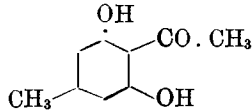


187. J. Tambor: Synthesen in der Flavongruppe.

(Eingegangen am 19. Februar 1908.)

Gemeinsam mit S. Ludwinowsky¹⁾ habe ich gezeigt, daß dem Orcacetophenon von Rasinski die folgende Formel zukommt:



Der Beweis hierfür wurde dadurch geliefert, daß wir den Orcacetophenondimethyläther mit Benzoesäureäthylester zu dem 4-Methyl-2,6-dimethoxy-benzoylacetophenon paarten und dieses β -Diketon nach der Methode von Kostanecki²⁾ in das 1-Oxy-3-methyl-flavon überführten.

Es ist nachträglich geglückt, den Orcacetophenon-dimethyläther in prachtvollen Krystallen zu gewinnen, welche Hr. Dr. A. Fock zu messen die Güte hatte.

Rhombisch: $a : b : c = 0.7522 : 1 : 0.3932$.

Beobachtete Formen: $c = \{001\}$, $m = \{110\}$, $r = \{101\}$ und $a = \{100\}$,

Die farblosen, etwas trüben Krystalle sind meist tafelförmig nach $c\{001\}$, zum Teil auch kurz prismatisch nach der Vertikalachse und bis zu $1\frac{1}{2}$ cm lang und $\frac{1}{2}$ cm dick. Von den angegebenen Formen erscheint $r\{101\}$ vielfach nur untergeordnet, und $a\{100\}$ wurde überhaupt nur an 2 Individuen beobachtet. Anzeichen für Hemiedrie bzw. Hemimorphie konnten nicht gefunden werden.

Beobachtet:	Berechnet:
$m : m = (110) : (110) = 63^\circ 54'$	—
$c : r = (001) : (101) = 27^\circ 36'$	—
$m : r = (110) : (101) = 66^\circ 47'$	$66^\circ 51'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet. Ebene der optischen Achsen = $\{010\}$. Erste Mittellinie = Achse c .

2 E sehr groß, die Achsen erscheinen im Polarisationsinstrumente ganz am Rande des Gesichtsfeldes. Dispersion der Achsen gering und bei der Trübung nicht mit Sicherheit zu bestimmen.

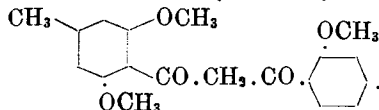
Mit dem jetzt leicht zugänglichen Orcacetophenondimethyläther wurden die drei isomeren Oxybenzoesäuren und die Veratrum-säure gepaart, und aus den so entstandenen β -Diketonen die entsprechenden Flavonderivate dargestellt. Die Ergebnisse dieser Versuche seien in Kürze im Folgenden mitgeteilt.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 4038 [1906]. ²⁾ Diese Berichte **82**, 2448 [1889].

Synthese des 1.2'-Dioxy-3-methyl-flavon.

(Bearbeitet von Hrn. B. Aronstamm.)

4-Methyl-2.6.2'-trimethoxy-benzoylacetophenon.



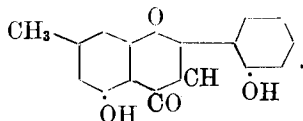
2 g (1 Mol.) Orcacetophenondimethyläther werden unter Erwärmen in 5.13 g (3 Mol.) Methylsalicylsäuremethylester gelöst und mit 0.47 g (2 Atome) granuliertem, metallischem Natrium versetzt. Man erhitzt alsdann das Ganze sehr vorsichtig ungefähr 1 Stunde auf 130°. Nach dem Erkalten zersetzt man das Natriumsalz des β -Diketons mit essigsaurem, eiskaltem Wasser und schüttelt den Kolbeninhalt mit Äther aus. Der ätherischen Lösung wird mit 3-prozentiger Natronlauge das β -Diketon entzogen und durch Kohlensäure wieder in Freiheit gesetzt.

Das 4-Methyl-2.6.2'-trimethoxy-benzoylacetophenon krystallisiert aus Alkohol in schwach rosa gefärbten Nadeln, die bei 118° schmelzen. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blutrot gefärbt.

C₁₉H₂₀O₅. Ber. C 69.51, H 6.09.

Gef. » 69.47, » 6.31.

1.2'-Dioxy-3-methyl-flavon,



Durch mehrstündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure (spez. Gewicht 2.00) läßt sich das eben beschriebene β -Diketon in das 1.2'-Dioxy-3-methyl-flavon überführen. Die erhaltene Reaktionsmasse wurde in Natriumbisulfidlösung eingetragen und der abgeschiedene Niederschlag öfters aus Alkohol krystallisiert, in dem er schwer löslich ist.

Das 1-2'-Dioxy-3-methyl-flavon bildet grünlich-gelbe Nadeln, welche bei 300—301° schmelzen. Es löst sich in alkoholischer Natronlauge und in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe. Gebeizte Streifen färbt es nicht an.

C₁₆H₁₂O₄. Ber. C 71.64, H 4.47.

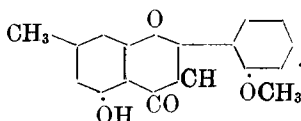
Gef. » 71.85, » 4.70.

Das 1.2'-Diacetoxy-3-methyl-flavon, C₁₅H₇O₂(CH₃)(O.CO.CH₃)₂, krystallisiert aus Alkohol in weißen Prismen, die bei 108° schmelzen.

C₂₀H₁₆O₆. Ber. C 68.18, H 4.54.

Gef. » 68.35, » 4.80.

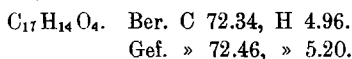
1-Oxy-2'-methoxy-3-methyl-flavon,



Bekanntlich ist in den Oxyflavonen das in der Stellung 1 befindliche Hydroxyl mit Methyljodid und Alkali sehr schwer methylierbar. Es war somit zu erwarten, daß bei der Methylierung des 1,2'-Dioxy-3-methyl-flavons nicht der Dimethyläther, sondern der Monomethyläther entstehen wird, was der Versuch dann auch ergab.

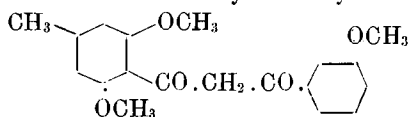
Eine Lösung von 2 g (1 Mol.) 1,2'-Dioxy-3-methyl-flavon in Methylalkohol wird mit 1.25 g (3 Mol.) fein gepulvertem Ätzkali versetzt und gelinde erwärmt. Zu dieser Lösung gibt man 3.18 g (3 Mol.) Methyljodid hinzu und erhitzt das Gemisch während 12 Stunden auf dem Wasserbade. Nach dieser Zeit ist die alkalische Reaktion fast ganz verschwunden; man verdunstet den größten Teil des Alkohols und versetzt den Rückstand mit verdünnter Natronlauge. Das ausgeschiedene Natriumsalz des 1-Oxy-2'-methoxy-3-methyl-flavons wird abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure zersetzt und das freie Flavonderivat aus Alkohol umkrystallisiert.

Es bildet feine, gelbe Nadelchen, welche bei 156° schmelzen und ein schwer lösliches, gelbes Natriumsalz liefern.



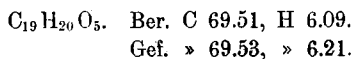
Synthese des 1,3'-Dioxy-3-methyl-flavons.
(Bearbeitet von Hrn. St. Baranowski.)

4-Methyl-2,6,3'-trimethoxy-benzoylacetophenon,



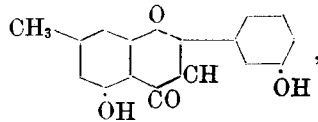
Nach genau derselben Vorschrift, die für die Darstellung des 4-Methyl-2,6,2'-trimethoxy-benzoylacetophenons gedient hat, läßt sich auch das 4-Methyl-2,6,3'-trimethoxy-benzoylacetophenon durch Paarung des Orcacetophenondimethyläthers mit *m*-Methoxy-Benzoesäuremethyl-ester gewinnen.

Nach dreimaliger Krystallisation aus Alkohol erhält man das 4-Methyl-2,6,3'-trimethoxy-benzoylacetophenon in hellbraunen Prismen, die bei 98° schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid blutrot gefärbt wird.



Das

1.3'-Dioxy-3-methyl-flavon,



entsteht durch 4-stündiges Kochen des eben beschriebenen β -Diketons mit starker Jodwasserstoffsäure (spez. Gewicht 2.00).

Aus einer verdünnten alkoholischen Lösung, die wiederholt mit Tierkohle behandelt wurde, krystallisierte das 1.3'-Dioxy-3-methyl-flavon in fast farblosen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 227° schmolzen. Es löste sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rein gelber Farbe und färbte gebeizte Streifen nicht an.

$C_{16}H_{12}O_4$. Ber. C 71.64, H 4.47.

Gef. » 71.61, » 4.45.

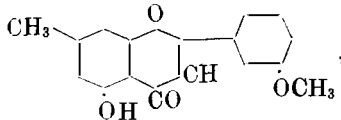
Seine durch kurzes Kochen mit Acetanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellte Diacetylverbindung, $C_{18}H_{14}O_2(CH_3)(O.CO.CH_3)_2$, bildet aus verdünntem Alkohol kleine, gelbe, rhombische Prismen vom Schmp. 137°.

$C_{20}H_{16}O_6$. Ber. C 68.18, H 4.54.

Gef. » 68.34, » 4.77.

Das

1-Oxy-3'-methoxy-3-methyl-flavon,



wurde genau so dargestellt, wie das vorher beschriebene 1-Oxy-2'-methoxy-3-methyl-flavon. Es krystallisiert aus Alkohol in kleinen, gelben Nadeln vom Schmp. 146°, liefert ein schwer lösliches, gelbes Natriumsalz und wird von konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe aufgenommen.

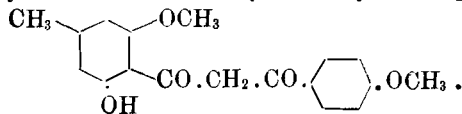
$C_{17}H_{14}O_4$. Ber. C 72.34, H 4.96.

Gef. » 72.31, » 5.28.

Synthese des 1.4'-Dioxy-3-methyl-flavons.

(Bearbeitet von Hrn. St. Cukier.)

4-Methyl-2.6.4'-trimethoxy-benzoylacetophenon,

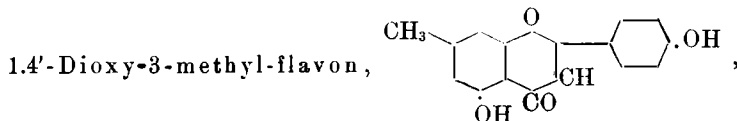


Diese durch Paarung des Orcacetophenondimethyläthers mit Anisäuremethylester erhaltene Verbindung krystallisiert aus Alkohol in

farblosen Nadelchen, welche bei 97—98° schmelzen. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blutrot gefärbt.

$C_{19}H_{20}O_5$. Ber. C 69.51, H 6.09.
Gef. » 69.44, » 6.30.

Das



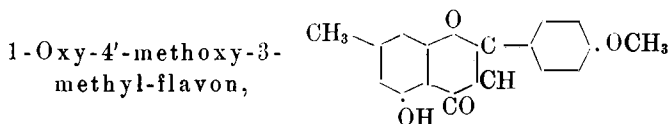
krystallisiert aus Alkohol in schwach gelben, verfilzten Nadeln vom Schmp. 295°. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe und färbt gebeizte Streifen nicht an.

$C_{18}H_{12}O_4$. Ber. C 71.64, H 4.47.
Gef. » 71.57, » 4.70.

Das 1.4'-Diacetoxy-3-methyl-flavon, $C_{15}H_7O_2(CH_3)(O.CO.CH_3)_2$, krystallisiert aus Alkohol in weißen, verfilzten Nadeln, die bei 148—149° schmelzen.

$C_{20}H_{16}O_6$. Ber. C 68.18, H 4.54.
Gef. » 67.88, » 4.65.

Das durch Methylierung der 1.4'-Dioxy-3-methyl-flavons mit Methyljodid und Alkali erhaltene



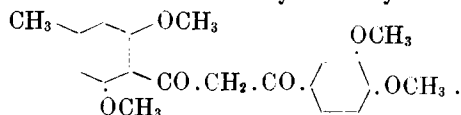
krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 274°. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe und liefert beim Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge ein gelbes, unlösliches Natriumsalz.

$C_{17}H_{14}O_4$. Ber. C 72.35, H 4.96.
Gef. » 72.13, » 5.19.

Synthese des 1.3'.4'-Trioxy-3-methyl-flavons.

(Bearbeitet von Hrn. W. Tomi.)

4-Methyl-2.6.3'.4'-tetramethoxy-benzoylacetophenon,

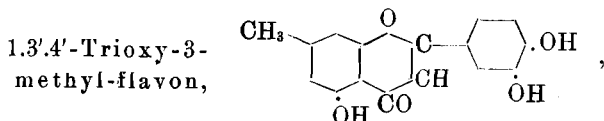


Dieses β -Diketon entsteht durch $\frac{1}{2}$ -ständiges Erhitzen auf 130—140° von 2 g Orcacetophenondimethyläther mit 4 g Veratrumsäure-

methylester bei Gegenwart von 0.5 g granuliertem, metallischem Natrium. Die Isolierung des entstandenen β -Diketons geschieht in der vorher geschilderten Weise. Dasselbe krystallisiert aus Alkohol in weißen Nadelchen, die bei 112° schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid blutrot gefärbt wird.

$C_{20}H_{22}O_6$. Ber. C 67.03, H 6.14.
Gef. » 67.31, » 6.30.

Das



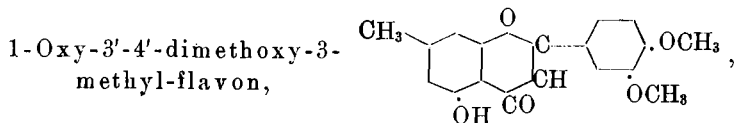
bildet aus verdünntem Alkohol hellgelbe, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 270°. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit hellgelber, in Natronlauge mit intensiv gelber Farbe auf und färbt Tonerdebeize grünlich-gelb an.

$C_{16}H_{12}O_5$. Ber. C 67.60, H 4.23.
Gef. » 76.54, » 4.45.

Das 1.3'.4'-Triacetoxy-3-methyl-flavon, $C_{15}H_6O_2(CH_3)(O.CO.CH_3)_3$, krystallisiert aus Alkohol in feinen, weißen Nadelchen vom Schmp. 169°.

$C_{22}H_{18}O_8$. Ber. C 64.39, H 4.39.
Gef. » 64.52, » 4.62.

Das



bildet sich beim Kochen der alkoholischen Lösung des 1.3'.4'-Trioxy-3-methyl-flavons mit Methyljodid und Alkali. Es krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadelchen vom Schmp. 147° und liefert ein unlösliches, gelbes Natriumsalz. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe aufgenommen.

$C_{18}H_{16}O_5$. Ber. C 69.23, H 5.12.
Gef. » 69.49, » 5.36.

Bern, Universitätslaboratorium.