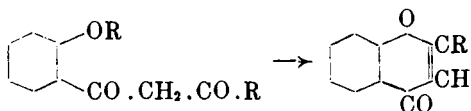


Der soeben beschriebene Versuch lehrt auch, daß Essigäther ein gutes Extraktionsmittel für die neue Säure ist; vielleicht kann ich aus verschiedenen Mutterlaugen, die von früheren Saftverarbeitungen her aufbewahrt sind, jetzt noch etwas von der gleichen Substanz zur genaueren Untersuchung gewinnen.

## 280. Siegfried Ruhemann: Über ein einfaches Verfahren zur Darstellung der Flavone und über die Synthese des Thioflavons.

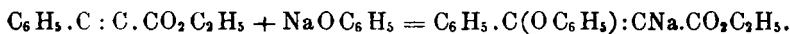
(Eingegangen am 23. Juni 1913.)

Nachdem v. Kostanecki und seine Mitarbeiter gezeigt hatten, daß sich die Alkyläther aromatischer *o*-Oxy- $\beta$ -diketone beim Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure unter gleichzeitiger Entalkylierung in Derivate des  $\gamma$ -Pyrons nach dem Schema:

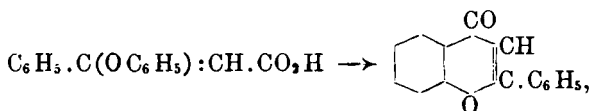


umwandeln lassen, habe ich im Anschluß an meine Arbeiten über ungesättigte Carbonsäureester versucht, die Darstellung der Flavone auf einem anderen Wege zu erzielen.

In Gemeinschaft mit mehreren Schülern habe ich gezeigt<sup>1)</sup>, daß sich der Phenyl-propionssäureester mit Natriumphenolaten in folgendem Sinne vereinigt:



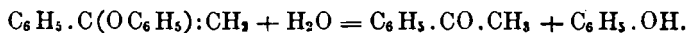
Die aus den Additionsprodukten hervorgehenden Ester werden durch Alkali leicht in die  $\beta$ -Oxyaryl-zimtsäuren übergeführt. Versuche, diese zu kondensieren und so zum Flavon,



und seinen Homologen zu gelangen, scheiterten an der leichten Zersetzlichkeit der Säuren. Beim Erhitzen spalten sie Kohlensäure ab unter Bildung von Phenoxy-styrol,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OC}_6\text{H}_5):\text{CH}_2$ , und

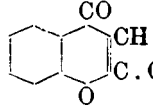
<sup>1)</sup> Soc. 77, 984, 1119, 1179 [1900]; 79, 918, 1185 [1901].

seiner Analogen, die ihrerseits durch Schwefelsäure in Acetophenon und Phenole gespalten werden; z. B.:



Dieselbe Zersetzung erleiden die  $\beta$ -Oxyaryl-zimtsäuren bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure, ohne daß die gleichzeitige Bildung der Flavone sich nachweisen läßt.

Weit beständiger als diese Derivate der Zimtsäure erweisen sich die Oxyaryl-fumarsäuren, deren Ester durch Behandlung von Acetylen-dicarbonsäureester oder Chlor-fumarsäureester mit den Natriumphenolaten entstehen. Die aus denselben durch Hydrolyse erhältlichen Säuren — z. B. Phenoxy-fumarsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}(\text{OC}_6\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  — werden durch konzentrierte Schwefelsäure

in Benzo- $\gamma$ -pyron-carbonsäure, , und ihre

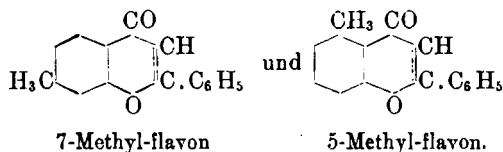
Analogen umgewandelt, aus denen beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure die Chromone entstehen. Auf diese Weise gelang es<sup>1)</sup>, eine Reihe von Verbindungen dieser Körperklasse mit Leichtigkeit zu gewinnen. Allein die Ausbeute ist keineswegs quantitativ, da ein Teil der Oxyaryl-fumarsäuren durch die Schwefelsäure in ähnlicher Richtung zersetzt wird, wie die entsprechenden Derivate der Zimtsäure.

Ich habe kürzlich das Studium der  $\beta$ -Oxyaryl-zimtsäuren wieder aufgenommen, und es ist mir nunmehr gelungen, sie auf bequeme Weise in die Flavone überzuführen. Diese Umwandlung geht mit größter Leichtigkeit vor sich durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ihre Säurechloride, und es ist nicht nötig, diese erst zu isolieren; es genügt, die  $\beta$ -Oxyaryl-zimtsäuren, suspendiert in Benzol, mit der berechneten Menge von Phosphorpentachlorid zu behandeln und nach erfolgter Einwirkung die erhaltene Lösung mit Aluminiumchlorid zu versetzen. Die Reaktion, die unter Erwärmung vor sich geht, ist im Laufe einer halben Stunde beendet und liefert die Flavone in nahezu theoretischer Ausbeute.

Auf diese Weise wurde das Flavon und mehrere seiner Homologen dargestellt, welche die Alkylgruppen im Benzolkern des Benzo- $\gamma$ -pyrons enthalten.

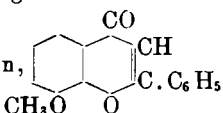
<sup>1)</sup> l. c. und Soc. 79, 470 [1901].

Bei der aus dem *m*-Kresol und Phenyl-propionlsäureester entstehenden  $\beta$ -*m*-Kresoxy-zimtsäure ist die Möglichkeit der Bildung zweier isomerer Methylflavone gegeben, nämlich:



Tatsächlich entsteht ein Gemenge beider Verbindungen, die sich durch Krystallisation nicht trennen lassen.

Dasselbe Verfahren, das zur Bildung des Flavons führt, läßt sich erfolgreich auch zur Darstellung der Oxy-flavone anwenden. Wie früher<sup>1)</sup> berichtet, erhält man aus Guajacol und Äthyl-phenyl-propionlat den Guajacoxy-zimtsäureester,  $\text{CH}_3\text{O}(2).\text{C}_6\text{H}_4(1).\text{O}.\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5):\text{CH}.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , der durch Alkali zu der entsprechenden Säure verseift wird. Diese wird durch Phosphorpentachlorid und darauf folgende Behandlung mit Aluminiumchlorid nahezu quantitativ in

das 8-Methoxy-flavon, , übergeführt. Durch Er-

hitzen mit Jodwasserstoffsäure wird der Äther entmethyliert unter Bildung des 8-Oxy-flavons.

Dieses unterscheidet sich von den bekannten Oxyflavonen, die das Hydroxyl im Benzolkern des Benzo- $\gamma$ -pyrons enthalten, nämlich dem 6-Oxy-flavon<sup>2)</sup> und dem 7-Oxy-flavon<sup>3)</sup>, durch seinen höheren Schmelzpunkt. Es ist von Interesse, daß er (249—250°) 9° höher liegt als der des 7-Oxy-flavons (240°) und dieser wiederum 9° höher als der des 6-Oxyflavons (231—232°). Mit der Entfernung der Hydroxylgruppe von dem Pyron-Sauerstoff sinkt daher der Schmelzpunkt um eine konstante Größe, und man wird wohl bei dem noch fehlenden 5-Oxyflavon den Schmp. 222° erwarten dürfen.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den entsprechenden Methylflavonen; auch hier hat das 8-Methylflavon den höchsten Schmelzpunkt. Ob auch in diesem Falle die Schmelzpunkte mit der Entfernung der Methyl-Gruppen von dem Pyron-Sauerstoff um eine konstante Größe sinken, läßt sich vorläufig nicht entscheiden, da das aus

<sup>1)</sup> Ruhemann und Stapleton, Soc. 77, 1180 [1900].

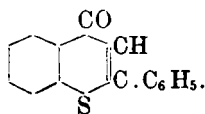
<sup>2)</sup> v. Kostanecki, Levi und Tambor, B. 32, 331 [1899].

<sup>3)</sup> Emilewicz und v. Kostanecki, B. 31, 703 [1898].

dem *m*-Kresol erhältliche Produkt ein Gemenge von 7- und 5-Methylflavon ist.

Bekanntlich zeigen die Lösungen des Flavons und vieler seiner Derivate in konzentrierter Schwefelsäure eine blaue bzw. grünliche Fluoreszenz. Meine Beobachtungen deuten darauf hin, daß diese Erscheinung äußerst schwach oder gar nicht auftritt bei den Derivaten des Flavons, in welchen die *ortho*-Stellung zum Pyron-Sauerstoff im Benzolkern des Benzo- $\gamma$ -pyrons besetzt ist; so ist z. B. bei den schwefelsauren Lösungen des 8-Methoxy-flavons, des 8-Oxy-flavons und des 8-Methyl-flavons kaum eine Fluoreszenz wahrnehmbar, während die Lösungen der aus dem *p*- und *m*-Kresol erhältlichen Methylflavone deutlich blau fluorescieren.

Dieselbe Methode, welche die Flavone liefert, eignet sich auch zur Darstellung des Repräsentanten dieser Gruppe in der Schwefelreihe, dem Thioflavon,



Wie früher<sup>1)</sup> gezeigt wurde, entsteht durch Vereinigung des Thiophenols (in der Form seiner Natriumverbindung) mit Äthylphenylpropiolat  $\beta$ -Phenylthio-zimtsäureester, der durch Verseifung mittels Alkali die entsprechende Säure,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_5):\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , liefert. Diese verhält sich wie die  $\beta$ -Oxyaryl-zimtsäuren: Beim Erhitzen spaltet sie Kohlensäure ab unter Bildung von Thiophenylstyrol,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_5):\text{CH}_2$ ; durch Phosphorpentachlorid und darauf folgende Einwirkung von Aluminiumchlorid wird sie in Thioflavon umgewandelt. Dies ähnelt in seinem Verhalten den Flavonen; es löst sich, wenn auch schwierig, in Salzsäure unter Bildung des Sulfoniumsalzes, das jedoch, ebenso wie das Platindoppelsalz, durch Wasser in seine Komponenten zerlegt wird.

Voraussichtlich wird sich die geschilderte Methode, welche zu den Flavonen führt, auch für die Darstellung der Chromone eignen, die aus den Oxyaryl-fumarsäuren unter Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure als Kondensationsmittel in wenig guter Ausbeute erhalten werden. Versuche in dieser Richtung sind im Gange; außerdem beabsichtige ich, das oben angedeutete Verfahren zur Gewinnung der Polyoxy-flavone und der Analogen des Thioflavons zu verwenden.

<sup>1)</sup> Ruhemann und Stapleton, l. c. S. 1181.

## Experimenteller Teil.

## Darstellung des Flavons.

Die für diesen Zweck erforderliche  $\beta$ -Phenoxy-zimtsäure wurde im wesentlichen nach dem vorher beschriebenen Verfahren<sup>1)</sup> gewonnen mit der Abweichung, daß die Hydrolyse ihres Esters durch die berechnete Menge alkoholischen Kalis bewirkt wurde; es geschah dies, um eine weitere Zersetzung zu verhüten.

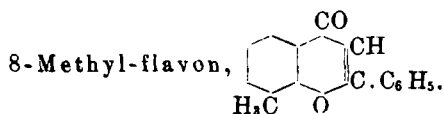
Die Säure (5 g) wird in Benzol (ca. 50 g), das über Natrium getrocknet war, suspendiert und mit Phosphorpentachlorid (3.8 g) versetzt. Die Reaktion findet bereits bei gewöhnlicher Temperatur statt, rascher jedoch bei schwachem Erwärmen. Zu der in wenigen Minuten erhaltenen gelben Lösung fügt man allmählich Aluminiumchlorid (11–12 g) und mäßigt die erfolgende Wärmeentwicklung durch Wasserkühlung. Die Flüssigkeit nimmt eine tiefbraune Farbe an, und das Metallchlorid verschwindet zum größten Teil. Nach Verlauf einer halben Stunde wird die Lösung auf Eis gegossen und mit Äther extrahiert. Die Benzol-Ätherschicht wird alsdann mit verdünntem Alkali, zum Schluß mit Wasser geschüttelt und Benzol und Äther abdestilliert. Das zurückbleibende Öl erstarrt beim Erkalten zu einer gelben Masse, die sich in kochendem Petroläther (Sdp. 60–80°) löst und sich beim Abkühlen in farblosen, seideglänzenden Nadeln abscheidet.

Die Substanz ist durch den Schmelzpunkt (97–98°), durch die blaue Fluorescenz ihrer Lösung in konzentrierter Schwefelsäure und durch die Analyse als Flavon charakterisiert. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

0.2060 g Sbst.: 0.6110 g CO<sub>2</sub>, 0.0840 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.05, H 4.50.

Gef. » 80.89, » 4.53.



Für seine Gewinnung aus der früher<sup>2)</sup> beschriebenen  $\beta$ -o-Kresoxy-zimtsäure dient das oben befolgte Verfahren. Die nach Zusatz von Aluminiumchlorid zu der abgekühlten, benzolischen Lösung des Einwirkungsprodukts von Phosphorpentachlorid auf die Säure erhaltene braune Flüssigkeit nimmt beim Zusammenbringen mit Eis eine gelbe Farbe an und infolge der geringen Löslichkeit des 8-Methyl-flavons in Benzol scheidet sich jenes zum größten Teil ab. Aus der Benzolschicht gewinnt man in üblicher Weise eine weitere Menge des Methyl-flavons.

<sup>1)</sup> Ruhemann und Beddow, Soc. 77, 985 [1900].

<sup>2)</sup> Ruhemann und Beddow, l. c. S. 987.

Es ist gelb gefärbt, verliert jedoch seine Farbe bei wiederholter Behandlung seiner kochenden, alkoholischen Lösung mit Tierkohle und krystallisiert dann in farblosen Nadeln, die bei  $170^{\circ}$  schmelzen.

0.2200 g Subst.: 0.6565 g  $\text{CO}_2$ , 0.1038 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$ . Ber. C 81.36, H 5.08.

Gef. » 81.38, » 5.04.

Das 8-Methyl-flavon ist nur sehr wenig löslich in Petroläther, es löst sich schwer in kaltem, leicht jedoch in siedendem Alkohol und wird beim Kochen mit konzentrierter Kalilauge allmählich zersetzt unter Bildung von Acetophenon. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Körper mit hellgelber Farbe ohne wahrnehmbare Fluorescenz.

### 5- und 7-Methyl-flavon.

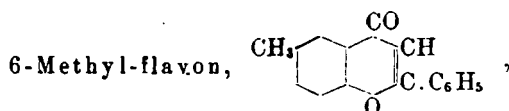
Wie oben angedeutet, entsteht aus der früher<sup>1)</sup> beschriebenen  $\beta$ -*m*-Kresoxy-zimtsäure ein Gemenge von 5- und 7-Methyl-flavon. Wird die braune Lösung, welche durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und alsdann von Aluminiumchlorid auf die Suspension der Säure in Benzol erhalten wird, auf Eis gegossen, so schlägt die Farbe in Gelb um, und es scheidet sich ein festes Produkt ab, das von Äther beim Schütteln aufgenommen wird. Nach dem Abdampfen des Äthers und Benzols aus dem mit Alkali, alsdann mit Wasser gewaschenen und durch Chlorcalcium getrockneten Auszuge erhält man ein Öl, das beim Erkalten fest wird. Die Substanz wird von kochendem Petroläther aufgenommen, und nach Behandlung der Lösung mit Tierkohle scheidet sie sich in fast farblosen Prismen ab.

0.2060 g Subst.: 0.6145 g  $\text{CO}_2$ , 0.0935 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$ . Ber. C 81.36, H 5.08.

Gef. » 81.35, » 5.04.

Der Körper schmilzt allmählich bei  $105$ — $115^{\circ}$ , und diese Tatsache deutet darauf hin, daß es ein Gemenge von 5- und 7-Methyl-flavon ist; er löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit hellgelber Farbe, und diese Lösung zeigt eine deutliche blaue Fluorescenz.



entsteht aus der  $\beta$ -*p*-Kresoxy-zimtsäure<sup>2)</sup> — in nahezu theoretischer Ausbeute — unter denselben Bedingungen wie die anderen Flavone. Es ist mäßig löslich in kaltem, reichlich in heißem Alkohol; zur Reinigung eignet sich auch in diesem Falle Petroläther. Von diesem wird es bei Siedehitze schwer aufgenommen und krystallisiert aus der Lösung in farblosen Nadeln, die scharf bei  $122$ — $123^{\circ}$  schmelzen.

<sup>1)</sup> l. c. S. 1120.

<sup>2)</sup> l. c. S. 988.

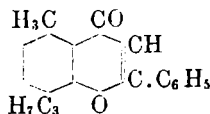
0.2040 g Sbst.: 0.6085 g CO<sub>2</sub>, 0.0960 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.35, H 5.08.

Gef. » 81.35, » 5.23.

Wie oben erwähnt, zeigt die Lösung dieses Methyl-flavons eine blaue Fluoreszenz.

8-Isopropyl-5-methyl-flavon,



Zu seiner Gewinnung dient die  $\beta$ -Thymoxy-zimtsäure, welche aus dem Anlagerungsprodukt von Natriumthymolat an Äthyl-phenyl-propiolat durch Hydrolyse mittels alkoholischen Kalis entsteht<sup>1)</sup>. Die dunkle Lösung, welche durch Behandlung der Suspension der Säure (6.2 g) in Benzol, zunächst mit Phosphorpentachlorid (4.3 g) und darauf mit Aluminiumchlorid (15 g) sich bildet, wird auf Eis gegossen und das sich teilweise ausscheidende Isopropyl-methyl-flavon durch Schütteln mit Äther in Lösung gebracht. Der mit Alkali, alsdann mit Wasser gewaschene und mit Chlorcalcium getrocknete benzolisch-ätherische Auszug liefert nach Verdampfung des Lösungsmittels ein gelbliches, bald erstarrendes Öl. Das Produkt wird mit wenig kaltem Petrol-äther gewaschen und alsdann in kochendem Petroläther gelöst, von dem es ziemlich leicht aufgenommen wird.

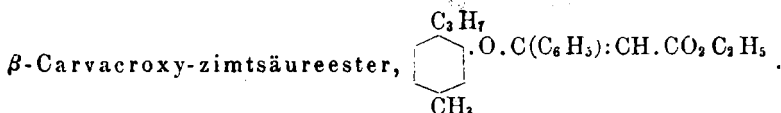
Beim Erkalten scheiden sich farblose Nadeln ab, die im Aussehen dem einfachen Flavon zum Verwechseln ähnlich sind und bei 143–144° schmelzen.

0.2115 g Sbst.: 0.6355 g CO<sub>2</sub>, 0.1225 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 82.01, H 6.48.

Gef. » 81.95, » 6.44.

Das 8-Isopropyl-5-methyl-flavon ist leicht löslich in Äther und in kochendem Alkohol; seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelb und zeigt eine kaum erkennbare Fluoreszenz.



Dieser für die Darstellung des mit vorstehender Verbindung isomeren Flavons erforderliche Ester ist noch nicht bekannt. Er entsteht durch Zu-

<sup>1)</sup> Soc. 79, 918. Es sei hier auf einen Irrtum hingewiesen, der sich beim Drucke dieser Mitteilung in dem englischen Journal eingeschlichen hat. Die aus der Thymoxy-fumarsäure und der isomeren Carvacroxy-fumarsäure entstehenden Kondensationsprodukte sind fälschlich als Methyl-propyl-1.4-benzopyrone anstatt als Methyl-isopropyl-1.4-benzo-pyrone bezeichnet. Dieser Fehler ist bereits in Beilsteins Handbuch richtig gestellt.

satz von Phenyl-propionsäureester (17.4 g) zu einer heißen Lösung von Natrium (2.3 g) in einem Überschuß von Carvacrol. Beim Erkalten geseht das Produkt zu einer dunkelbraunen, pechartigen Masse, die durch Schütteln mit Äther und verdünnter Schwefelsäure in Lösung geht. Die ätherische Schicht wird von dem unangegriffenen Phenol durch mehrfache Behandlung mit Alkali befreit, alsdann mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet.

Das nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende Öl wird im Vakuum fraktioniert; man erhält so den Carvoxy-zimtsäureester in nahezu quantitativer Ausbeute als ein gelbes, bei 225° unter 12 mm Druck siedendes, dickflüssiges Öl.

0.2330 g Sbst.: 0.6650 g CO<sub>2</sub>, 0.1572 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 77.78, H 7.40.

Gef. » 77.83, » 7.50.

### β-Carvacroxy-zimtsäure.

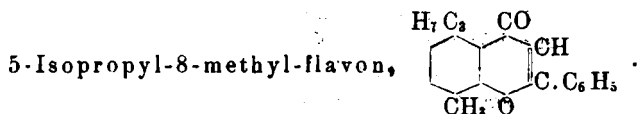
Der Ester wird durch einstündiges Kochen mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis verseift. Nach dem Abdampfen des Alkohols und Versetzen des in Wasser gelösten Rückstands mit verdünnter Schwefelsäure wird die Carvacroxy-zimtsäure als Öl gefällt, das im Laufe eines Tages erstarrt. Die Säure wird leicht von Alkohol aufgenommen und scheidet sich auf Zusatz von Wasser zu der vorher mit Tierkohle entfärbten Lösung als Emulsion ab, die nach einiger Zeit zu einem Magma farbloser Nadeln geseht.

Aus Petroläther, in dem die Säure reichlich löslich ist, wird sie beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels in schön ausgebildeten rhombischen Krystallen erhalten. Sie schmelzen allmählich bei 103—127°; dieses Verhalten erklärt sich durch die Leichtigkeit, mit der die Säure unter Verlust von Kohlensäure in Carvacroxy-styrol übergeht, tatsächlich macht sich diese Zersetzung durch die Bildung von Gasbläschen bemerkbar, bevor vollständiger Schmelzfluß eingetreten ist.

0.2035 g Sbst.: 0.5735 g CO<sub>2</sub>, 0.1215 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 77.03, H 6.76.

Gef. » 76.86, » 6.63.



Die Umwandlung der Carvacroxy-zimtsäure in dieses Flavon läßt sich leicht in derselben Weise bewerkstelligen, wie dies für die Kondensation der β-Oxyaryl-zimtsäuren zu den entsprechenden Flavonen oben angegeben ist. Behufs Reinigung des 5-Isopropyl-8-methyl-flavons wird es in Petroläther gelöst, von dem es selbst beim Kochen recht



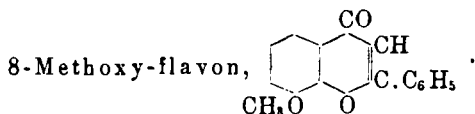
schwer aufgenommen wird; aus dieser Lösung schießt es in farblosen, bei 149—150° schmelzenden Prismen an.

0.2030 g Subst.: 0.6090 g CO<sub>2</sub>, 0.1170 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 82.01, H 6.48.

Gef. » 81.82, » 6.40.

Die Lösung dieses Körpers in konzentrierter Schwefelsäure ist gelb und zeigt eine schwache, grünliche Fluoreszenz.



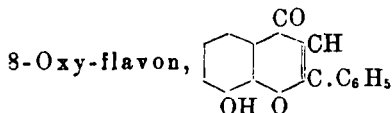
Diese Verbindung wird aus der bereits früher beschriebenen  $\beta$ -Guajacox-y-zimtsäure<sup>1)</sup> gewonnen. Das Flavon scheidet sich größtenteils ab, wenn die in üblicher Weise erhaltene braune Lösung des Reaktionsprodukts auf Eis gegossen wird. Eine weitere kleine Menge läßt sich aus der benzolischen Lösung isolieren. Das 8-Methoxy-flavon ist sehr wenig löslich in Petroläther; von kochendem Alkohol wird es reichlich aufgenommen und krystallisiert aus der durch Tierkohle entfärbten Lösung in farblosen, bei 199—200° schmelzenden, seideglänzenden Nadeln.

0.1845 g Subst.: 0.5150 g CO<sub>2</sub>, 0.0795 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.19, H 4.76.

Gef. » 76.13, » 4.79.

Die Lösung dieses Körpers in konzentrierter Schwefelsäure ist gelb und läßt keine Fluoreszenz erkennen.



Durch Kochen des 8-Methoxy-flavons mit Jodwasserstoffsäure (D. 1.7) unter gewöhnlichem Druck wird es recht langsam entmethyliert, weit schneller — und zwar im Laufe von 4 Stunden — findet dies statt beim Erhitzen der Substanz mit der Säure im Einschlußrohr bei 130—140°. Das dunkel gefärbte Reaktionsprodukt wird durch Waschen mit schwefliger Säure gelb und löst sich in verdünnter Kalilauge vollständig.

Von siedendem Alkohol wird es schwer aufgenommen und krystallisiert daraus in farblosen, bei 249—250° schmelzenden Nadeln.

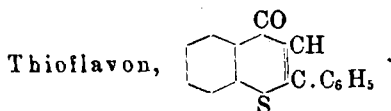
0.1970 g Subst.: 0.5460 g CO<sub>2</sub>, 0.0735 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 75.63, H 4.20.

Gef. » 75.59, » 4.14.

<sup>1)</sup> Ruhemann und Stapleton, Soc. 77, 1180.

8-Oxy-flavon ist unlöslich in Äther; seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid gelbbrot gefärbt; es wird von Alkali mit tiefgelber Farbe aufgenommen; in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe ohne wahrnehmbare Fluoreszenz.



Wie oben angedeutet, läßt sich dieselbe Reaktion, die zu den Flavonen führt, auch zur Gewinnung des Thioflavons verwenden.

Die für diesen Zweck erforderliche  $\beta$ -Phenylthio-zimtsäure,  $C_6H_5 \cdot C(S \cdot C_6H_5) : CH \cdot CO_2H$ , wurde in der früher<sup>1)</sup> beschriebenen Weise dargestellt und suspendiert in Benzol, nacheinander mit Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid behandelt. Die auch in diesem Falle entstehende dunkelbraune Lösung wird auf Zusatz von Eis hellgelb. Nach ein- bis zweimaligem Ausschütteln mit Äther, Waschen der Benzol-Äther-Schicht und Verdampfen des Lösungsmittels erhält man das Thioflavon.

Es ist wenig löslich in Petroläther, leicht jedoch in kochendem Alkohol und scheidet sich daraus in gelben, bei 126—127° schmelzenden Nadeln ab, die ihre Farbe selbst nach wiederholter Krystallisation behalten. Sie verlieren sie erst nach längerem Kochen der alkoholischen Lösung mit Tierkohle, sind alsdann ganz weiß und schmelzen bei 129—130°.

0.1965 g Sbst.: 0.5450 g  $CO_2$ , 0.0750 g  $H_2O$ . — 0.2835 g Sbst.: 0.2780 g  $BaSO_4$ .

$C_{15}H_{10}OS$ . Ber. C 75.63, H 4.20, S 13.44.

Gef. » 75.64, » 4.24, » 13.46.

Auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Krystalle zunächst gelb und gehen alsdann in Lösung; diese ist hellgelb und fluoresciert nicht.

Thioflavon löst sich in warmer, konzentrierter Salzsäure unter Bildung des Sulfoniumsalzes, das jedoch durch Wasser in seine Komponenten gespalten wird; Platinchlorid fällt aus der salzsauren Lösung ein gelbes, gelatinöses Platindoppelsalz, das gleichfalls unbeständig und beim Waschen mit Wasser zerlegt wird.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Stanley I. Levy, der mich bei der Ausführung der Analysen unterstützt hat, meinen besten Dank zu sagen.

Cambridge, Chem. Laboratorium der Universität.

<sup>1)</sup> Ruhemann und Stapleton, Soc. 77, 1181.