

Das 3'.4'-Dioxy- $\alpha$ -Naphthoflavonol schmilzt bei 286°. Es färbt kräftig gebeizte Streifen an, indessen sind die erhaltenen Färbungen nicht gerade schön; Thonerdebeize wird bräunlichgelb angefärbt. In verdünnter Natronlauge ist dieser Farbstoff mit oranger Farbe leicht löslich, von concentrirter Schwefelsäure wird er mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz aufgenommen.

Das Acetyl-3'.4'-Diacetoxy- $\alpha$ -Naphthoflavonol,  $C_{19}H_{13}O_8$  ( $OCOCH_3$ )<sub>2</sub>, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, welche bei 215° schmelzen.

$C_{25}H_{18}O_6$ . Ber. C 67.26, H 4.03.

Gef. » 67.00, » 4.30.

Zum Schluss möchten wir noch diejenigen Resultate, welche sich beim Studium der Oxyflavonole als wichtig für die Theorie der beizenfärbenden Farbstoffe ergeben haben, hier als Nachtrag zu den vor kurzem publicirten Mittheilungen<sup>1)</sup> in folgenden beiden Sätzen zusammenfassen<sup>2)</sup>.

1. Bei den phenolartigen Farbstoffen können vier Atomgruppierungen als tinctogene Gruppen functioniren:

OH(1)	O (1)
OH(2)	OH(2)
starke tinctogene Gruppe	schwache tinctogene Gruppe.
OH(1)	O (1)
OH (peri)	OH (peri)
ziemlich starke tinctogene Gruppe	sehr schwache tinctogene Gruppe.

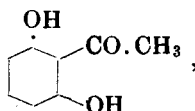
2. Gruppen, die tinctogen schwach wirken, können bei Anwesenheit von freien Hydroxylen bedeutend an Stärke gewinnen.

Bern, Universitätslaboratorium.

#### 643. S. Ludwinowsky und J. Tambor: Synthese des 1-Oxy-3-methyl-flavons.

(Eingegangen am 2. November 1906.)

Von den Monoxyflavonen hat sich bisher das 1-Oxyflavon der Synthese entzogen, weil das zu seinem Aufbau nothwendige Isores-acetophenon,



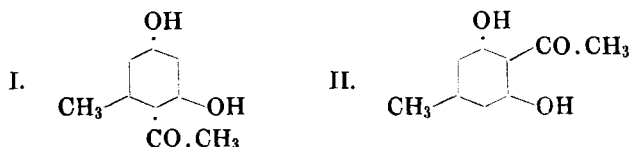
schwer zugänglich ist. Es erschien uns aber möglich, zu einem

<sup>1)</sup> Bonifazi, Kostanecki und Tambor, diese Berichte 39, 86 [1906], Kostanecki, Lampe und Triulzi, diese Berichte 39, 92 [1906].

<sup>2)</sup> Vergl. Kostanecki, Archives des sciences physiques et naturelles, 1906.

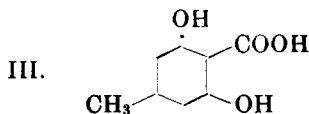
Homologen des 1-Oxy-flavons zu gelangen, wenn man das Orcacetophenon von Rasinski<sup>1)</sup> mit Benzoësäureester zu einem 1.3-Diketon condensiren und dieses nach der von Emilewicz, Kostanecki und Tambor<sup>2)</sup> bei der Synthese des Chrysin gefundenen Methode durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure in das entsprechende Flavonderivat überführen würde.

Für das von Rasinski dargestellte Orcacetophenon kommen allerdings theoretisch zwei Structurformeln in Betracht:



Dass aber das Orcacetophenon nicht ein Homologes des Resacetophenons, sondern ein Homologes des Isoresacetophenons ist, liess sich aus folgendem Umstande erschliessen.

Während das Resorcin beim Kochen seiner wässrigen Lösung mit Natriumbicarbonat die  $\beta$  Resorcylsäure ergibt, liefert das Orcin unter den gleichen Bedingungen nicht die der  $\beta$ -Resorcylsäure entsprechende Orcincarbonensäure (Orsellinsäure), sondern die sogenannte Paraorsellinsäure<sup>3)</sup>, welcher, wie Ostwald<sup>4)</sup> bewiesen hat, die folgende Constitutionsformel zukommt:



Daher erschien es möglich, dass auch bei der Einwirkung von Eisessig und Zinkchlorid auf das Orcin nicht das dem Resacetophenon entsprechende Orcacetophenon, sondern ein Homologes des Isoresacetophenons entstehen könnte.

Je nachdem nun dem Orcacetophenon die Formel I oder II zukommt, kann es bei der Paarung mit Benzoësäureester nach der

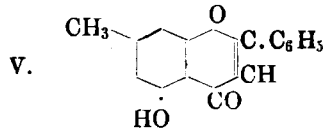
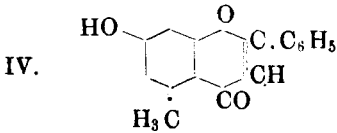
<sup>1)</sup> Rasinski, s. M. Nencki's Opera omnia Bd. I, 678.

<sup>2)</sup> Emilewicz, Kostanecki und Tambor, diese Berichte 32, 2448 [1899].

<sup>3)</sup> Kostanecki, diese Berichte 18, 3202 [1885].

<sup>4)</sup> Ostwald, Zeitschr. für physik. Chem. 3, 254 [1889].

Methode von Kostanecki entweder zu dem 3-Oxy-1-methyl-flavon (IV) oder zu dem 1-Oxy-3-methyl-flavon (V) führen.



Die Entscheidung, welches Flavonderivat sich in Wirklichkeit gebildet hat, liess sich leicht treffen, denn die 3-Oxy-flavone sind bekanntlich in Alkalien leicht löslich, während die 1-Oxy-flavone sehr schwer lösliche, intensiv gelb gefärbte Natriumsalze ergeben<sup>1)</sup>.

Das von uns dargestellte Oxy-methyl-flavon war in Alkali unlöslich und lieferte beim Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit verdünnter Natronlauge ein schwer lösliches, intensiv gelbes Natrium-salz. Deshalb muss es als das 1-Oxy-3-methyl-flavon angesprochen werden, woraus folgt, dass dem Orcacetophenon von Rasinski die Formel II zukommt.

Das für die Synthese des 1-Oxy-3-methyl-flavons nothwendige Orcacetophenon stellten wir uns anfangs nach der Methode von Rasinski dar. Wir erhielten es nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol als Nadeln vom Schmp. 146°; indessen war die Ausbeute sehr gering.

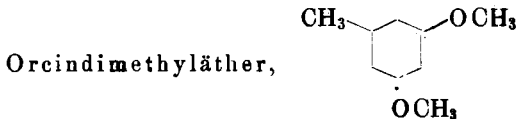
$C_9H_{10}O_3$ . Ber. C 65.06, H 6.02.

Gef. » 64.86, » 6.23.

Wir gelangten aber zu dem Dimethyläther des Orcacetophenons leicht auf folgende Weise:

Orcin wurde mit Dimethylsulfat und Alkali methylirt; der entstandene Orcindimethyläther lieferte bei der Einwirkung von Acetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid den gewünschten Aether.

Der



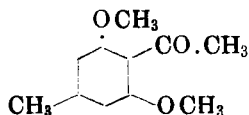
bildet ein Oel, welches bei 720 mm Druck bei 222° siedet.

$C_9H_{12}O_2$ . Ber. C 71.05, H 7.89.

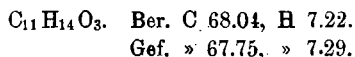
Gef. » 71.13, » 7.93.

<sup>1)</sup> Kostanecki, diese Berichte 26, 71 [1893].

Orcacetophenondimethyläther,



10 g (1 Mol.) Orcindimethyläther werden mit etwas Schwefelkohlenstoff übergossen und mit 5 g (1 Mol.) Acetylchlorid und 9 g (1 Mol.) Aluminiumchlorid versetzt. Das Gemisch wird alsdann 24 Stunden sich selbst überlassen und die entstandene Aluminiumverbindung durch Eis zersetzt. Nach dem Durchleiten von Wasserdampf wird der ölige Orcacetophenondimethyläther mit Aether aufgenommen. Die mit entwässertem Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verjagen des Aethers einen krystallinischen Rückstand, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält so weisse Prismen, welche bei 89° schmelzen.

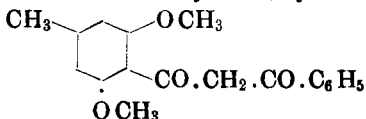


Zum Vergleiche haben wir das Orcacetophenon von Rasinski mit Dimethylsulfat methylirt.

0.85 g (1 Mol.) Orcacetophenon wurden mit 2 g (3 Mol.) Dimethylsulfat und 1 g (3 Mol.) Aetzkali genau unter denselben Bedingungen methylirt, welche Kostanecki und Lampe<sup>1)</sup> für die Darstellung des Brasilintrimethyläthers angegeben haben.

Das methylirte Product wurde mit Aether aufgenommen und die Lösung sorgfältig mit verdünntem Alkali gewaschen, um eventuell den gleichzeitig gebildeten Monomethyläther zu entfernen. Nach dem Verdunsten hinterliess die ätherische Lösung ein Oel, das in der Kälte erstarrte. Die Krystalle liessen sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren. Wir erhielten prachtvolle, weisse Prismen vom Schmp. 88—89°, welche mit dem oben beschriebenen Orcacetophenondimethyläther identisch waren.

4-Methyl-2.6-dimethoxy-benzoylacetophenon,

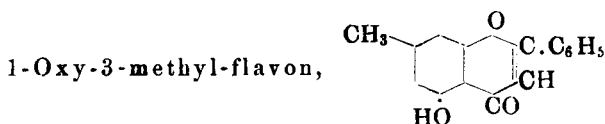
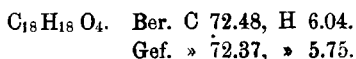


3 g (1 Mol.) Orcacetophenondimethyläther werden unter Erwärmen in 7 g (3 Mol.) Benzoësäureäthylester gelöst und mit 0.7 g (2 Atome) granulirtem, metallischem Natrium versetzt. Man erhitzt alsdann das Ganze im Oelbade ungefähr eine halbe Stunde auf 115—120°, bis der

<sup>1)</sup> Kostanecki u. Lampe, diese Berichte 85, 1669 [1902].

Kolbeninhalt fest geworden ist. Nach dem Erkalten zersetzt man das Natriumsalz des  $\beta$ -Diketons mit essigsauerm, eiskaltem Wasser und schüttelt den Kolbeninhalt mit Aether aus. Der ätherischen Lösung wird mit 3-proc. Natronlauge das  $\beta$ -Diketon entzogen und durch Kohlensäure wieder in Freiheit gesetzt. Im rohen Zustande stellt das  $\beta$ -Diketon eine harzartige Masse dar, die aus concentrirtem Alkohol in schönen, tafelförmigen Prismen vom Schmp. 98—99° krystallisirt.

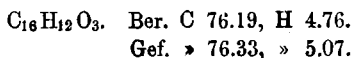
Die alkoholische Lösung des  $\beta$ -Diketons wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt.



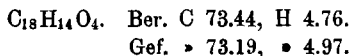
Durch vierstündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 2.00) lässt sich das eben beschriebene  $\beta$ -Diketon in das 1-Oxy-3-methyl-flavon überführen. Wir haben die erhaltene Reactionsmasse in Natriumbisulfidlösung eingetragen und den abgeschiedenen, voluminösen, gelben Niederschlag zwei Mal aus Alkohol umkrystallisirt.

Das 1-Oxy-3-methyl-flavon bildet feine, seidenglänzende, gelbe Nadeln, welche bei 143° schmelzen.

Es liefert ein schwer lösliches, gelbes Natriumsalz, wird von concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe aufgenommen und färbt gebeizte Streifen nicht an.



Das 1-Acetoxy-3-methyl-flavon,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2(\text{CH}_3)(\text{O.CO.CH}_3)$ , krystallisirt aus sehr verdünntem Alkohol in langen, weissen Nadeln, die bei 132° schmelzen.



Bern, Universitätslaboratorium.