

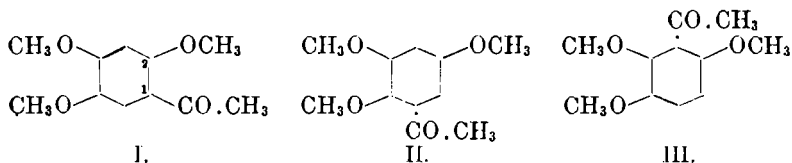
d-Leucyl-*l*-tryptophan wurde nun in 0.6-prozentiger Konzentration angewandt, ohne daß auch nur der geringste Unterschied in der Drehung innerhalb 24 Stunden festgestellt werden konnte. Daß jedoch trotzdem eine Spaltung eingetreten war, bewies die auch hier im Verhältnis zur Kontrollprobe bedeutend verstärkte Bromreaktion.

Es geht daraus hervor, daß die Spaltung des *d*-Leucyl-*l*-tryptophans keine sehr ausgiebige ist, aber durch die stark positive Bromreaktion steht die Spaltung doch unzweifelhaft fest. Auch steht der Anwendung der optischen Methode auf *d*-Leucyl-*l*-tryptophan nicht nur seine Schwerlöslichkeit in Wasser hindernd im Wege, sondern auch der Umstand, daß das Tryptophan die gleiche Drehungsrichtung besitzt, wie das Ausgangsmaterial, während *d*-Leucin kaum dreht.

309. J. Reigrodski und J. Tambor: Synthese des 2.3-Dioxy-flavons.

(Eingegangen am 16. Juni 1910.)

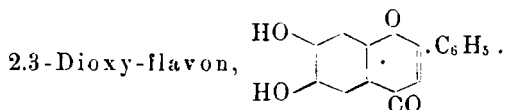
Läßt man auf den Oxyhydrochinon-trimethyläther Acetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken, so entsteht, wie wir gefunden haben, ein Monoketon, ein Oxy-chinacetophenon-trimethyläther, für den theoretisch drei Strukturformeln in Betracht zu ziehen sind:



Zwischen diesen 3 Formeln läßt sich die Entscheidung zugunsten der Formel I aus folgendem Grunde treffen:

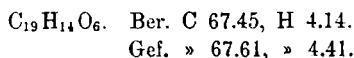
Bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Phenole oder deren Alkyläther tritt der Säurerest stets in die *p*-Stellung zur Hydroxylgruppe oder zum Oxalkylreste. Eine Ausnahme bildet, soweit uns bekannt ist, nur der Orcindimethyläther, der, mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid behandelt, zwei stellungsisomere Monoketone¹⁾ liefert.

¹⁾ Diese Berichte 39, 4040 [1906]; 41, 793 [1908].



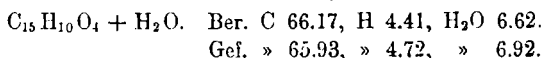
Durch 4-stündiges Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure läßt sich das 2.4.5-Trimethoxy-benzoylacetophenon in das 2.3-Dioxyflavon überführen. Wir haben die erhaltene Reaktionsmasse in Natriumbisulfidlösung eingetragen und den abgeschiedenen, voluminösen, ziegelroten Niederschlag behufs Reinigung acetyliert.

Das 2.3-Bisacetoxy-flavon krystallisiert aus Alkohol in farblosen, dünnen Nadelchen, die bei 195° schmelzen.



Durch kurzes Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure wird die Acetylverbindung verseift.

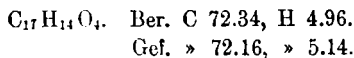
Das 2.3-Dioxy-flavon krystallisiert aus verdünntem Alkohol in fast farblosen, mikroskopisch kleinen Prismen, die bei 135° unter Zersetzung schmelzen und 1 Mol. Krystallwasser enthalten.



Das 2.3-Dioxy-flavon färbt gebeizte Streifen fast gar nicht an; es wird von konzentrierter Schwefelsäure mit schwach grüner Farbe aufgenommen, und die Lösung fluoresciert schwach grün.

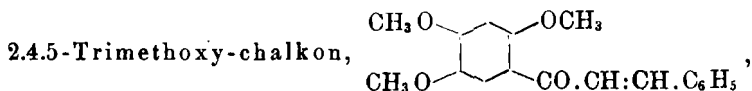
Das 2.3-Dimethoxy-flavon bildet sich leicht beim Kochen der methylalkoholischen Lösung des 2.3-Dioxyflavons mit 4 Mol. Methyljodid und 4 Mol. Ätzkali. Die glatte Bildung des Dimethyläthers zeigt, daß sich in der Stellung 1 keine Hydroxylgruppe befindet, denn bekanntlich ist in den Oxyflavonen das in der Stellung 1 befindliche Hydroxyl mit Methyljodid und Alkali schwer methylierbar. Davon, daß hier ein Dimethyläther vorliegt, haben wir uns durch einen besonderen Versuch überzeugt; die methylierte Verbindung läßt sich nicht acetylieren.

Das 2.3-Dimethoxy-flavon krystallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen, farblosen Nadelchen vom Schmp. 189°; seine verdünnte alkoholische Lösung fluoresciert bläulich.



Das 2.4.5-Trimethoxy-acetophenon paart sich mit Aldehyden leicht zu Chalkonderivaten¹⁾. So haben wir z. B. durch Kondensation dieses Ketons mit Benzaldehyd das

¹⁾ Diese Berichte **37**, 792 [1904].



dargestellt. Es kristallisiert aus Alkohol in kanariengelben Nadeln, die bei 113—114° schmelzen. Das Chalkonderivat löst sich in konzentrierter Schwefelsäure orange.

$C_{18}H_{18}O_4$. Ber. C 72.48, H 6.04.

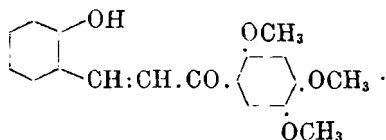
Gef. » 72.50, » 6.28.

Das 2.4.5-Trimethoxy-chalkon-dibromid kristallisiert aus Alkohol in schwach gelben, prismatischen Täfelchen, die unter Zersetzung bei 148° schmelzen.

$C_{18}H_{18}Br_2O_4$. Ber. Br 35.08. Gef. Br 35.20.

Ein größeres Interesse beansprucht das 2-Oxy-2'.4'.5'-trimethoxy-chalkon, weil es sich nach der Methode von Kostanecki und Tambor in ein Derivat des 1-Benzoyl-cumarons¹⁾ überführen läßt.

2-Oxy-2'.4'.5'-trimethoxy-benzalacetophenon,



3 g (1 Mol.) Salicylaldehyd und 1.75 g (1 Mol.) 2.4.5-Trimethoxy-acetophenon werden in 30 g Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 3 g Natriumhydrat in wenig Wasser versetzt. Die tief rotbraune Lösung läßt man 2 Tage in gelinder Wärme stehen, und es beginnt die partielle Ausscheidung des Natriumsalzes des 2-Oxy-2'.4'.5'-trimethoxy-benzalacetophenons. Man gießt das Ganze in viel mit Salzsäure angesäuertes Wasser, und es fällt ein Öl aus, das in der Kälte erstarrt. Die abfiltrierten und auf Ton abgepreßten Krusten werden in verdünnter Natronlauge aufgenommen und die Lösung des Natriumsalzes filtriert. Das wiederum durch Salzsäure in Freiheit gesetzte Chalkonderivat wird sorgfältigst mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert.

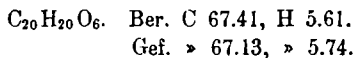
Man erhält die Verbindung in kleinen, grünen Nadelchen, die bei 159—160° unter Zersetzung schmelzen. Die Krystalle färben sich beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure orangerot, die Lösung ist orange.

$C_{18}H_{18}O_5$. Ber. C 68.80, H 5.70.

Gef. » 68.43, » 5.70.

¹⁾ Diese Berichte 29, 237 [1896].

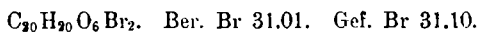
Die durch kurzes Kochen mit Acetanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellte Acetylverbindung krystallisiert aus verdünntem Alkohol in goldglänzenden Nadelchen vom Schmp. 121°.



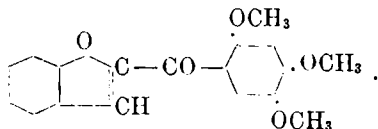
Bromiert man die in Chloroform gelöste Acetylverbindung mit 2 Atomen Brom, so entsteht ohne Schwierigkeit das

2-Acetoxy-2'.4'.5'-trimethoxy-chalkon-dibromid,

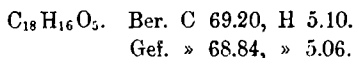
welches aus Alkohol umkrystallisiert, in Form weißer Nadelchen erhalten wird. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 132° und färben sich am Lichte rasch rosa.



2'.4'.5'-Trimethoxy-1-benzoyl-cumaron



Löst man das 2-Acetoxy-2'.4'.5'-trimethoxy-chalkon-dibromid in Alkohol und setzt zu der heißen Lösung starke Kalilauge hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit sogleich rotgelb, und auf Wasserzusatz setzt sich ein gelber Niederschlag ab. Er wird nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen auf Ton aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält prismatische Nadeln vom Schmp. 125°. Von konzentrierter Schwefelsäure werden dieselben orange gefärbt; die schwefelsaure Lösung ist ebenfalls orange.



Bern, Universitätslaboratorium.