

geht dann das Nitranilin unter Bildung der Diazoverbindung vollkommen in Lösung. Zu der klaren, eventuell von wenig unangegriffenem Nitranilin abfiltrierten Flüssigkeit tropft man dann unter gutem Turbinieren eine Phenylarsinoxyd-Lösung, die wie folgt bereitet wird: 185 g Phenylarsinoxyd werden in 440 ccm 5-n. Natronlauge gelöst und mit 800 g techn. Natriumacetat, das in 5000 ccm Wasser gelöst ist, versetzt; zu dieser Lösung gibt man noch 5 kg Eis zu und tropft dann die stark abgekühlte Flüssigkeit innerhalb $\frac{3}{4}$ Stdn. in die *o*-Nitro-diazobenzolchlorid-Lösung ein. Jeder Tropfen der Phenylarsinoxyd-Lösung ruft eine vorübergehende Trübung und Rotfärbung sowie heftige Stickstoff-Entwicklung hervor. Nachdem ca. die Hälfte des Phenylarsinoxyds zugesetzt ist, beginnt die Ausscheidung der *o*-Nitro-diphenylarsinsäure. Nach beendetem Zusatz des Phenylarsinoxyds tropft man unter eventuellem Zufügen von Eis soviel 5-n. NaOH zu, daß die entstehende, fast klare Lösung auf Lackmus neutral reagiert (ca. 920 ccm). Schließlich kocht man über freier Flamme unter Zusatz von etwas Tierkohle, filtriert die schwach gelbe Flüssigkeit und säuert mit konz. Salzsäure vorsichtig an. Die Säure fällt dann als schweres Krystallmehl aus. Ausbeute 265.5 g.

Athen, 2. Juli 1924.

302. Adalbert Löwenbein: Die Umwandlung des *o*-Oxy-chalkons in Flavanon. Dehydrirung des Flavanons zum Flavon mit Phosphor-pentachlorid: eine Synthese, des Flavons. (Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 19. Juli 1924.)

I. Das Flavanon ist von Kostanecki und Szabranski¹⁾ durch Ringschluß des Benzal-*o*-oxy-acetophenons synthetisiert worden. Dieser Ringschluß wurde durch andauerndes Kochen mit viel alkohol. Salzsäure bewirkt, wobei die Isomerisierung des *o*-Oxy-chalkons nur zum geringen Teil (10—15%) erfolgte; die Isolierung des Ring-Ketons war infolge der sehr ähnlichen Löslichkeiten der beiden Verbindungen sehr schwierig. Vor kurzem teilte Freudenberg²⁾ eine Vorschrift zur Darstellung des Flavanons in größerem Maßstabe mit, die aber, da mit der oben genannten auf gleicher Grundlage beruhend, mit denselben Übelständen belastet ist. Es gelang mir, die Darstellung des Flavanons (I) wesentlich zu vereinfachen. Eine leichte und vollständig verlaufende Umwandlung des Oxy-chalkons in Flavanon kann in einem Ansätze erreicht werden, wenn eine konz. alkohol. Lösung des Oxy-chalkons mit viel 1—2-proz. wäßriger Natronlauge verdünnt wird.

50 g Benzal-*o*-oxy-acetophenon wurden unter Erwärmen in 150 ccm Alkohol gelöst und die noch warme Lösung mit 750 ccm 1.5-proz. wäßriger Natronlauge verdünnt. Die rötlich gefärbte Lösung trübt sich dabei, und es erfolgt eine zunächst ölige, aber bald krystallin erstarrende Ausscheidung des Flavanons. Nach 12-stdg. Stehen wurde der Niederschlag abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so ein farbloses und reines Produkt vom Schmp. 76°, das mit einem Vergleichspräparat als identisch befunden wurde. Ausbeute 40 g (80% d. Th.).

Da das zur Bildung des Benzal-*o*-oxy-acetophenons erforderliche *o*-Oxy-acetophenon nach der vortrefflichen Methode von Fries und Pfaffendorf³⁾ aus Phenylacetat leicht und in beliebiger Menge erhältlich ist, gestattet das hier mitgeteilte Verfahren eine wohlfeile und glatte Gewinnung des Flavanons. Homologe und Substitutions-

¹⁾ B. 37, 2634 [1904]. ²⁾ Freudenberg u. Orthner, B. 55, 1748 [1922].

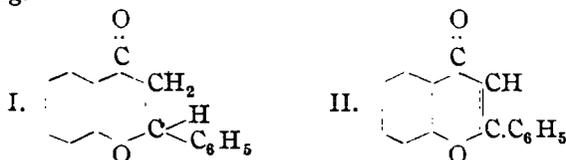
³⁾ B. 43, 215 Anm. [1910].

produkte des Flavanons können in gleicher Weise leicht dargestellt werden⁴⁾, worüber demnächst berichtet wird.

II. Wie oben mitgeteilt wurde, wird das *o*-Oxy-chalkon durch Berührung mit verd. Natronlauge leicht in Flavanon umgewandelt. Anschließend ist es mir gelungen, die Dehydrierung des Flavanons zum Flavon (II) in einer überaus glatt verlaufenden Reaktion durchzuführen. Diese erfolgt durch kurzes Kochen einer benzolischen Lösung des Flavanons mit Phosphorpentachlorid.

11.2 g ($\frac{1}{20}$ Mol.) Flavanon wurden in 50 ccm Benzol gelöst und nach Zusatz von 31.5 g ($\frac{3}{20}$ Mol.) Phosphorpentachlorid auf schwach siedendem Wasserbade erwärmt. Die Lösung färbt sich gelb, es entweicht Chlorwasserstoff, und alsbald beginnt eine Ausscheidung eines gelben, unlöslichen, kristallinen Niederschlags. Nach 10 Min. ist die Reaktion beendet. Der gelbe Krystallbrei wird nach dem Erkalten scharf abgesaugt, in 30 ccm Alkohol eingetragen, wobei unter lebhafter Wärmetönung Zersetzung erfolgt. Die erkaltete Lösung wird mit viel Wasser verdünnt und das ausgeschiedene Flavon nach einigem Stehen abgesaugt. Zur weiteren Reinigung wurde es aus verd. Alkohol umkristallisiert. Schmp. 97°. Mit einem Vergleichspräparat⁵⁾ gemischt, schmilzt es ohne Depression. Ausbeute 9 g (80% d. Th.).

Die bei der Reaktion⁶⁾ ausgeschiedene gelbe, kristalline Verbindung stellt ein Phosphorpentachlorid-Doppelsalz des Flavons dar. Die Substanz schmilzt bei 200° und zersetzt sich an der feuchten Luft unter Verlust von Salzsäure; mit Wasser bildet sich Flavon. Die gleiche Verbindung entsteht auch aus Phosphorpentachlorid und Flavon in Benzol-Lösung.



Im Zusammenhang mit der vorher mitgeteilten Darstellung des Flavanons ergibt sich hiermit eine neue Synthese des Flavons, die in Anbetracht der einfachen Arbeitsweise, wohlfeilen Ausgangsmaterialien und guten Ausbeute eine leichte Zugänglichkeit des Flavons und seiner Derivate ermöglicht.

Die Untersuchung der dehydrierenden Wirkung des Phosphorpentachlorids auf Flavanone und auf andere ähnlich gebaute Verbindungen wird fortgesetzt.

⁴⁾ Besonders leicht erfolgt die Umwandlung der Benzalverbindung des Aceto-*p*-kresols in das 6-Methyl-flavanon durch verd. Natronlauge. Die von Auwers, A. 421, 93 [1920], festgestellte mehr oder weniger reichliche Bildung des 6-Methyl-flavanons bei der Kondensation von Aceto-*p*-kresol mit Benzaldehyd findet ihre Ursache in dem Verdünnungsverhältnis des alkoholisch-alkalischen Kondensates mit Wasser vor dem Ansäuern. Wird das Kondensationsprodukt nicht mit Wasser verdünnt, sondern in Salzsäure eingetragen, so wird nur die offene Benzalverbindung erhalten, die nachher mit Alkali leicht in das Flavanon umgewandelt werden kann.

⁵⁾ Dieses wurde im diesseitigen Laboratorium nach der Synthese von Simonis dargestellt und mir von Hrn. Prof. Simonis freundlichst zur Verfügung gestellt.

⁶⁾ Für den Verlauf der Reaktion liegen Anhaltspunkte vor, die in anderem Zusammenhang später mitgeteilt werden.