

um grössere Mengen des Farbstoffes zu erhalten, die Lösung 8 Tage im offenen Kolben stehen und filtrirten erst dann den entstandenen rothen Niederschlag ab. Dieser Niederschlag wurde in Alkohol gelöst; ein Theil der Lösung mit etwas Salzsäure versetzt, ein anderer ammoniakalisch gemacht und mit alkoholisch-ammoniakalischer Chlorzinklösung versetzt, worauf die gelbe alkalische Lösung rosa mit grüner Fluorescenz wurde. Sowohl die alkoholische salzaure Lösung, als auch die zinkhaltige ammoniakalische gab beim Vergleich mit den entsprechenden Lösungen des Urobilins aus Bilirubin im Spectrum identische Absorptionsbänder. Es ist somit erwiesen, dass Phyllocyanin durch Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid in eisessigsaurer Lösung zu Hämopyrrol reducirt wird; und es ist interessant, dass, von einem der nächsten Derivate des Chlorophylls ausgehend, wir jetzt diejenige Substanz darstellen können, die nach Blutergüssen und Blutextravasaten im Thierkörper entsteht und in den Harn übergeht. Zur Darstellung der Pikrinsäureverbindung reichte das vorhandene Material nicht aus.

Die als zweites Reductionsproduct des Phyllocyanins erhaltene, gelbe, amorphe Substanz soll später näher untersucht werden.

Wie Phyllocyanin, so werden sich selbstverständlich auch sämmtliche anderen bis jetzt bekannten Chlorophyllderivate verhalten; die einschlägigen Experimente sollen, sobald das nötige Material vorhanden ist, zur Ausführung kommen.

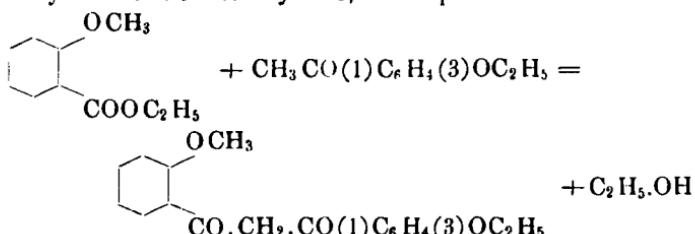
Krakau u. St. Petersburg, im Mai 1901.

260. St. v. Kostanecki und J. Tambor:

Ueber das 3'-Oxyflavon.

(Eingegangen am 20. Mai 1901.)

Von den theoretisch möglichen, 8 isomeren Monoxyflavonen sind bereits drei dargestellt worden, das 3'-Oxyflavon¹⁾, das 2'-Oxyflavon²⁾ und das 4'-Oxyflavon³⁾. Ein vierteres Monoxyflavon haben wir zusammen mit Herrn J. Bongartz erhalten, als wir Methylsalicylsäureäthylester mit 3-Aethoxyacetophenon paarten:

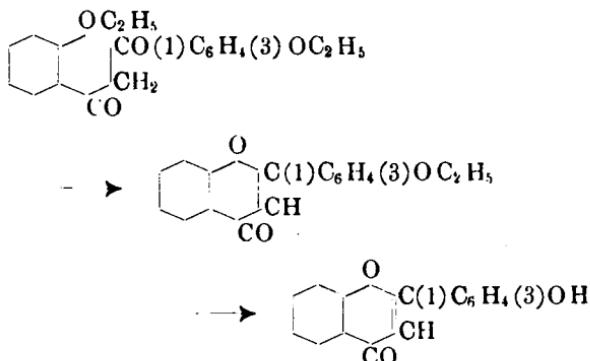


¹⁾ Emilewicz und Kostanecki, diese Berichte 31, 696 [1898].

²⁾ Kostanecki, Levi und Tambor, diese Berichte 32, 328.

³⁾ Grossmann und Kostanecki, diese Berichte 33, 2515.

und das entstandene 2-Methoxy-3'-Aethoxy-Benzoylacetophenon mit Jodwasserstoffsäure erhitzen. Es entstand je nach der Dauer des Erhitzens das 3'-Aethoxy-, resp. das 3'-Oxyflavon.



Darstellung des 3-Aethoxyacetophenons.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung dieser Verbindung diente *m*-Nitroacetophenon, welches nach folgender, von P. Dettwiller¹⁾ publicirten Vorschrift gewonnen wurde.

In 300 g Salpetersäure (1,5) lässt man unter gutem Umschütteln 30 g Acetophenon mit der Vorsicht tropfen, dass die Temperatur nie 10° übersteige. Nach kurzem Stehen giesst man alles in viel Eiswasser, saugt den erhaltenen Niederschlag ab und krystallisiert den auf Thon gut abgepressten Nitrokörper aus verdünntem Alkohol um. Die Reduction des *m*-Nitroacetophenons haben wir mit Zinn und Salzsäure bewerkstelligt. Die vom überschüssigen Zinn abgegossene Flüssigkeit wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung mit Natronlauge versetzt. Dem abfiltrirten Niederschlag wird das *m*-Amidoacetophenon durch Auskochen mit Wasser entzogen.

Für die Ueberführung des *m*-Amidoacetophenons in *m*-Oxyacetophenon haben vor Kurzem Rupe und Majewski²⁾ eine gute Vorschrift veröffentlicht.

Das *m*-Oxyacetophenon lässt sich leicht durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Kalihydrat und Aethyljodid am Rückflusskühler äthylieren. Der Aethyläther stellt ein farbloses Oel vor, das bei 255° siedet.

C₁₀H₁₂O₂. Ber. C 73.17, H 7.31.
Gef. » 73.28, » 7.40.

¹⁾ Inauguraldissertation Freiburg (Schweiz) 1897.

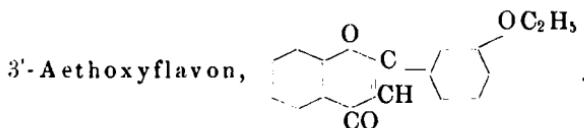
²⁾ Diese Berichte 33, 3407 [1900].

2-Methoxy-3'-Aethoxy-Benzoylacetophenon,
 $\text{CH}_3\text{O}(2)\text{C}_6\text{H}_4(1)\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CO}(1)\text{C}_6\text{H}_4(3)\text{OC}_2\text{H}_5.$

Ein Gemisch von 5 g Methylsalicylsäureäthylester, 2 g *m*-Aethoxyacetophenon und 0,3 g granulirtem Natrium wird so lange auf 115° erhitzt, bis alles metallische Natrium verschwunden ist. Die erkalte gallertartige Masse wird alsdann mit verdünnter Essigsäure übergossen und das Ganze mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherischen Schicht kann das gebildete β -Diketon durch verdünnte Natronlauge entzogen werden. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung bildet sich ein reichlicher Niederschlag, der bei vorsichtigem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 63° erhalten werden kann.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4.$ Ber. C 72.48, H 6.04.

Gef. » 72.04, » 6.09.

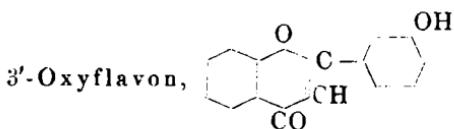


Die Ueberführung des 2-Methoxy-3'-Aethoxy-Benzoylacetophenons in das 3'-Aethoxyflavon unter Ringschließung erfolgt schon beim Eintragen in warme Jodwasserstoffsäure. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 118°.

Beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure färben sich die Kryställchen rein gelb und liefern eine sehr schwach grünlich-gelbe Lösung.

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

Gef. » 76.42, » 5.37.



Durch mehrstündigtes Kochen des 2-Methoxy-3'-Aethoxy-Benzoylacetophenons mit starker Jodwasserstoffsäure erhält man das 3'-Oxyflavon. Dasselbe krystallisiert aus verdünntem Alkohol in breiten, weissen Prismen, die bei 208° schmelzen.

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3$ Ber. C 75.63, H 4.20.

Gef. » 75.25, » 4.22.

In kalter Natronlauge ist das 3'-Oxyflavon schwer löslich, beim Erwärmen geht es mit gelber Farbe in Lösung. Lässt man die alkalische Lösung langsam erkalten, so krystallisiert das Natriumsalz in hellgelben Nadeln aus. Dasselbe fällt schon aus der warmen

Lösung auf Zusatz von starker Natronlauge fast vollständig aus. Dieses Verhalten des 3'-Oxyflavons gegenüber Natronlauge haben wir übrigens erwartet. Harpe und Kostanecki¹⁾ haben nämlich durch partielle Entalkylierung des 3,3'-Diäthoxyflavons einen 3,3'-Dioxyflavon-monomethyläther erhalten, der seiner Entstehung nach entweder das 3-Aethoxy-3'-Oxyflavon oder das 3-Oxy-3'-Aethoxyflavon sein konnte. Da der Monomethyläther mit dem 3-Oxyflavon wenig Analogie zeigte und sich von der letzteren Verbindung besonders dadurch unterschied, dass er ein in Natronlauge schwer lösliches, gelbes Natriumsalz lieferte, so wurde er als das 3-Aethoxy-3'-Oxyflavon beschrieben. Durch die Darstellung des 3'-Oxyflavons, welches mit dem in Rede stehenden Methyläther vollständige Analogie besitzt, erhält die damalige Ermittelung von Harpe und Kostanecki eine gewichtige Stütze.

^{3'}
3'-Acetoxyflavon, $C_{15}H_{10}O_2(O.CO.CH_3)$.

Weisse Nadeln oder Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt 97°.

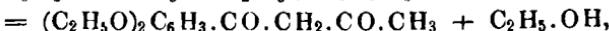
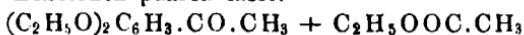
$C_{17}H_{12}O_4$. Ber. C 72.85, H 4.28.
Gef. » 72.68, » 4.66.

Bern, Universitätslaboratorium.

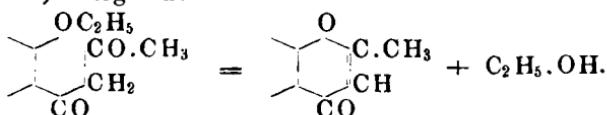
**261. St. v. Kostanecki und J. Tambor:
Synthesen in der Chromongruppe.**

(Eingegangen am 20. Mai 1901.)

Durch die Mittheilungen von Bloch und Kostanecki²⁾, sowie von Crivelli und Kostanecki³⁾ ist gezeigt worden, dass sich Essigsäureäthylester bei Gegenwart von metallischem Natrium sowohl mit Resacetophenondiäthyläther als auch mit Chinacetophenondiäthyläther zu β -Diketonen paaren lässt:



welch' letztere Verbindungen beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure in Chromonderivate (das 3-Oxy- β -Methylchromon, resp. das 2-Oxy- β -Methylchromon) übergehen:



¹⁾ Diese Berichte 33, 322 [1900].

²⁾ Diese Berichte 33, 571 [1900].

³⁾ Diese Berichte 33, 2512 [1900].