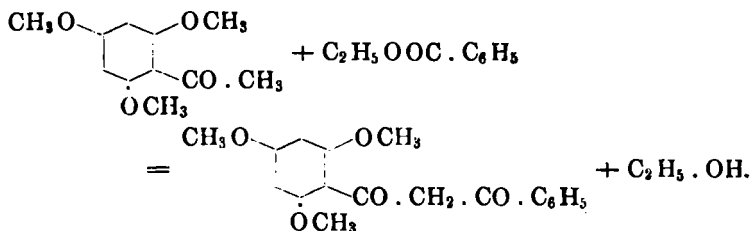


387. T. Emilewicz, St. v. Kostanecki und J. Tambor:
Synthese des Chrysin.

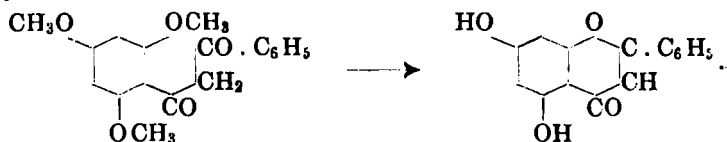
(Eingegangen am 13. August.)

Die von uns seit längerer Zeit gesuchte¹⁾ Synthese des Chrysin ist uns auf folgendem, relativ einfachem Wege geglückt.

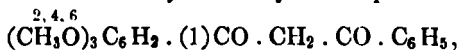
Benzoësäureäthylester wirkt auf Phloracetophenontrimethyläther bei Gegenwart von metallischem Natrium unter Bildung eines β -Diketons, des 2,4,6-Trimethoxy-Benzoylacetophenons:



Letztere Verbindung geht beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure unter vollständiger Entmethylierung und unter Ringschliessung in Chrysin über:



Das 2,4,6-Trimethoxy-Benzoylacetophenon,



wurde im Wesentlichen nach der von Claisen²⁾ für die Gewinnung des Benzoylacetophenons gegebenen Vorschrift dargestellt:

In 9 g Benzoësäureäthylester trägt man 0.6 g granuliertes metallisches Natrium ein und setzt 5 g Phloracetophenontrimethyläther hinzu. Es tritt bald eine schwache Erwärmung ein, und man erhält nach fleissigem Schütteln eine homogene, gelatinöse Masse, die man im gut verschlossenen Kolben 24 Stunden sich selbst überlässt. Man übergiesst alsdann die halbfeste Masse vorsichtig mit kaltem Wasser, säuert mit Essigsäure schwach an und schüttelt das Ganze mit Aether aus. Das in die ätherische Schicht übergegangene β -Diketon entzieht man derselben durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit Essigsäure fällt ein Oel aus, das sehr bald krystallinisch erstarrt. Nach dem Um-

¹⁾ Vergl. die Abhandlung von Kostanecki und Tambor in diesem Heft der »Berichte« (S. 2260).

²⁾ Ann. d. Chem. 291, 52.

krystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man sehr schwach gelblich gefärbte Spiesse, die bei 100° schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt wird¹⁾.

Chrysin (1,3-Dioxyflavon), $C_{15}H_{10}O_4$.

Die Ueberführung des Trimethoxy-Benzoylacetophenons in Chrysin lässt sich leicht und mit guter Ausbeute durch mehrstündiges Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure bewerkstelligen. Das erhaltene Reactionsproduct wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es krystallisirte in hellgelben Krystallschuppen, die bei 275° schmolzen und alle von seinem Entdecker Piccard¹⁾ angegebenen Eigenschaften besaßen.

$C_{15}H_{10}O_4$. Ber. C 70.86, H 5.93.

Gef. » 71.05, » 4.05.

Um jedoch die Identität des von uns erhaltenen Farbstoffs mit dem natürlichen Chrysin noch weiter zu beweisen, haben wir aus unserem Product nach Piccard's Vorschrift das Tectochrysin dargestellt, da diese Verbindung vor allen anderen bekannten Chrysin-derivaten sich durch ihre charakteristischen Eigenschaften auszeichnet.

Tectochrysin (1-Oxy-3-Methoxyflavon), $C_{16}H_{12}O_4$.

Das synthetische Chrysin wurde mit methylalkoholischer Kalilösung und Methyljodid einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Einengen der methylalkoholischen Lösung schied sich auf Zusatz von Natronlauge das charakteristische, intensiv gelb gefärbte, schwer lösliche Natriumsalz²⁾ aus, welches behufs Trennung von unangegriffenem Chrysin abfiltrirt wurde. Beim Auswaschen mit Wasser gab dieses Salz, genau ebenso wie das Natriumsalz des natürlichen Tectochrysin³⁾, unter Farbumschlag den grössten Theil des Natrons an das Waschwasser ab unter Bildung des freien Tectochrysin. Nach dem Uebergiessen des Niederschlages mit verdünnter Salzsäure und Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol erhielten wir gelbe, lange Nadeln, die den für Tectochrysin angegebenen Schmp. 163° zeigten.

$C_{16}H_{12}O_4$. Ber. C 71.64, H 4.47.

Gef. » 71.64, » 4.66.

Entsprechend der Angabe Piccard's haben wir beim Umkrystallisiren aus Benzol grosse, schwefelgelbe Krystalle erhalten. Die

¹⁾ Durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Brom auf 2,4,6-Trimethoxybenzoylacetophenon in Schwefelkohlenstofflösung entsteht ein Monobromproduct, welches aus Chloroform-Aether in dicken, zu Rosetten vereinigten Nadeln vom Schmp. $98-99^{\circ}$ krystallisirt.

$C_{15}H_{17}BrO_5$. Ber. C 54.99, H 4.32, Br 20.31.

Gef. » 54.94, » 4.32, » 20.60.

Dieses Bromproduct wird eingehend untersucht.

²⁾ Diese Berichte 6, 884, 1100; 7, 888, 1485; 10, 176.

³⁾ Kostanecki, diese Berichte 26, 2903.

Krystalle des natürlichen sowie des künstlichen Tectochrysin sind von Piccard gemessen worden. Wir haben uns mit der Bitte um krystallographische Daten an Hrn. A. Fock - Berlin gewandt und hoffen, dieselben nachliefern zu können.

Die oben beschriebenen Reactionen sollen nun weiter ausgearbeitet und verallgemeinert werden. Versuche über die Einwirkung von aromatischen Säureestern und Fettsäureestern auf den Phloracetophenontrimethyläther und den Resacetophenondiäthyläther sind bereits im Gange.

Unsere heutige Mittheilung können wir nicht schliessen, ohne der Verdienste Piccard's um die Erforschung der Pappelknospen-Farbstoffe zu gedenken. Trotz der grossen Mühe, welche die Darstellung des Chrysin und Tectochrysin aus den Pappelknospen erfordert, hat Piccard doch diese beiden Farbstoffe nicht allein ausführlich charakterisirt, sondern auch eine quantitative Bestimmung der Spaltungsproducte des Chrysin (wohl zum ersten Mal bei derartigen Untersuchungen) durchgeführt und dadurch werthvolle Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Molekulargrösse des Chrysin gewonnen. Zum gleichen Resultate führte ihn die Untersuchung der Halogen- und Alkyl-Substitutionsproducte.

Die Feststellung des quantitativen Verhältnisses, in welchem aus dem Chrysin Phloroglucin, Benzoësäure, Essigsäure und Acetophenon entstehen, war aber nur dadurch möglich, dass Piccard die Hlasiwetz'sche Methode der Kalischmelze durch das zweckmässige Verfahren der Spaltung auf nassem Wege ersetzte. Damit wurde eine Methode der Spaltung mittels Alkali geschaffen, die für die Flavongruppe von grosser Wichtigkeit geworden ist.

Auf den Untersuchungen Piccard's fussend, war es möglich nachdem eine systematische Untersuchung der Oxyxanthone vorausgegangen war, die Constitution des Chrysin zu ermitteln und gleichzeitig über die Constitution des Fisetins und des Quercetins Klarheit zu schaffen¹⁾.

Bern. Universitätslaboratorium.

¹⁾ Unsere Charakteristik der Flavongruppe (Kostanecki, diese Bericht 26, 2901; Kostanecki und Tambor, diese Berichte 28, 2302; Kesselskaul und Kostanecki, diese Berichte 29, 1886), die durch die obige Mittheilung und durch unsere in letzter Zeit erschienenen Arbeiten Punkt für Punkt volle Bestätigung gefunden hat, wurde noch vor Kurzem angefochten. Wir sind einer Polemik bisher aus dem Wege gegangen, möchten aber nun darauf hinweisen, dass die Bemerkungen über unsere Arbeiten Seitens der HHrn. Friedländer und Herzig, welcher letzterer noch im Jahre 1897 die Verhältnisse in der Flavongruppe als »verworrener denn je« bezeichnet hat (Monatsh. für Chem. 18, 706), nicht gerechtfertigt waren.