

nach der früher<sup>1)</sup> für derartige Chloroplatinate angegebenen Weise in Phenol gelöst, mit Alkohol-Aether gefällt und systematisch mit Aether gewaschen.

Gelblich-graues Pulver, unlöslich in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Phenol. Schmp. 238—239° unter Zersetzung; von 220° ab fast schwarz gefärbt.

$C_{28}H_{26}N_8PtCl_6$ . Ber. N 12.70. Gef. N 12.52, 12.38.

Die starke Depression, die der Formylwasserstoff und die *o*-Nitrogruppe hervorrufen, steht in Uebereinstimmung mit den neuesten Beobachtungen von M. Scholtz<sup>2)</sup> über Verhinderung der Ringschliessung durch Orthosubstituenten.

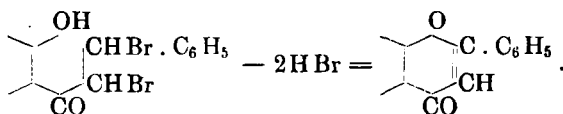
Die Untersuchung wird noch auf die Gruppen  $NO_2$ ,  $CO.COOH$  und  $COOCH_3$  als Substituenten am Formylkohlenstoff, ausgedehnt.

## 287. W. Feuerstein und St. v. Kostanecki:

### Synthese des Flavons.

(Eingegangen am 28. Juni.)

Vor Kurzem theilten Emilewicz und der Eine von uns mit, dass aus den Dibromiden der im Ketonreste orthohydroxylirten ungesättigten Ketone durch Behandlung ihrer Acetylverbindungen mit alkoholischem Kali Flavone erhalten werden können.



Auf diesem Wege ist die Synthese des 3-Oxyflavons<sup>3)</sup>, des  $\alpha$ -Naphtoflavons, sowie des 3'.4'-Dioxy- $\alpha$ -naphtoflavonmethylenäthers<sup>4)</sup> ausgeführt worden. Wir haben es nun unternommen, auch das Flavon selbst, das als die Muttersubstanz von gelben Pflanzenfarbstoffen ein besonderes Interesse verdient, aus dem von uns neuerdings beschriebenen 2'-Oxybenzalacetophenon<sup>5)</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{CO} \end{array} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , — durch das 2'-Acetoxybenzalacetophenondibromid — darzustellen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2997.      <sup>2)</sup> loc. cit. 31, 414 u. 627.

<sup>3)</sup> Emilewicz und Kostanecki, diese Berichte 31, 696.

<sup>4)</sup> Kostanecki, diese Berichte 31, 705.

<sup>5)</sup> Feuerstein und Kostanecki, diese Berichte 31, 710.

2'-Acetoxybenzalacetophenon,  
 $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Das 2'-Oxybenzalacetophenon lässt sich durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat acetylire. Das entstandene Acetylproduct erstarrt nach einiger Zeit und kann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Es bildet sehr schwach gelbliche Täfelchen, die bei 51—52° schmelzen.

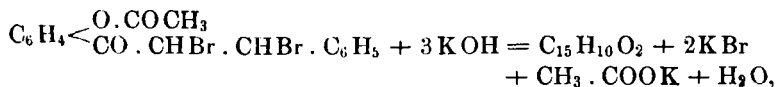
$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$ . Ber. C 76.69, H 5.26.  
 Gef. » 76.45, » 5.32.

2'-Acetoxybenzalacetophenondibromid,  
 $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

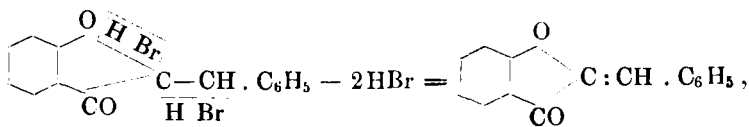
Bei der Darstellung dieses Dibromids haben wir als Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff benutzt. Lässt man die Lösung langsam verdunsten, so bleiben schöne, weisse Rosetten zurück, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, langgestreckte Täfelchen vom Schmp. 105—107° bilden.

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_3$ . Ber. C 47.94, H 3.29, Br 37.49.  
 Gef. » 47.78, » 3.47, » 37.45.

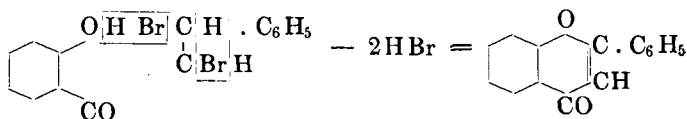
Die alkoholische Lösung des Dibromids färbt sich auf Zusatz von Alkali vorübergehend röthlich-gelb, dann hellgelb, und nach dem Versetzen dieser Lösung mit Wasser, fällt ein gelblich gefärbter Niederschlag aus, der einmal aus verdünntem Alkohol und dann aus Lignoïn, welches ein vorzügliches Reinigungsmittel für diese Verbindung ist, umkrystallisirt wurde. Der entstandene Körper ist bromfrei und besitzt die der Formel  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2$  entsprechende Zusammensetzung. Es ist somit aus dem obigen Dibromid nach folgender Gleichung entstanden:



und konnte seiner Entstehung nach Benzalcumaranon:

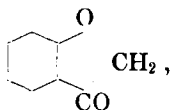


oder Flavon:

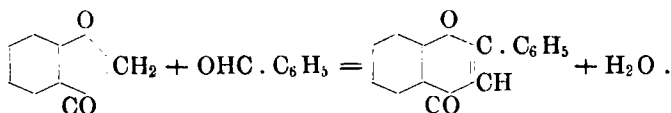


sein.

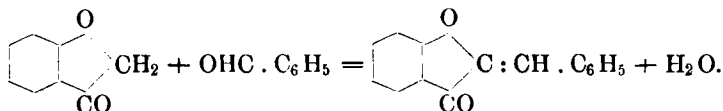
Das Benzalcumaranon ist bekannt. Es ist von Friedländer und Neudörfer<sup>1)</sup> aus Cumaranon,



und Benzaldehyd erhalten, jedoch als Flavon beschrieben worden, welch' letzteres nach folgender Gleichung entstanden sein soll:



Aus der Untersuchung von Kesselkaul und Kostanecki<sup>2)</sup> über das 3.4-Dioxybenzalcumaranon ergibt sich aber, dass die Reaction in viel einfacherer Weise verlaufen ist, dass nämlich der Benzaldehyd auf das Cumaranon wie auf ein Keton eingewirkt hat unter Bildung eines ungesättigten Ketons, des Benzalcumaranons,



In der That sprechen die Eigenschaften, die Friedländer und Neudörfer für ihr vermeintliches Flavon angeben, durchaus [für diese Ansicht, indem dieses »Flavon« durch seine Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure sich von den Xanthonen und Flavonen auffallend unterscheidet und sehr stark an die ungesättigten Ketone erinnert<sup>3)</sup>].

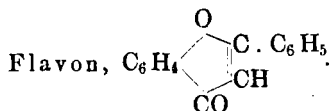
Wir lassen hier die Beschreibung des Benzalcumaranons, die die genannten Chemiker geben, wörtlich folgen: »Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und Alkalien. Schmp. 108°. Lösung in concentrirter Schwefelsäure orangegelb. Von Natronlauge wird die Verbindung erst bei starker Concentration in der Hitze allmählich zersetzt, wobei ein zum Theil alkalilösliches, rothviolettcs Harz neben Benzoësäure (und vielleicht Benzaldehyd!) auftritt. Acetophenon konnte hierbei nicht nachgewiesen werden.« Die von uns dargestellte Verbindung ist, wie sich aus der folgenden Beschreibung ergibt, von dem Benzalcumaranon sicher verschieden. Sie zeigt hingegen grosse Aehnlichkeit mit dem Xanthon, wie es ja

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1077.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 1886.

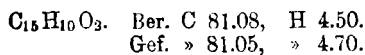
<sup>3)</sup> Vgl. Klobski und Kostanecki, diese Berichte 31, 720.

vom Flavon, welches dasselbe typische Chromogen, das  $\gamma$ -Pyron, enthält, a priori zu erwarten war.

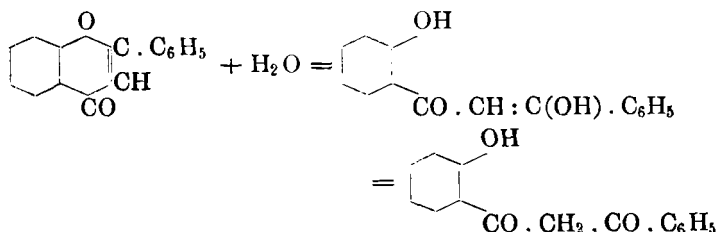


Das Flavon krystallisiert aus Ligroin in weissen, federbuschartig gruppirten Nadeln, die bei  $97^\circ$  schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, die Lösung zeigt eine sehr schwache bläuliche Fluorescenz. Beim Xanthon tritt bekanntlich die blaue Fluorescenz sehr intensiv auf; wir haben somit zwischen Flavon und Xanthon hier einen ähnlichen Unterschied, wie ihn der Eine von uns schon beim  $\alpha$ -Naphthoflavon<sup>1)</sup> und Naphtoxanthon constatirt hat.

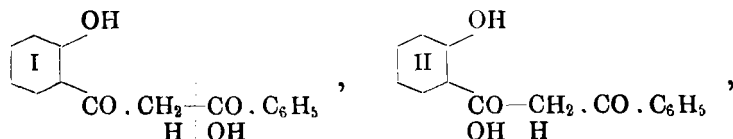
Das Flavon destillirt unzersetzt und erstarrt beim Erkalten strahlenförmig.



Alkalispaltungen des Flavons. Nach der Erklärung, die der Eine von uns vor 5 Jahren für die Alkalispaltungen von Flavonderivaten gegeben hat<sup>2)</sup>, verlaufen dieselben in der Weise, dass zunächst der  $\gamma$ -Pyronring unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser an derjenigen Stelle, an der das ätherartig gebundene Sauerstoffatom steht, gesprengt wird. Beim Flavon müsste demnach das *o*-Benzoylacetophenol entstehen:



Der Benzoylessigsäurerest kann alsdann sowohl die Säurespaltung (I) als auch die Ketonspaltung (II) erleiden:



und bei der ersteren *o*-Oxyacetophenon neben Benzoësäure, bei der letzteren Salicylsäure neben Acetophenon liefern. Es war nun zu

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 707.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2901.

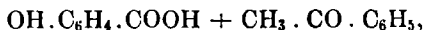
erwarten, dass man hier zum ersten Male alle diese primären Spaltungsproducte und nicht die weiteren Zerfallproducte des Oxyketons (I) und der Oxyssäure (II) würde isoliren können, da das *o*-Oxyacetophenon und die Salicylsäure in der Kalischmelze ziemlich beständig sind. Diese Erwartung hat sich in der That bestätigt.

Um sowohl die Säurespaltung als auch die Ketonspaltung eintreten zu lassen, haben wir 4 g des Flavons mit 120 g 30-procentiger Kalilauge eingedampft, im Hinblick auf die Erfahrung, dass das Chrysin<sup>1)</sup> und das 3-Oxyflavon<sup>2)</sup> unter diesen Bedingungen beide Arten von Spaltungen erfahren.

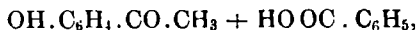
Nachdem die Kalilauge eine genügende Concentration erreicht hat, destillirte mit den Wasserdämpfen ein Oel über, das sich als Acetophenon erwies, u. A. durch Ueberführung in das 2-Oxybenzalacetophenon bei der Paarung mit Salicylaldehyd (Bablich und Kostanecki, diese Berichte 29, 232). Die letzten Spuren desselben wurden durch Einleiten von Wasserdampf entfernt, die zurückgebliebene Flüssigkeit angesäuert und wiederum Wasserdampf eingeleitet. Es ging hierbei ein leichtflüchtiges Oel über, das in Natriumcarbonatlösung unlöslich war und durch alle seine Eigenschaften als das *o*-Oxyacetophenon erkannt wurde. Behufs sicherer Identificirung haben wir das so erhaltene *o*-Oxyacetophenon mit Piperonal gepaart und dabei das *o*-Oxypiperonalacetophenon, eine Verbindung mit sehr charakteristischen Eigenschaften, die wir demnächst beschreiben werden, erhalten.

Die nach dem Abtreiben des *o*-Oxyacetophenons zurückgebliebene Flüssigkeit wurde nun mit Aether ausgezogen, der Aether abgedampft und der zurückgebliebene Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt. Wir erhielten so ein Gemisch von Säuren, in welchem sich die Salicylsäure durch die Eisenchloridreaction leicht nachweisen liess. Um auch die Benzoëssäure in dem Säuregemisch nachzuweisen, haben wir dasselbe mit überschüssigem Bromwasser versetzt, das gebildete Tribromphenol abfiltrirt, identificirt und aus dem Filtrate die Benzoëssäure isolirt.

Das Flavon erlitt somit durch schmelzendes Kali unter Aufnahme von 2 Molekülen Wasser eine Spaltung einerseits in Salicylsäure und Acetophenon:



andererseits in *o*-Oxyacetophenon und Benzoëssäure,



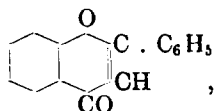
<sup>1)</sup> Piccard, diese Berichte 7, 888; Kostanecki, diese Berichte 26, 2901.

<sup>2)</sup> Emilewicz und Kostanecki l. c.

was dafür spricht, dass in der Kalischmelze die Verbindung:



vorhanden war, die den Benzoylessigsäurerest enthält und, je nachdem sie eine Ketonspaltung oder Säurespaltung erfuhr, die isolirten Producte glatt geliefert hat. Durch Wegnahme von einem Molekül Wasser aus dieser intermediären Verbindung gelangt man aber in ganz ungezwungener Weise zu der Formel:



für den von uns erhaltenen Körper  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2$ , die den  $\gamma$ -Pyronring enthält und somit die beobachtete Analogie mit dem Xanthon sehr gut erklärt.

Wir haben noch die Einwirkung von Natriumalkoholatlösung auf das Flavon studirt, da hierbei nach den vorliegenden Erfahrungen<sup>1)</sup> eine glatte Spaltung in *o*-Oxyacetophenon und Benzoësäure zu erwarten war.

1½ g des Flavons wurden mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von 3 g metallischem Natrium einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Alsdann wurde der Alkohol durch Einleiten von Wasserdampf verjagt, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und wiederum Wasserdampf eingeleitet. Es ging *o*-Oxyacetophenon über, welches wir in der oben angegebenen Weise identificirten. Die zurückgebliebene Flüssigkeit wurde ausgeäthert, und der nach dem Abtreiben des Aethers gewonnene Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt. Wir erhielten so Benzoësäure mit allen ihren charakteristischen Eigenschaften.

In der von den Benzoësäurekrystallen abfiltrirten Flüssigkeit konnten Spuren von Salicylsäure durch die Eisenchloridreaction nachgewiesen werden, ein Zeichen, dass ein, wenn auch sehr geringer Theil des Flavons neben der Säurespaltung die Ketonspaltung erlitten hat.

Bern, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Vgl. Emilewicz und Kostanecki, diese Berichte 31, 701; Kostanecki, ebenda 31, 706; Feuerstein und Kostanecki, ebenda 31, 715.