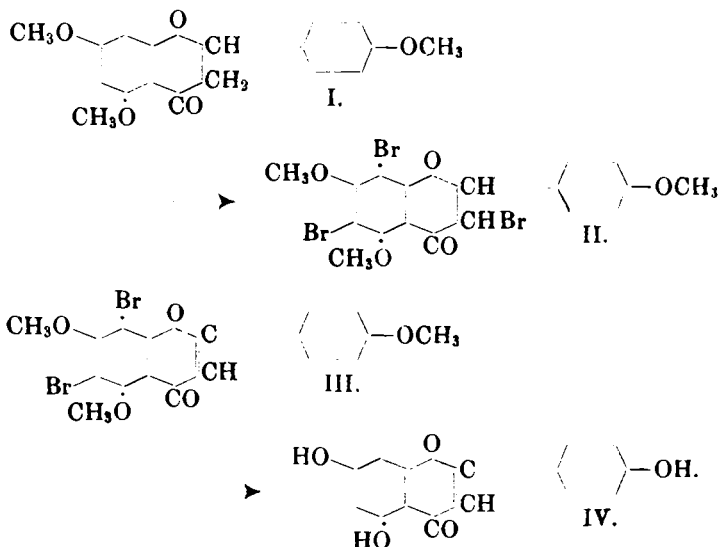
Das 1.3.4'-Trimethoxy-flavanon wurde in Chloroformlösung mit 3 Mol.-Gew. Brom bromirt und das entstandene 2.4- α -Tribrom-1.3.4'-Trimethoxy-flavanon (II) mit alkoholischem Kali behandelt. Es resultirte das 2.4-Dibrom-1.3.4'-trimethoxy-flavon (III), welches beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure unter Rückwärtssubstitution der beiden

¹⁾ Diese Berichte 37, 2096 [1904].

²⁾ Kostanecki und Tambor, diese Berichte 37, 792 [1904].

³⁾ Diese Berichte 37, 2625 [1904]. ⁴⁾ Diese Berichte 37, 3167 [1904].

Bromatome und unter vollständiger Entmethylierung in das 1.3.4'-Trioxy-flavon (IV), d. i. in das Apigenin, überging:



Die Darstellung der eben erwähnten Bromkörper geschah in vollständig derselben Weise wie sie Kostanecki und Lampe bei der Synthese des Chrysin beschrieben hatten. Wir können somit, um Wiederholungen zu vermeiden, von einer Beschreibung unserer Versuche absehen und nur die Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen hier in aller Kürze angeben.

Das 2.4- α -Tribrom-1.3.4'-trimethoxy-flavanon (Formel II) krystallisirt aus viel Alkohol in glitzernden Kryställchen, welche bei 145° unter Gasentwicklung schmelzen.

$C_{18}H_{15}Br_3O_5$. Ber. Br 43.55. Gef. Br 43.80.

Das 2.4-Dibrom-1.3.4'-trimethoxy-flavon (Formel III) bildet, aus Eisessig umkrystallisirt, feine, zu Rosetten gruppirte Nadeln vom Schmp. 245°.

$C_{18}H_{14}Br_2O_5$. Ber. Br 34.04. Gef. Br 34.52.

Das 1.3.4'-Trioxy-flavon (Apigenin [Formel IV]) erhielten wir durch mehrstündiges Kochen des 2.4-Dibrom-1.3.4'-trimethoxy-flavons mit starker Jodwasserstoffsäure. Der nach dem Eingiessen des Reaktionsgemisches in Natriumbisulfidlösung erhaltene Niederschlag krystallisirte aus Alkohol in kleinen, gelblich weissen Blättchen, welche bei 347° schmolzen und alle Eigenschaften des Apigenins besaßen. Zur sicheren Identificirung haben wir dieselben acetylirt; das erhaltene

1.3.4'-Triacetoxy-flavon, $C_{15}H_7O_2(O.CO.CH_3)_3$,

$C_{21}H_{16}O_8$. Ber. C 63.63, H 4.01.

Gef. » 63.61, • 4.17,

erwies sich als identisch mit dem von Czajkowski, Kostanecki und Tambor¹⁾ früher dargestellten Triacetylapienin.

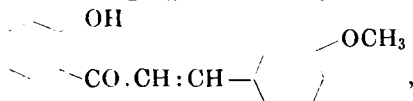
Bern, Universitätslaboratorium.

161. A. Gutzeit und St. v. Kostanecki:
Ueber das 3'-Oxy-flavonol.

(Eingegangen am 21. Februar 1904.)

Von den sieben theoretisch möglichen Monooxy-flavonolen sind bisher nur zwei, das 2-²⁾ und das 3-Oxy-flavonol³⁾, beschrieben worden. In der heutigen Mittheilung berichten wir über die Synthese des 3'-Oxy-flavonols, welches sich nach der allgemeinen Methode von Kostanecki, Lampe und Tambor⁴⁾ ohne Schwierigkeiten erhalten liess.

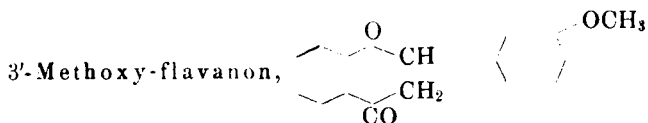
Zunächst wurde durch Paarung des *m*-Methoxy-benzaldehyds mit *o*-Oxy-acetophenon unter den von Emilewicz und Kostanecki⁵⁾ angegebenen Bedingungen das 2'-Oxy-3-methoxy-chalkon,



dargestellt. Es krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen, welche bei 94–95° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe aufgenommen werden.

$C_{16}H_{14}O_3$. Ber. C 75.59, H 5.51.

Gef. » 75.91, » 5.69.



Die Umlagerung des 2'-Oxy-3-methoxy-chalkons in das 3'-Methoxy-flavanon erfolgte durch 24-stündiges Kochen einer Lösung von 2 g Chalkon in 150 ccm Alkohol mit 80 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Theil concentrirt-

¹⁾ Diese Berichte 33, 1993 [1900].

²⁾ Kostanecki und Lampe, diese Berichte 37, 773 [1904].

³⁾ Kostanecki und Stoppani, diese Berichte 37, 1180 [1904].

⁴⁾ Diese Berichte 37, 784 [1904]. ⁵⁾ Diese Berichte 31, 698 [1895].