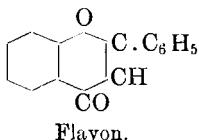
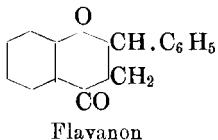
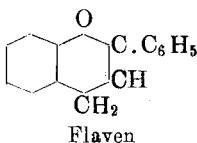
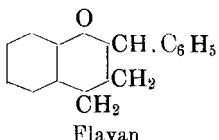


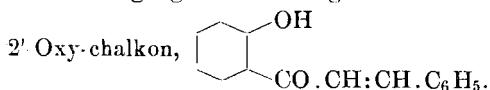
393. St. v. Kostanecki und W. Szabrański: Synthese des Flavanons.

(Eingegangen am 24. Juni 1904.)

Vom Flavan und vom Flaven leiten sich als wichtige Ketoderivate das Flavanon und das Flavon ab:



Während das Flavon schon vor einigen Jahren nach zwei verschiedenen Methoden synthetisiert worden ist, ist das Flavanon bisher unbekannt geblieben, trotzdem verschiedene Versuche ausgeführt wurden, um es durch Einwirkung von Benzaldehyd auf *o*-Oxy-acetophenon darzustellen. Es bildete sich aber bei dieser Reaction unter allen Bedingungen statt des gesuchten Flavanons das mit ihm isomere



Erst die Beobachtung von Kostanecki, Lampe und Tambor<sup>1)</sup>, dass die *o*-Oxy-chalkone ganz allgemein durch Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit verdünnten Mineralsäuren in Flavanone übergehen, erlaubte uns, die Synthese des einfachsten Flavanons in Angriff zu nehmen.

Das für die Herstellung des 2'-Oxy-chalkons nothwendige *o*-Oxy-acetophenon haben wir durch Entmethylirung (Erhitzen mit Salzsäure auf 120°) des *o*-Methoxy-acetophenons dargestellt, welch' letztere Verbindung sich ohne Schwierigkeiten nach der vor Kurzem von Klages<sup>2)</sup> veröffentlichten Vorschrift in grösserer Menge gewinnen lässt. Die Paarung des *o*-Oxy-acetophenons mit Benzaldehyd wurde unter den von Feuerstein und Kostanecki<sup>3)</sup> angegebenen Bedingungen vorgenommen. Das hierbei entstandene 2'-Oxy-chalkon liess sich dann auf folgende Weise in das Flavanon umwandeln:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 773 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 3538 [1903].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 31, 715 [1898].

Eine Lösung von 2'-Oxy-chalkon (2 g) in Alkohol (100 ccm) wird mit verdünnter Salzsäure (10 g Salzsäure und 25 ccm Wasser) versetzt und 24 Stdn. lang auf dem Wasserbade am Rückflusskübler erhitzt. Man giesst darauf den Kolbeninhalt in eine Schale und lässt den Alkohol auf dem Wasserbade verdunsten, bis die Flüssigkeit trübe zu werden beginnt. Bei langsamem Erkalten scheiden sich alsdann ölige Tropfen ab, welche der Hauptsache nach aus unverändertem Chalkon bestehen. Sobald sich ihre Menge nicht vermehrt, wird die Flüssigkeit filtrirt und für einige Zeit sich selbst überlassen. Es scheiden sich farblose, voluminöse, gekrümmte Nadelchen ab, die mehrmals aus verdünntem Alkohol umkristallisiert werden.

Das Flavanon,  $C_{15}H_{12}O_2$ , schmilzt bei 75—76°. Es besitzt einen angenehmen, schwach aromatischen Geruch. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit schwach gelber, von alkoholischer Natronlauge mit orangegelber Farbe aufgenommen.

$C_{15}H_{12}O_2$ . Ber. C 80.35, H 5.35.

Gef. » 80.07, » 5.35.

Dass die von uns erhaltene Verbindung in der That das gesuchte Flavanon vorstellt, haben wir bewiesen, indem wir sie nach der Methode von Kostanecki, Levi und Tambor<sup>1)</sup> in das Flavon überführten.

Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung des Flavanons in Schwefelkohlenstoff mit einem Mol. Brom versetzt, um das  $\alpha$ -Bromflavanon zu erhalten. Es trat Entfärbung der Lösung unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure ein; die Reinigung des nach dem Abdampfen des Lösungsmittels zurückgebliebenen, gelblich gefärbten Rückstandes bot aber Schwierigkeiten. Wegen des kostbaren Ausgangsmaterials haben wir auf die Reindarstellung des  $\alpha$ -Brom-flavanons verzichtet und direct die alkoholische Lösung des Rohproductes mit starker Kalilauge versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich rothgelb und auf Wasserzusatz fiel ein dickes Oel aus, das in der Kälte kristallinisch erstarrte. Nach dem Umkristallisiren aus Ligroin erhielten wir völlig reines Flavon mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften.

Zum Schluss möchten wir darauf aufmerksam machen, dass hiermit eine dritte Synthese des Flavons gegeben ist, die verschieden von den beiden früheren<sup>2)</sup> ist.

Bern, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 326 [1899].

<sup>2)</sup> Feuerstein u. Kostanecki, diese Berichte 31, 1757 [1898]; Kostanecki u. Tambor, diese Berichte 33, 330 [1900].