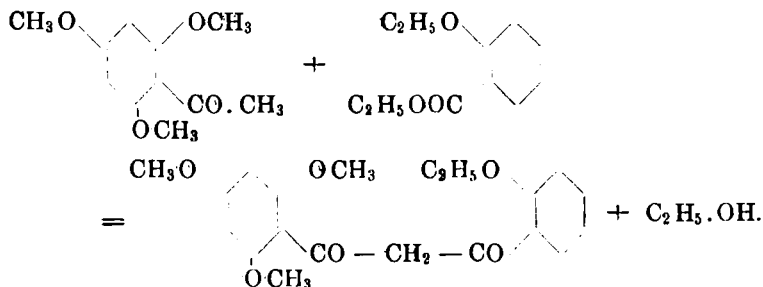


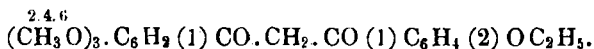
# 220. St. v. Kostanecki und F. Webel: Ueber ein Isomeres des Apigenins.

(Eingegangen am 30. April 1901.)

Ebenso wie der Anissäureäthylester<sup>1)</sup> und der *m*-Aethoxybenzoesäureäthylester<sup>2)</sup>, lässt sich auch der Aethylsalicylsäureäthylester bei Gegenwart von metallischem Natrium mit Phloracetophenontrimethyläther zu einem  $\beta$ -Diketon paaren:



## 2.4.6-Trimethoxy-2'-äthoxy-benzoylacetophenon,



Ein Gemisch von 7.7 g Aethylsalicylsäureäthylester, 2.1 g Phloracetophenontrimethyläther und 0.46 g granuliertem Natrium wird auf 120° so lange erhitzt, bis alles metallische Natrium verschwunden ist. Zu der erkalteten Masse setzt man Wasser hinzu, säuert mit Essigsäure schwach an und schüttelt mit Aether aus. Der ätherischen Schicht wird das gebildete  $\beta$ -Diketon durch verdünnte Natronlauge entzogen und aus der alkalischen Lösung durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt. Der abfiltrirte Niederschlag wird in Alkohol gelöst und die Lösung einige Zeit stehen gelassen. Es setzt sich in geringer Menge ein rothgefärbter Niederschlag ab, von dem die hell gewordene Lösung abfiltrirt wird. Nach dem Einengen derselben erhält man das 2.4.6-Trimethoxy-2'-äthoxy-benzoylacetophenon in sehr langen, gestreiften Prismen, die bei 112° schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt wird.

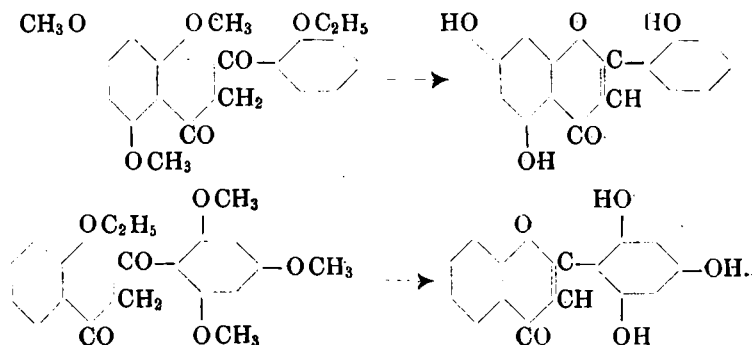
$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6$ . Ber. C 67.04, H 6.14.  
Gef. » 66.75, » 6.21.

<sup>1)</sup> Czajkowski, Kostanecki und Tambor, diese Berichte 33, 1988 [1900].

<sup>2)</sup> Kostanecki und Steuermann, diese Berichte 34, 160 [1901].

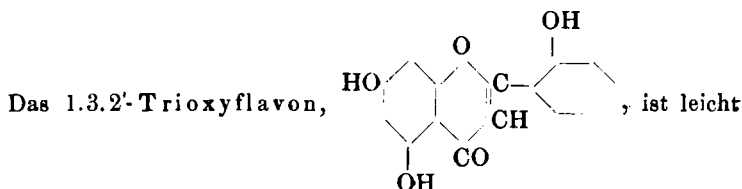
Verhalten des 2.4.6-Trimethoxy-2'-äthoxy-benzoylaceto-phenons beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure.

Theoretisch konnte bei diesem  $\beta$ -Diketon die Ringschliessung auf zweifache Weise erfolgen, sodass zwei isomere Trioxyflavone (das 1.3.2'- und das 2'.4'.6'-Trioxyflavon) resultieren konnten:



Wir konnten jedoch aus dem durch mehrstündiges Kochen des  $\beta$ -Diketons mit Jodwasserstoffsäure erhaltenen Reactionsproducte nur ein Trioxyflavon isoliren; es gelang uns nicht, die Anwesenheit eines Isomeren zu constatiren.

Die Frage, ob das von uns erhaltene Trioxyflavon das 1.3.2'- oder das 2'.4'.6'-Trioxyflavon vorstellt, liess sich auf Grund der von Dreher und Kostanecki festgestellten Regelmässigkeit durch das Studium seiner Alkylderivate ermitteln. Es ergibt nicht einen Trimethyl- resp. Triäthyl-Aether, wie von dem 2'.4'.6'-Trioxyflavon zu erwarten wäre, sondern in Analogie mit denjenigen Oxyflavonen, die eine Hydroxylgruppe in Orthostellung zu dem Carboxyl enthalten, nur einen Dimethyl- resp. Diäthyl-Aether. Diese Aether liefern schwer lösliche, gelbe Natriumsalze, wie alle Oxyflavone, die ein freies Hydroxyl an der Stelle 1 enthalten; es kann somit keinem Zweifel unterliegen, dass das in Rede stehende Trioxyflavon als das 1.3.2'-Trioxyflavon anzusehen ist.



löslich in Alkohol, schwerer in Eisessig, aus dem es in sehr schwach gelblich gefärbten Nadelchen vom Schmp. 281° krystallisirt.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 66.66, H 3.70.  
Gef. » 66.57, 66.49, » 3.77, 3.92.

In Alkalien ist das 1.3.2'-Trioxyflavon mit grünlich-gelber Farbe leicht löslich. Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen rein gelb und ergeben eine grünlich-gelbe Lösung, die eine schwache grünliche Fluorescenz besitzt.

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

Weisse, seidenglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 178°.

$C_{21}H_{16}O_8$ . Ber. C 63.63, H 4.04.

Gef. » 63.46, » 4.19.

Das 3.2'-Dimethoxy-1-oxyflavon,  $C_{15}H_7O_2(OCH_3)_2(OH)$ , wurde durch Kochen der alkoholischen Lösung des Trioxyflavons mit Kalihydrat und Methyljodid erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in blassgelben, zu Rosetten gruppirten Nadelchen, die bei 154—156° schmelzen.

$C_{17}H_{14}O_5$ . Ber. C 68.45, H 4.69.

Gef. » 68.56, » 4.87.

Neben dem Dimethyläther bildet sich in geringer Menge noch eine zweite, blassgelb gefärbte Verbindung, die in Alkohol schwerer löslich ist als der beschriebene Aether. Sie liefert so wie das 3.2'-Dimethoxy-1-oxyflavon ein schwer lösliches Natriumsalz, wenn man ihre alkoholische Lösung mit Natronlauge versetzt. Aller Wahrscheinlichkeit nach liegt hier ein Homologes des 1.3.2'-Trioxyflavondimethyläthers vor, das durch den Eintritt einer Methylgruppe in den Phloroglucinkern entstanden ist.

3.2'-Dimethoxy-1-acetoxyflavon,  $C_{15}H_7O_2(OCH_3)_2(O.COCH_3)$ .

Weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 96—97°.

$C_{19}H_{16}O_6$ . Ber. C 67.06, H 4.70.

Gef. » 67.13, » 4.84.

Das 3.2'-Diäthoxy-1-oxyflavon,  $C_{15}H_7O_2(OC_2H_5)_2(OH)$ , entsteht glatt beim Kochen einer alkoholischen Lösung des 1.3.2'-Trioxyflavons mit Kalihydrat und Aethyljodid. Es ist bedeutend leichter löslich in Alkohol als das 3.2'-Dimethoxy-1-oxyflavon und krystallisirt in blassgelben Nadeln, die bei 108—110° schmelzen.

$C_{19}H_{18}O_5$ . Ber. C 69.23, H 5.52.

Gef. » 70.05, » 5.44.

3.2'-Diaethoxy-1-acetoxyflavon,  $C_{15}H_7O_2(OC_2H_5)_2(O.COCH_3)$ .

Weisse Nadelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 120—122°.

$C_{21}H_{20}O_6$ . Ber. C 68.47, H 5.43.

Gef. » 68.60, » 5.64.

1.3-Dimethoxy-2'-äthoxyflavon,  $C_{15}H_7O_2(OC_2H_5)_2$  ( $OC_2H_5$ ).

Durch vorsichtiges Kochen des 2.4.6-Trimethoxy-2'-äthoxybenzoylacetophenons mit Jodwasserstoffsäure lässt sich die Ringschliessung bewerkstelligen, ohne dass die Entalkylierung des gebildeten neutralen Aethers des 1.3.2'-Trioxyflavons stattfindet. Das 1.3-Dimethoxy-2'-äthoxyflavon krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, die bei 164–165° schmelzen.

$C_{15}H_{13}O_5$ . Ber. C 69.93, H 5.52.

Gef. » 70.00, » 5.37.

Bern, Universitätslaboratorium.

## 221. Richard Willstätter und Adolf Bode: Ueberführung von Tropinon in *r*-Cocaïn.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingeg. am 29. April 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. G. Roeder.)

Nachdem vor Kurzem die Umwandlung von Cocaïn in Atropin durch die Oxydation des Ecgonins zu Tropinon und Reduction des Ketons zum Tropin verwirklicht worden ist<sup>1)</sup>, gelang nunmehr auch der umgekehrte Process, der Aufbau eines inactiven Cocaïns aus dem Tropin mit Hülfe der Einwirkung von Kohlensäure und Natrium auf Tropinon.

Wenn man die Producte dieser Reaction der Reduction unterwirft, dann begegnet man einem Gemenge mehrerer Verbindungen, welche zwar die Zusammensetzung des Ecgonins aufweisen, aber verschiedenartig constituirt sind: darunter befindet sich ein wirkliches Ecgonin. Um die noch wenig befriedigende Ausbeute an Letzterem zu steigern, bedarf es zeitraubender Versuche, da die Isolirung und Trennung der verschiedenen Reactionsproducte mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Wir wollen uns deshalb durch eine vorläufige Mittheilung unserer Ergebnisse das Recht auf die ungestörte, gründliche Ausarbeitung der partiellen Synthese von *r*-Cocaïn sichern; wir sind damit beschäftigt, Derivate der Kohlensäure anstatt des Kohlendioxyds anzuwenden, und beabsichtigen, das racemische Alkaloid in die optischen Antipoden zu zerlegen. Auch haben wir damit begonnen, andere Aminoketone, deren Verhalten gegen Alkalimetall<sup>2)</sup> wir beschrieben haben, derselben Reaction zu unterwerfen.

<sup>1)</sup> R. Willstätter und F. Iglauder, diese Berichte 33, 1170 [1900].

<sup>2)</sup> R. Willstätter und A. Bode, diese Berichte 33, 411 [1900].