

chen, die bei 170° schmelzen und 1 Mol. Krystallwasser enthalten: die alkoholische Lösung wird durch Ferrichlorid blutrot gefärbt.

0.2019 g lufttrockne Sbst.: 0.3883 g CO₂, 0.0933 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₅ + H₂O. Ber. C 52.63, H 5.25.

Gef. » 52.45, » 5.17.

0.3844 g Sbst. verloren, bis zur Gewichtskonstanz über Schwefelsäure getrocknet, 0.0304 g H₂O.

Ber. H₂O 7.90. Gef. H₂O 7.91.

0.1811 g Sbst.: 0.3800 g CO₂, 0.0820 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₅. Ber. C 57.14, H 4.80.

Gef. » 57.22, » 5.06.

Als wir unter den geschilderten Bedingungen auf Salicylsäure Acetylchlorid einwirken ließen, erhielten wir nicht die Acetosalicylsäure¹⁾, sondern einen neuen, schön krystallisierenden Körper, dessen Untersuchung noch aussteht.

Diesen Körper, sowie die Einwirkung anderer Säurechloride auf Phloroglucin und aromatische Oxysäuren werden wir näher studieren.

Bern, Universitätslaboratorium.

156. A. Pistermann und J. Tambor: *Synthese des o-Oxy-flavons?* (2-Oxy-flavons).

(Eingegangen am 15. April 1912.)

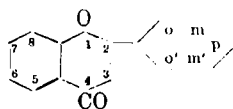
Vom Flavon leiten sich 8 Monoxyderivate ab, und 6 von diesen wurden von Kostanecki und seinen Schülern dargestellt; es sind dies die folgenden:

3-Oxyflavon (Flavonol); Kostanecki und Szabranski, B. 37, 2880 [1904].

5-Oxy-7-methyl-flavon (1-Oxy-3-methyl-flavon); Ludwinowsky und Tambor, B. 39, 4037 [1906].

¹⁾ B. 30, 1776 [1897].

²⁾ In dieser Arbeit werden die Derivate des Pheno-γ-pyrans nach dem seit einigen Jahren in den »Berichte«-Registern (vgl. B. 43, 3765 [1910]) benutzten Schema beziffert:



Zur leichteren Orientierung ist in Klammern die alte von Kostanecki gebrauchte Bezifferung beigelegt.

6-Oxyflavon (2-Oxyflavon); Kostanecki, Levi und Tambor, B. 32, 326 [1899].

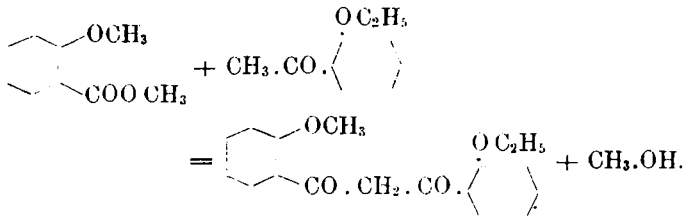
7-Oxyflavon (3-Oxyflavon); Emilewicz und Kostanecki, B. 31, 696 [1898].

m-Oxyflavon (3'-Oxyflavon); Kostanecki und Tambor, B. 31, 1691 [1901].

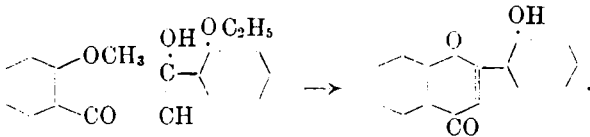
p-Oxyflavon (4'-Oxyflavon); Großmann und Kostanecki, B. 33, 2515 [1900].

Wir ergänzen diese Liste, indem wir heute über den Aufbau des *o*-Oxy-flavons (2'-Oxy-flavon) berichten. Die Vorarbeiten für die Synthese des 8-Oxy-flavons (4-Oxy-flavon) sind bereits im Gange, es muß zuerst ein Baustein, das *o*-Aceto-brenzcatechin, zugänglich gemacht werden.

Für den Aufbau des *o*-Oxy-flavons benutzten wir das *o*-Äthoxy-acetophenon und den Methyl-salicylsäure-methylester. Wir haben die Komponenten zu einem β -Diketon gepaart:



Das erhaltene 2-Methoxy-2'-äthoxy-benzoyl-acetophenon ging beim Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure unter Ringschließung und vollständiger Entalkylierung in das *o*-Oxy-flavon über:



2-Methoxy-2'-äthoxy-benzoyl-acetophenon.

2 g *o*-Äthoxy-acetophenon (1 Mol.), 8 g (4 Mol.) Methylsalicylsäure-methylester und 0.6 g (2 Atome) granuliertes Natrium werden in einem Kölbchen mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr im Ölbad vorsichtig etwa 1 Stunde auf 130° erhitzt. Die entstandene dicke, braune Masse haben wir zur Isolierung des β -Diketons nach der von Kostanecki und Tambor für die Gewinnung des *o*-Äthoxy-benzoyl-acetophenons¹⁾ gegebenen Vorschrift verarbeitet. Weil das ölige β -Diketon nicht kristallisiert erhalten werden konnte, so haben wir direkt das

¹⁾ B. 33, 333 [1900].

rohe 2-Methoxy-2'-äthoxy-benzoyl-acetophenon 4 Stunden mit Jodwasserstoffsäure-(1.9) gekocht und das

o-Oxy-flavon

erhalten. Dasselbe ist in Alkohol schwer löslich und krystallisiert daraus in hellgelben, glänzenden Nadeln vom Schmp. 238.5°. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schwach gelber, in verdünnter Natronlauge mit intensiv gelber Farbe auf.

0.1545 g Subst.: 0.4296 g CO₂, 0.0586 g H₂O;
 C₁₅H₁₀O₃. Ber. C 75.60, H 4.20.
 Gef. » 75.83, » 4.24.

o-Acetoxy-flavon. Aus sehr verdünntem Alkohol hellgelbe Nadelchen. Schmp. 90°.

0.1260 g Subst.: 0.3353 g CO₂, 0.0507 g H₂O.
 C₁₇H₁₂O₄. Ber. C 72.90, H 4.30.
 Gef. » 72.58, » 4.50.

Durch Erhitzen des *o*-Oxyflavons mit Methyljodid und methylalkoholischem Kali entsteht das

o-Methoxy-flavon, das aus Alkohol in farblosen Nadelchen vom Schmp. 105° erhalten wird. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

0.1410 g Subst.: 0.3918 g CO₂, 0.0606 g H₂O.
 C₁₆H₁₂O₃. Ber. C 76.20, H 4.70.
 Gef. » 75.79, » 4.80.

Das heute leicht zugängliche *o*-Äthoxy-acetophenon haben wir ferner mit Essigester und Propionsäureäthylester gepaart, um die entsprechenden Chromoderivate zu erhalten. Das

2-Äthoxy-acetyl-acetophenon

wurde in der von Kostanecki und Tambor bei der Darstellung des *o*-Äthoxy-benzoyl-acetophenons¹⁾ angegebenen Weise gewonnen.

Das rohe β -Diketon ist ein Öl, das aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadelchen vom Schmp. 56—57° krystallisiert. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv rotbraun gefärbt.

0.1642 g Subst.: 0.4217 g CO₂, 0.1035 g H₂O.
 C₁₂H₁₄O₃. Ber. C 69.90, H 6.79.
 Gef. » 70.04, » 7.00.

Durch kurzes Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D. 1.96) wird das 2-Äthoxy-acetylacetophenon in das von Bloch und Kostanecki²⁾ beschriebene 2-Methyl-chromon (β -Methyl-chromon) übergeführt. Weiße Nadeln vom Schmp. 73°.

¹⁾ B. 33, 333 [1900]. ²⁾ B. 33, 1999 [1900].

0.1138 g Subst.: 0.3130 g CO₂, 0.0520 g H₂O.
 C₁₀H₈O₂. Ber. C 75.00, H 5.00.
 Gef. » 75.02, » 5.11.

o-Äthoxy-propionyl-acetophenon,
 C₆H₄(OC₂H₅).CO.CH₂.CO.C₂H₅.

Aus verdünntem Alkohol farblose Nadeln. Schmp. 46°. Durch Ferrichlorid wird die alkoholische Lösung tief rot gefärbt.

0.1554 g Subst.: 0.4038 g CO₂, 0.100 g H₂O.
 C₁₃H₁₆O₃. Ber. C 70.90, H 7.27.
 Gef. » 70.87, » 7.20.

Die Überführung des β -Diketons in das 2-Äthyl-chromon (β -Äthylchromon) gelang uns nicht, wir erhielten nicht krystallisierbare Produkte.

Bern, Universitätslaboratorium.

157. Hugo Voswinckel und Fritz de Weerth: Über Gallocarbonsäure.

(Eingegangen am 10. April 1912.)

Zu gewissen synthetischen Versuchen bedurften wir einer mehrfach hydroxylierten Orthophthalsäure. Wir wandten uns daher der von C. Sennhofer und C. Brunner¹⁾ aufgefundenen Gallocarbonsäure zu.

Die von diesen Forschern zur Darstellung der Säure angewandte Methode: Erhitzen von Pyrogallol oder Gallussäure mit Ammoniumcarbonat in wäßriger Lösung auf 130°, liefert aber nur äußerst geringe Ausbeuten. Eine weitere Darstellungsmethode, auf welche C. Brunner an anderem Orte²⁾ hinweist: Erhitzen von Gallussäure und Ammoniumcarbonat in Glycerin auf 170° unter Zuleiten von Kohlensäure, ergibt nach Feist³⁾ Ausbeuten bis zu 70%, die wir aber nicht erreichen konnten.

Zu einer Ausbeute von 95—98% der Theorie gelangt man nun, wie sich gezeigt hat, auf folgendem sehr einfachen Wege.

5 g krystallisierte Gallussäure (nicht entwässert) und 15 g Kaliumbicarbonat (oder auch Natriumbicarbonat), gepulvert

¹⁾ M. 1880, 468.

²⁾ A. 351, 324 [1907].

³⁾ Ar. 245, 618 [1907].