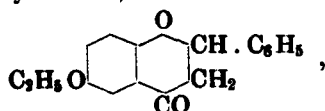


sei. Das Indandion, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} > CH_2$, löst sich in Alkali mit Orange-Farbe, das neuerdings von Kostanecki, Levi und Tambor¹⁾ dargestellte 2-Aethoxyflavanon,



löst sich, allerdings nur in alkoholischem Kali, mit rother Farbe.

Weitere Versuche, welche die Gewinnung von roth färbenden Farbstoffen mit einer sauren Methylengruppe im Auge haben, sind im Gange.

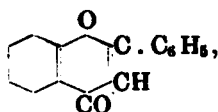
Betrachten wir nun die obige Brasileinformel, so kann sie sicher die Formel einer orange anfärbenden Verbindung sein, denn wir haben orangefärbende Farbstoffe mit dem complexen Chromophor $CO \cdot C : C$ bereits erhalten²⁾. Die Anwesenheit einer sauren Methylengruppe neben dem complexen Chromophor könnte die Nüance bis zum Roth erhöhen.

Bern, Universitätslaboratorium.

150. St. v. Kostanecki und R. v. Salis: Ueber das 3,2'-Dioxyflavan.

(Eingegangen am 30. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner).

Von der Formel des Flavons,



lassen sich zahlreiche isomere Substitutionsproducte ableiten. Es sind 8 Monoxyderivate (7 Monoxyflavone und das Flavonol) und 31 Dioxyderivate (24 Dioxyflavone und 7 Monoxyflavonole) theoretisch möglich.

Von den Monoxyflavonen sind bisher nur zwei — das 2-Oxy-³⁾ und das 3-Oxy-Flavon⁴⁾ — dargestellt worden. Von den Dioxyflavonen waren gleichfalls bis jetzt nur zwei bekannt. Es sind dies das Chrysin

¹⁾ Diese Berichte 32, 326.

²⁾ Kesselkaul und Kostanecki, diese Berichte 29, 1886. Vgl. Haller und Kostanecki, diese Berichte 30, 2947.

³⁾ Kostanecki, Levi und Tambor, diese Berichte 32, 326.

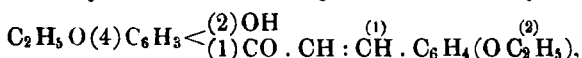
⁴⁾ Emilewicz und Kostanecki, diese Berichte 31, 795.

(1.3-Dioxyflavon) und das neuerdings von Kostanecki und Osius¹⁾ synthetisch erhaltene 3.4'-Dioxyflavon.

In der heutigen Mittheilung möchten wir ein neues Dioxyflavon beschreiben, das sich nach der von Emilewicz und Kostanecki für die Gewinnung von Oxyflavonen aufgefundenen Methode, wenn auch nicht ohne beträchtliche Schwierigkeiten, darstellen liess.

Durch Paarung des Aethylsalicylaldehyds mit dem Resacetophenonmonoäthyläther unter genau denselben Bedingungen, wie sie bei der Darstellung des Benzalresacetophenonmonoäthyläthers gewählt waren, erhielten wir den

2-Aethoxy-Benzalresacetophenonmonoäthyläther,



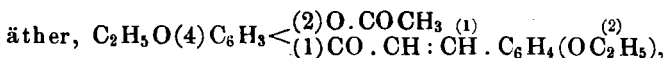
der aus Alkohol, in welchem er ziemlich schwer löslich ist, in rothstichig-gelben Prismen vom Schmp. 125° krystallisirt.

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Ber. C 73.06, H 6.42.

Gef. » 72.88, » 6.72.

In concentrirte Schwefelsäure eingetragen, färben sich die Krystalle roth und geben eine orange gefärbte Lösung. In wässrigen Alkalien ist der 2-Aethoxy-Benzalresacetophenonmonoäthyläther unlöslich. Sein Natriumsalz lässt sich jedoch erhalten, wenn man die alkoholische Lösung der freien Verbindung mit Natronlauge versetzt. Es krystallisirt alsdann das schwer lösliche Natriumsalz in intensiv gelb gefärbten Nadeln aus.

Der Acetyl-2-Aethoxy-Benzalresacetophenonmonoäthyl-



ist in der üblichen Weise dargestellt worden und krystallisirt aus Alkohol in sehr schwach gelblich gefärbten Spiessen, die bei 78—79° schmelzen.

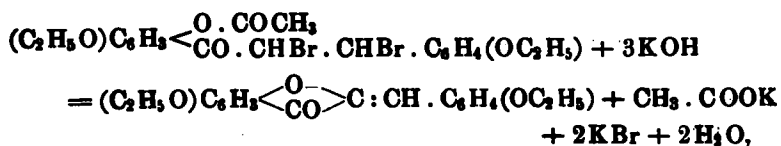
$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_5$. Ber. C 71.19, H 6.21.

Gef. » 70.97, »

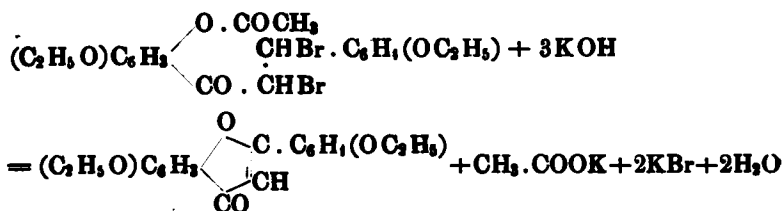
Die beschriebene Acetylverbindung nahm in Schwefelkohlenstofflösung zwei Atome Brom ohne Bromwasserstoffentwicklung auf. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine zähe Masse, die wahrscheinlich das Acetyl-2-Aethoxybenzalresacetophenonmonoäthylätherdibromid vorstellte, indessen auf keine Weise zum Krystallisiren zu bringen war. Es blieb uns nichts übrig, als das rohe Bromirungsproduct der Behandlung mit alkoholischem Kali zu unterwerfen, um

¹⁾ Diese Berichte 32, 321.

das in Rede stehende Dibromid entweder in das 3.2'-Diäthoxybenzal-cumaranon

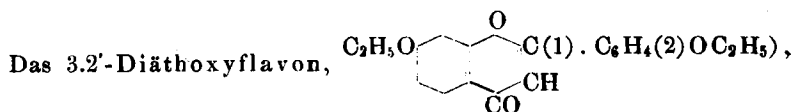


oder in das 3.2'-Diäthoxyflavon.



überzuführen.

Zu diesem Zwecke wurde das rohe Dibromid in Alkohol gelöst und die lauwarmlöse Lösung mit concentrirter Kalilauge versetzt. Es begann alsbald die Ausscheidung von gelblich gefärbten Nadeln, die nach einigem Stehen abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Das erhaltene Product verhielt sich wie ein Gemisch von Diäthoxybenzal-cumaranon und Diäthoxyflavon. Es löste sich nämlich in concentrirter Schwefelsäure wie ein Oxindogenid mit oranger Farbe auf; die Schwefelsäurelösung zeigte aber nach einigem Stehen bläuliche Fluorescenz, ein Zeichen, dass in dem Reactionsproducte ein Flavon-derivat vorhanden war. Ein Spaltungsversuch mit Hilfe von Natriumalkoholat ergab zum Theil ein alkaliunlösliches Harz, indessen haben wir auch Resacetophenonmonoäthyläther und Salicylsäure — die Spaltungsproducte des 3.2'-Dioxyflavons — in nicht unbedeutender Menge erhalten. Die Reinigung des 3.2'-Diäthoxyflavons bis zu dem Grade, dass sich reine Kryställchen beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure nicht mehr orange färben, ist schwierig. Durch sehr häufiges und mit bedeutenden Verlusten verbundenes Umkrystallisiren aus Alkohol und aus Ligroin haben wir schliesslich ein Präparat erzielt, dass dieser Bedingung genügte.



krystallisirt aus Alkohol in weissen Prismen, die bei 125° schmelzen.

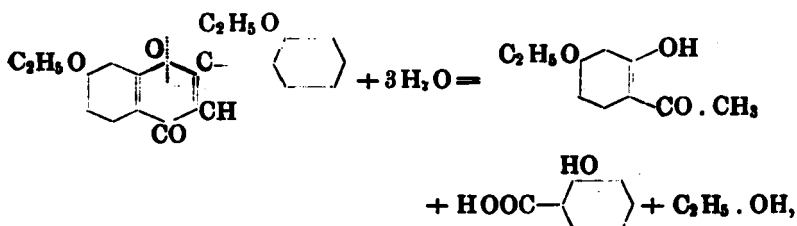
$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Ber. C 73.54, H 5.80.

Gef. » 73.76, » 6.07.

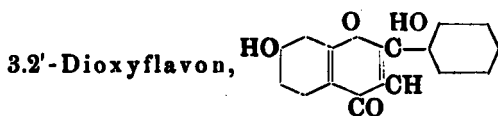
In ganz reinem Zustande färben sich die Kryställchen beim Versetzen mit concentrirter Schwefelsäure rein gelb, die Schwefelsäurelösung ist zuerst gelb gefärbt, nach einigem Stehen erscheint sie fast farblos und zeigt starke hellblaue Fluorescenz.

Spaltung des 3.2'-Diäthoxyflavons durch Natriumalkoholat.

Das 3.2'-Diäthoxyflavon, sobald es von dem beigemengten 3.2'-Diäthoxybenzal-cumaranon befreit ist, wird glatt beim Kochen mit Natriumalkoholat gespalten. Wir haben in der alkalischen Lösung Resacetophenonmonoäthyläther und Salicylsäure aufgefunden, welch' letztere offenbar aus der zuerst gebildeten Aethylsalicylsäure entstanden ist. Aus diesen Spaltungsproducten,



lässt sich, unter Berücksichtigung der Entstehungsweise des 3.2'-Diäthoxyflavons, seine Constitution in derselben Weise ermitteln, wie Emilewicz und Kostanecki diejenige des 3-Aethoxyflavons aus den analogen Spaltungsproducten entwickelt haben.



Zum Entäthyliren haben wir nicht vollständig gereinigtes 3.2'-Diäthoxyflavon benutzt in der Erwartung, dass beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure die geringen Mengen des 3.2'-Diäthoxybenzal-cumaranons zerstört werden würden. Die Oxybenzal-cumaranone halten nämlich, unserer Erfahrung nach, ein längeres Kochen mit Jodwasserstoffsäure nicht aus. Das durch mehrstündiges Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure erhaltene Product war in verdünnter Natronlauge leicht löslich und färbte sich beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure rein gelb. In Alkohol ist das 3.2'-Dioxyflavon ziemlich schwer löslich und krystallisirt beim Einengen der Lösung in mikroskopisch kleinen Nadelchen aus. Es sublimirt unter starker Verkohlung in sehr schwach gelblichen, fast weissen Nadelchen, die bei 320° schmelzen.

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$. Ber. C 70.86, H 3.93.
Gef. » 70.66, » 4.25.

In Natronlauge ist es mit gelber Farbe leicht löslich. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich genau wie der Diäthyläther. Es lässt sich durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Methyljodid und Kalihydrat auf dem Wasserbade äthyliren und liefert das oben beschriebene 3.2'-Diäthoxyflavon.

Das 3.2'-Diacetoxyflavon, $C_{15}H_8O_2(O.COCH_3)_2$, wurde durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellt. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, dicken Spiessen, die bei 105^0 schmelzen.

$C_{15}H_{14}O_6$. Ber. C 67.45, H 4.14.

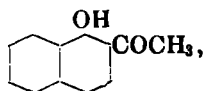
Gef. » 67.69, » 4.32.

Bern, Universitätslaboratorium.

151. E. Keller und St. v. Kostanecki: Ueber
das 4'-Oxy- α -Naphtoflavon.

(Eingegangen am 30. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Wie der Eine von uns vor einem Jahre gezeigt hat, lässt sich die von Emilewicz und Kostanecki¹⁾ aufgefundene Bildungsweise von Flavonen auch in die Naphtalinreihe übertragen. Das 1-Oxy-2-Acetonaphtol,



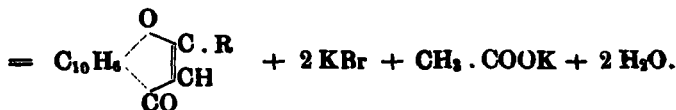
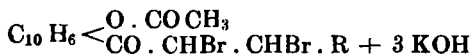
wurde mit Benzaldehyd resp. mit Piperonal zu ungesättigten Ketonen,



gepaart und die entstandenen Verbindungen acetylirt und bromirt. Die so erhaltenen Dibromide,



ergaben alsdann bei Behandlung mit alkoholischem Kali in beiden Fällen Naphtoflavone entsprechend der folgenden Gleichung:



Auf demselben Wege lässt sich auch das 4'-Methoxy- α -Naphtoflavon aus dem 2-Anisalaceto-1-Naphtol darstellen.

¹⁾ Diese Berichte 31, 706.