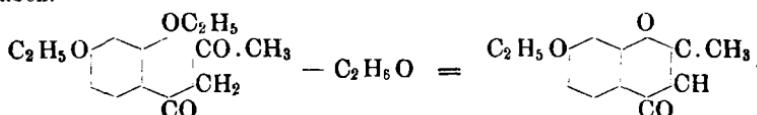


Der entstandene Aethyläther krystallisierte aus verdünntem Alkohol in prachtvollen, seidenglänzenden, langen, breiten Spiessen vom Schmp. 123—124°.

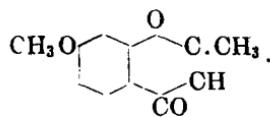
$C_{12}H_{12}O_3$ . Ber. C 70.58, H 5.98.

Gef. » 70.24, » 6.01.

Mit concentrirter Schwefelsäure lieferte er eine farblose Lösung, die eine schöne, violettblaue Fluorescenz besass. Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass diese Verbindung identisch ist mit dem 3-Aethoxy- $\beta$ -Methylchromon, welches Bloch und Kostanecki durch Kochen des 2,4-Diäthoxy-Acetylacetophenons mit Jodwasserstoffsäure erhalten haben.



3-Methoxy- $\beta$ -Methylchromon,



(Dehydroacetylpaenol von Nagai).

Das 3-Methoxy- $\beta$ -Methylchromon erhielten wir: 1. der Angabe von Nagai folgend, durch Kochen des 3-Methoxy- $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -Methylchromons mit Natriumcarbonatlösung; 2. durch Methylierung des nach der Methode von Bloch und Kostanecki dargestellten 3-Oxy- $\beta$ -Methylchromons.

Weisse Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 113°.

$C_{11}H_{10}O_3$ . Ber. C 69.47, H 5.27.

Gef. » 69.36, » 5.49.

Beim Eintragen der Krystalle in concentrirte Schwefelsäure erhält man eine farblose Lösung, die eine schöne, violettblaue Fluorescenz besitzt.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Bern, Universitätslaboratorium.

#### 17. St. v. Kostanecki und J. Steuermann: Ueber das 1,3,3'-Trioxyflavon.

(Eingeg. am 8. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

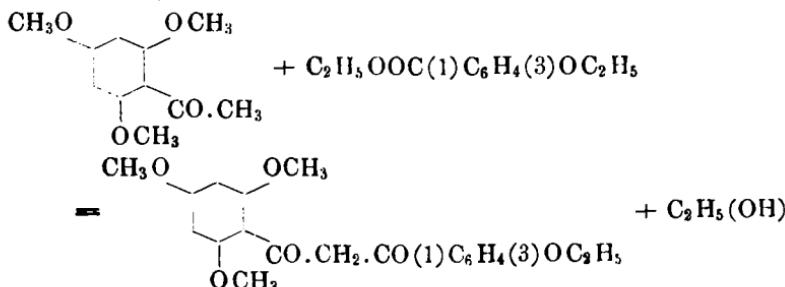
Von keinem Chromogen leitet sich eine so grosse Zahl von natürlichen Farbstoffen ab, wie vom Flavon. Die meisten der bekannten gelben Pflanzenfarbstoffe, die aus Pflanzen ganz verschiedener Familien isolirt wurden, sind als mehrfach hydroxylirte Flavone oder deren Aether erkannt worden. Da nun in fast allen Pflanzen gelbe Pigmente sich in grösserer oder geringerer Menge vorfinden, so

ist es nicht nur möglich, sondern sogar sehr wahrscheinlich, dass noch weitere Polyoxyflavone in den Pflanzen aufgefunden werden.

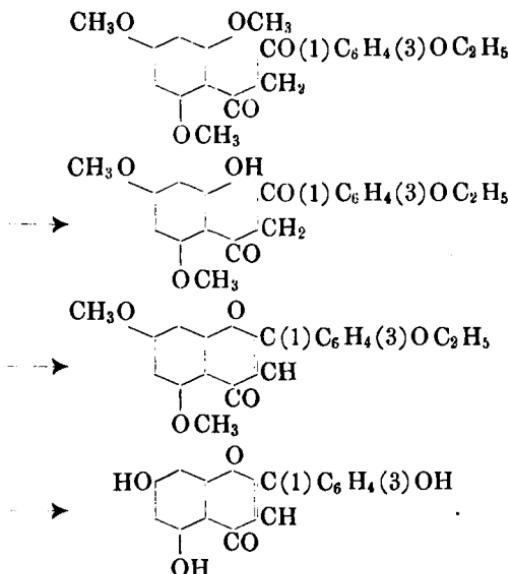
Wir möchten deswegen die Synthesen in der Flavongruppe nicht auf diejenigen Farbstoffe beschränken, die wegen ihres Vorkommens und ihrer Verbreitung in der Pflanzenwelt ein allgemeineres Interesse beanspruchen, sondern die Polyoxyflavone in systematischer Weise darstellen, so weit das nothwendige Ausgangsmaterial sich beschaffen lassen wird.

In der heutigen Mittheilung berichten wir über ein Isomeres des Apigenins, zu dem wir in analoger Weise wie zum Chrysin, Apigenin und Luteolin gelangt sind.

*m*-Aethoxybenzoësäureäthylester wurde bei Gegenwart von metallischem Natrium mit Phloracetophenontrimethyläther zu einem  $\beta$ -Diketon gepaart:



welches beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure unter Ringschliessung und vollständiger Entmethylirung in das 1,3,3'-Trioxyflavon überging.



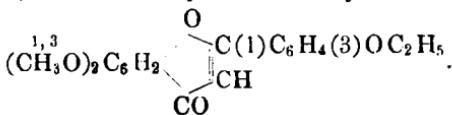
**2,4,6-Trimethoxy-3'-Aethoxy-Benzoylacetophenon,**  
<sup>2,4,6</sup>  
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2(1)\overset{\text{CO}}{\underset{\text{CH}_2}{\text{CO}}}.\text{CH}_2.\text{CO}(1)\text{C}_6\text{H}_4(3)\overset{\text{O}}{\text{C}_2\text{H}_5}$ .

2 g Phloracetophenontrimethyläther, 12 g *m*-Aethoxybenzoësäure-äthylester und 0.5 g granulirtes Natrium werden auf 100° erhitzt. Es tritt lebhafte Wasserstoffentwickelung ein, und nach einigen Minuten ist alles metallische Natrium verschwunden und die Reaction beendet. Beim Erkalten erstarrt die dicke Flüssigkeit zu einer braunen Masse. Man setzt nun Wasser hinzu, säuert mit Essigsäure schwach an und schüttelt das Ganze mit Aether aus. Das entstandene  $\beta$ -Diketon wird alsdann der ätherischen Lösung mit verdünnter Natronlauge entzogen und durch Einleiten von Kohlensäure aus der alkalischen Lösung ausgefällt. Der abfiltrirte Niederschlag wird in ziemlich viel Alkohol gelöst und die Lösung über Nacht stehen gelassen. Es setzt sich ein roth gefärbtes Pulver ab. Die davon abfiltrirte Lösung wird eingeeengt. Nach dem Erkalten derselben krystallisiert das 2,4,6-Tri-methoxy-3'-Aethoxy-Benzoylacetophenon in sehr schwach gelblich gefärbten Blättchen, die bei 100—101° schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt wird.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6$ . Ber. C 67.04, H 6.14.

Gef. » 67.11, » 6.00.

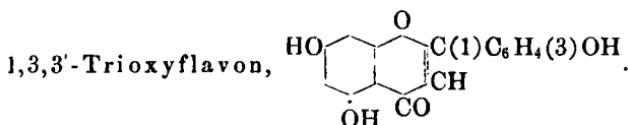
**1,3-Dimethoxy-3'-Aethoxyflavon,**



Die Umwandlung des beschriebenen  $\beta$ -Diketons in das 1,3-Dimethoxy-3'-Aethoxyflavon unter Ringschliessung erfolgt schon beim Eintragen in warme Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.7). Der erhaltene Aether krystallisiert aus Alkohol beim langsamem Erkalten in kleinen, körnigen Kryställchen; beim schnellen Abkühlen erhält man hingegen feine, seidenglänzende, weisse Nadeln. Schmp. 151—152°. Von concentrirter Schwefelsäure werden die Krystalle rein gelb gefärbt und liefern eine grünlich-gelb gefärbte Lösung, die eine schwache grünliche Fluorescenz besitzt.

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_5$ . Ber. C 69.93, H 5.52.

Gef. » 70.10, » 5.66.



Das 1,3-Dimethoxy-3'-Aethoxyflavon lässt sich durch mehrstündigtes Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure entalkyliren und liefert

das 1,3,3'-Trioxyflavon, welches auch direct aus dem  $\beta$ -Diketon durch mehrstündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure der Dichte 1.96 dargestellt werden kann.

Das 1,3,3'-Trioxyflavon ist im Gegensatz zum Apigenin in Alkohol leicht löslich. Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man es in Form einer voluminösen, krystallinischen Masse, die aus mikroskopischen Nadelchen besteht. Schmp. 299°. In Natronlauge löst es sich leicht mit hellgelber Farbe. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Die Lösung wird aber bald missfarbig. Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Krystallchen gelb, die Lösung erscheint schwach grünlich-gelb gefärbt. Das 1,3,3'-Trioxyflavon färbt gebeizte Baumwolle nicht an.

$C_{15}H_{10}O_5$ . Ber. C 66.66, H 3.70.  
Gef. • 66.93, » 4.15.

1,3,3'-Triacetoxyflavon,  $C_{15}H_7O_2(O.COCH_3)_3$ .

Weisse Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 165—166°.

$C_{21}H_{16}O_8$ . Ber. C 63.63, H 4.04.  
Gef. » 63.83, » 4.34.

Bern, Universitätslaboratorium.

## 18. Ernest Fourneau: Ueber 9-Phenyladenin.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 8. Januar.)

Die 9-Phenylbarsäure verhält sich gegen Chlorphosphor gerade so wie das entsprechende Methylderivat, denn sie liefert zuerst ein Phenyoxydichlorpurin<sup>1)</sup> und dann das Phenyltrichlorpurin<sup>2)</sup>.

Um die Analogie dieser Chloride mit den genau untersuchten Methylproducten weiter zu prüfen, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Professor Emil Fischer die Einwirkung des Ammoniaks untersucht.

Das Trichlorpurin reagirt mit der Base schon bei 60° und liefert drei verschiedene Producte: zwei isomere Monoaminophenyldichlorpurine und ein basischeres Product, welches ein Diaminophenylchlor-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1707 [1900]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 2278 [1900].