

0.1387 g Sbst.: 0.1693 g AgBr. — 0.1690 g Sbst.: 4.6 ccm N (17°, 730 mm).

$C_{15}H_{10}ONBr_3$. Ber. N 3.05, Br 52.14.
Gef. » 3.08, » 51.94.

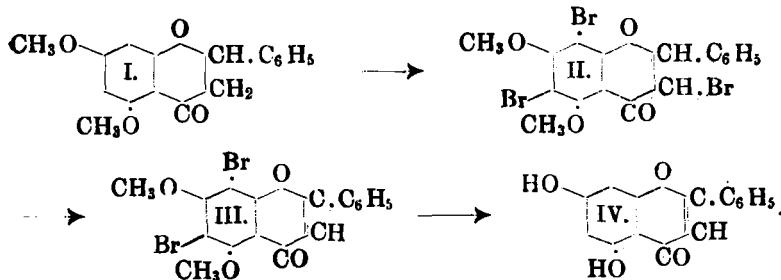
Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird die Verbindung unter Bromentwickelung in complicirter Weise zersetzt; unter den dabei entstehenden Producten finden sich merkwürdigerweise erhebliche Mengen regenerirten α -Phenyl- α -oxyzimmtsäurenitrils.

482. St. v. Kostanecki und V. Lampe: Eine zweite Synthese des Chrysins.

(Eingegangen am 1. August 1904.)

Vor kurzem haben Fainberg und Kostanecki¹⁾ über eine neue Synthese des Luteolins berichtet. In ganz derselben Weise liess sich nun, wie übrigens zu erwarten war²⁾, auch das Chrysin darstellen.

Das 1.3-Dimethoxy-flavanon (I), welches uns als Ausgangsmaterial für die Synthese des Galangins gedient hat³⁾, wurde mit 3 Mol. Brom bromirt und das entstandene 2.4- α -Tribrom-1.3-dimethoxy-flavanon (II) mit alkoholischem Kali behandelt. Es resultirte das 2.4-Dibrom-1.3-dimethoxy-flavon (III), welches beim Kochen mit Jodwasserstoff-säure unter Rückwärtssubstitution der beiden Bromatome und unter vollständiger Entmethylirung in das 1.3-Dioxy-flavon (IV), d. i. das Chrysin, überging.



2.4- α -Tribrom-1.3-dimethoxy-flavanon (Formel II).

Die Bromirung geschah in Chloroformlösung. Der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückgebliebene, gelblich gefärbte

¹⁾ Diese Berichte 37, 2625 [1904].

²⁾ Kostanecki und Tambor, diese Berichte 37, 792 [1904].

³⁾ Kostanecki, Lampe und Tambor, diese Berichte 37, 2803 [1904].

Rückstand wurde mit Aether gewaschen und alsdann aus ziemlich viel Benzol umkristallisiert. Wir erhielten kleine, weisse Prismen, welche bei 174—175° unter Zersetzung schmolzen.

$C_{17}H_{13}Br_3O_4$. Ber. C 39.15, H 2.49, Br 46.06.
Gef. » 39.18, » 2.53, » 45.90.

2.4-Dibrom-1.3-dimethoxy-flavon (Formel III).

Löst man das 2.4- α -Tribrom 1.3-dimethoxy-flavanon in siedendem Alkohol auf und setzt starke Kalilauge hinzu, so färbt sich die Lösung röthlich, und alsbald beginnt die Ausscheidung von feinen Nadelchen, deren Menge sehr rasch zunimmt. Durch starkes Schütteln unterstützt man die vollständige Umsetzung und krystallisiert das nach dem Trocknen gelblich gefärbte Product aus Eisessig-Alkohol um. Es resultieren farblose, kleine Nadeln, welche bei 253° schmelzen.

$C_{17}H_{12}Br_2O_4$. Ber. C 46.36, H 2.72, Br 36.36.
Gef. » 46.44, » 3.15, » 36.09.

Chrysin [1.3-Dioxy-flavon (Formel IV)].

Behufs Ueberführung des 2.4-Dibrom-1.3-dimethoxy-flavons in das Chrysin wurde die fein pulverisierte Substanz mit Jodwasserstoff-säure mehrere Stunden lang erwärmt. Der nach dem Eingießen in Natriumbisulfatlösung erhaltene Niederschlag krystallisierte aus Alkohol in schönen, dünnen Täfelchen, die jedoch noch nicht rein gelb gefärbt waren. Um den spurenweise entstandenen rothen Farbstoff zu entfernen, haben wir die alkoholische Lösung des Chrysins mit einigen Tropfen Bleiacetatlösung¹⁾ versetzt, den entstandenen Niederschlag abfiltrirt und das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat eingeengt. Beim Erkalten der fast farblosen Lösung erhielten wir das Chrysin in völlig reinem Zustande.

$C_{15}H_{10}O_4$. Ber. C 70.86, H 3.93.
Gef. » 70.55, » 4.08.

Bern, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Vergl. die Mittheilungen von Schunck und Römer: »Ueber Metabenzhydroxyanthrachinon und Anthraflavinsäure aus Metaoxybenzoësäure« (diese Berichte 11, 970 [1878]) und von Kostanecki und Niementowski: »Ueber die isomeren Dioxydimethylanthrachinone« (diese Berichte 18, 2140 [1885]).