

0.2054 g Subst.: 0.502 g CO<sub>2</sub>, 0.113 g H<sub>2</sub>O.

$C_{20}H_{22}O_6$ . Ber. C 67.00, H 6.1.

Gef. » 66.65, » 6.11.

Weder aus diesem Pentamethyläther noch aus dem von Kostanecki und Tambor<sup>1)</sup> dargestellten 2'-Oxy-4'.6'.2.4-tetramethoxy-chalkon konnten wir bisher das freie Pentaoxy-chalkon gewinnen.

Bern, Universitätslaboratorium.

## 184. J. Tambor: Zur Kenntniss der Oxy-chalkone.

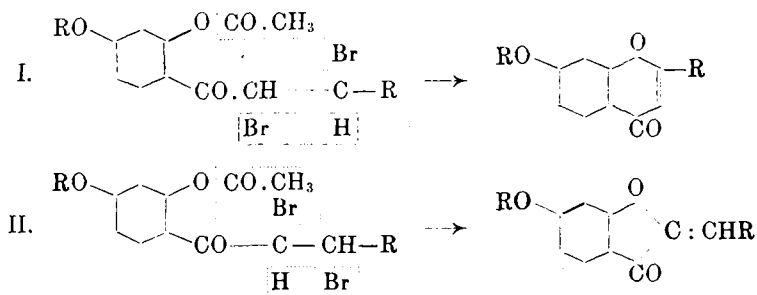
(Eingegangen am 17. Juni 1916.)

Die von St. v. Kostanecki und seinen Schülern erschlossene Gruppe der Oxy-chalkone darf in mehrfacher Hinsicht Interesse beanspruchen:

Erstens gehören ihr, wie neuere Forschungen ergeben haben, einige natürliche Farbstoffe oder Komponenten von solchen an, so das Butein<sup>2)</sup>, der orangerote Blütenfarbstoff der *Butea frondosa* und das Hesperitin<sup>3)</sup>, das Spaltungsprodukt des Glucosids Hesperidin.

Zweitens sind Oxy-chalkone in Oxy-flavone und Oxy-flavonole übergeführt worden, die sich mit einigen gelben Pflanzenfarbstoffen identisch erwiesen, wie z. B. mit Chrysin, Apigenin, Luteolin, Fisetin, Quercetin, Morin.

Nach einer von Kostanecki<sup>4)</sup> ausgearbeiteten Methode bilden sich Alkyläther von Oxy-flavonen oder von Cumaranonderivaten aus Alkyl-*o*-acetoxy-chalkondibromiden durch deren Behandlung mit alkoholischem Kali nach folgendem Schema:



<sup>1)</sup> B. 37, 794 [1904].

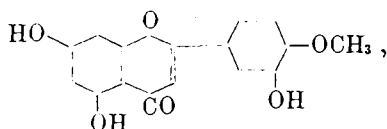
<sup>2)</sup> A. G. Perkin und Hummel, Soc. 85, 1459 [1904]. Göschke und Tambor, B. 44, 3502 [1911].

<sup>2)</sup> Oesterle und Kueny, Ar. 253, 384 [1915]

<sup>4)</sup> Feuerstein und v. Kostanecki, B. 31, 1757 [1898].

Ich habe bereits vor einiger Zeit festgestellt<sup>1)</sup>, daß Oxy-flavone auch entstehen, wenn man acylierte an Stelle der partiell alkylierten Oxy-chalkone anwendet. Die Methode wird dadurch vereinfacht, und die kostspielige Entalkylierung mit Jodwasserstoffsäure umgangen. Um die Brauchbarkeit dieser verbesserten Methode zu prüfen, wurden vorläufig das 3.3'-Dioxy-flavon<sup>2)</sup> und das 3.4'-Dioxy-flavon<sup>3)</sup> auf diesem Wege synthetisiert.

Oesterle und Kueny<sup>4)</sup> ist es bereits gelungen, nach diesem ihnen von mir empfohlenen Verfahren das von Tutin<sup>5)</sup> als 3.2'.4'.6'-Tetraoxy-4-methoxy-chalkon aufgefaßte Hesperitin in Methyl-luteolin,



überzuführen und damit die Ansicht von Tutin zu beweisen.

Drittens endlich lassen sich die *o*-Oxy-chalkone nach der Methode von Kostanecki, Lampe und Tambor<sup>6)</sup> in hydrierte  $\gamma$ -Pyronderivate überführen; so konnte das bereits erwähnte Butein<sup>7)</sup> in das gleichfalls aus *Butea frondosa* isolierte Butin<sup>8)</sup> (7.3'.4'-Trioxy-flavanon) umgewandelt werden.

Um diese Körperklasse näher kennen zu lernen, wurde nun das 7.3'- und das 7.4'-Dioxy-flavanon synthetisiert.

Die Möglichkeit, daß von den zahlreichen, theoretisch vorauszu-  
sehenden Oxy-flavanonen<sup>9)</sup> das eine oder das andere mit einem Natur-  
produkt identisch sei, ist nicht von der Hand zu weisen, weshalb ich  
das Studium der Oxy-flavane weiter zu verfolgen gedenke.

<sup>1)</sup> Oesterle und Kueny, Ar. 253, 387 [1915].

<sup>2)</sup> v. Harpe und v. Kostanecki, B. 33, 322 [1900].

<sup>3)</sup> v. Kostanecki und Osius, B. 32, 321 [1899].

<sup>4)</sup> Oesterle und Kueny, Ar. 253, 390 [1915].

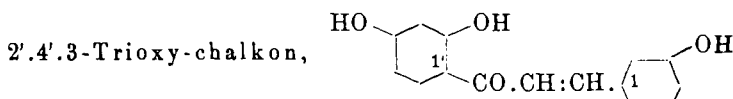
<sup>5)</sup> Soc. 97, 2054 [1910].

<sup>6)</sup> B. 37, 784 [1904].

<sup>7)</sup> Es sei daran erinnert, daß das orangerote Butein in das gelbe Fisetin übergeführt worden ist, und zwar über folgende Zwischenstufen: Butein-trimethyläther, Butin-trimethyläther (Soc. 85, 1459 [1904]);  $\alpha$ -Isonitroso-3.3'.4'-trimethoxy-flavanon (B. 38, 3588 [1905]); 3.3'.4'-Trimethoxy-flavonol, 3.3'.4'-Trioxy-flavonol (Fisetin).

<sup>8)</sup> A. G. Perkin und Hummel, Soc. 85, 1459 [1904]; Göschke und Tambor, B. 45, 186 [1912].

<sup>9)</sup> v. Kostanecki und v. Salis, B. 32, 1030 [1899].



(Bearbeitet von Hrn. A. Eckmann.)

Versetzt man eine warme alkoholische Lösung von 1 g (1 Mol.) *m*-Oxybenzaldehyd und 1.2 g (1 Mol.) Resacetophenon mit einer ebenfalls warmen Lösung von 8 g Kaliumhydrat in 20 g Wasser, so wird die Mischung nach kurzem Stehen dunkelrot. Das Ganze wird mit Wasser verdünnt und unter Kühlung mit Salzsäure angesäuert. Der abgeschiedene Niederschlag wird gut ausgewaschen, zur Befreiung von unverändertem Ausgangsmaterial mit Wasser ausgekocht und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält das 2'.4'.3-Trioxo-chalkon in mikroskopischen, ziegelroten Nadelchen vom Schmp. 209°.

Mit konzentrierter Schwefelsäure betupft, färben sich die Krystalle dunkelrot, die schwefelsaure Lösung ist citronengelb.

0.1511 g Subst.: 0.3884 g CO<sub>2</sub>, 0.0644 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 70.31, H 4.68.

Gef. » 70.10, » 4.73.

2'.4'.3-Triacetoxy-chalkon. Aus absolutem Alkohol sehr schwach gelb gefärbte Nadelchen vom Schmp. 100°.

0.1648 g Subst.: 0.4008 g CO<sub>2</sub>, 0.0786 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 65.96, H 4.71.

Gef. » 66.32, » 4.96.

Durch Paarung molekularer Mengen von *m*-Methoxy-benzaldehyd und Resacetophenon-dimethyläther in alkoholischer Lösung mit wäßriger Kalilauge bildet sich das 2'.4'.3-Trimethoxy-chalkon.

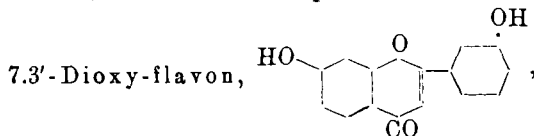
Beim Versetzen der alkoholisch-alkalischen Lösung mit Wasser scheidet sich der Äther ölig ab, wird aber nach öfterem Verreiben mit Alkohol fest. Aus Methylalkohol schwach gelb gefärbte Schuppen vom Schmp. 68°.

0.114 g Subst.: 0.3029 g CO<sub>2</sub>, 0.06 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 72.48, H 6.04.

Gef. » 72.46, » 5.84.

Weil das 2'.4'.3-Triacetoxy-chalkon-dibromid, das durch Bromieren des 2'.4'.3-Triacetoxy-chalkons in Chloroform erhalten wurde, nicht krystallisierte, so wurde das Rohprodukt zur Überführung in das



verwendet.

Eine schwach erwärmte, alkoholische Lösung des 2'.4'.3-Triacetoxy-chalkon-dibromids wurde mit lauwärmer, 40-prozentiger, wäßriger Kalilauge versetzt, und das Ganze noch 10 Minuten erwärmt. Hierauf wurde die Lösung mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert, und die abgeschiedenen gelben Flocken aus Wasser umkrystallisiert. Das erhaltene gelbe Krystallpulver wurde in Alkohol aufgelöst, die filtrierte Lösung eingeengt und mit viel kochendem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Diese Operation wurde so lange wiederholt, bis die erhaltenen schwach gelben Nadelchen den konstanten Schmp. 267° zeigten. Das 7.3'-Dioxy-flavon ist mit dem 3.3'-Dioxy-flavon von Kostanecki und Harpe<sup>1)</sup>, das sie in schönen, weißen, glänzenden Nadeln erhielten, zweifellos identisch. Jenes löst sich gleich diesem in Natronlauge mit schwach gelber Farbe und enthält 1 Mol. Krystallwasser.

0.2295 g Sbst. bis zur Gewichtskonstanz auf 120° erhitzt, verloren 0.0151 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 6.61. Gef. H<sub>2</sub>O 6.57.

0.1184 g Sbst.: 0.2872 g CO<sub>2</sub>, 0.0442 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 66.19, H 4.41.

Gef. » 66.17, » 4.13.

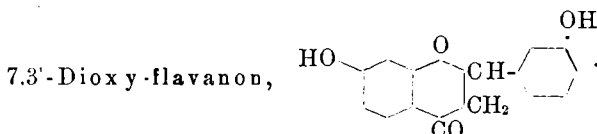
Ein Unterschied ist zwischen dem von Eckmann und dem von Kostanecki und Harpe erhaltenen 7.3'-Dioxy-flavon zu bemerken. Das von diesen aus dem 3.3'-Dimethoxy-flavon durch Entalkylierung mit Jodwasserstoffsäure gewonnene Produkt färbt sich beim Benetzen mit konzentrierter Schwefelsäure schwach gelb, die Schwefelsäurelösung erscheint farblos und fluoresciert blau. Die Krystalle des von Eckmann dargestellten Körpers wurden beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure orangegelb gefärbt, die Schwefelsäurelösung war ebenfalls schwach orangegelb, doch nach 24-stündigem Stehen wurde dieselbe fast farblos und zeigte blaue Fluoreszenz.

Es hatten sich zweifellos neben dem Flavonderivat auch Spuren des Cumaranonderivates gebildet, die den Schmelzpunkt nicht beeinflußten, wie Kostanecki und Osius<sup>2)</sup> Ähnliches bei der Synthese des 3-Äthoxy-4'-methoxy-flavons beobachteten. Kostanecki betont bei dieser Gelegenheit, daß »schon die geringsten Mengen eines Benzal-cumaranon-Abkömmlings sich an der orangeroten Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure erkennen lassen«. Trotz vielfachem Umkrystallisieren gelang es nicht, die Spuren des Cumaranonderivats zu entfernen.

<sup>1)</sup> B. 33, 325 [1900].    <sup>2)</sup> B. 32, 323 [1899].

Die Identität des 7.3'-Dioxy-flavons mit dem 3.3'-Dioxy-flavon konnte noch durch seine Überführung in den Diäthyläther bewiesen werden.

Der Diäthyläther des 3.3'-Dioxy-flavons krystallisiert in rein weißen Nadelchen, während das 7.3'-Diäthoxy-flavon gelb gefärbt ist, aber gleich jenem bei 153° schmilzt. Der Mischschmelzpunkt beider Produkte lag bei 154°.



Kocht man eine alkoholische Lösung des 2'.4'.3-Trioxo-chalkons (2 g) mit 200 ccm 10-prozentiger Schwefelsäure 24 Stunden lang auf dem Wasserbade, so scheiden sich nach dem Verdünnen mit viel Wasser allmählich Nadelchen ab, die durch öfteres Umkrystallisieren aus Wasser fast farblos erhalten werden.

Das 7.3'-Dioxy-flavanon schmilzt bei 182—183° und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe auf; die Lösung in Natronlauge ist orangerot.

0.1564 g Sbst.: 0.4009 g CO<sub>2</sub>, 0.065 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 70.31, H 4.68.

Gef. » 69.91, » 4.62.

7.3'-Diacetoxy-flavanon. Aus Holzgeist farblose Nadelchen. Schmp. 92—93°.

0.1214 g Sbst.: 0.2977 g CO<sub>2</sub>, 0.0529 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 67.05, H 4.70.

Gef. » 66.80, » 4.84.

#### 2'.4'.4-Trioxo-chalkon.

(Bearbeitet von Hrn. H. Berner.)

Eine siedendheiße alkoholische Lösung molekularer Mengen von Resacetophenon (1 g) und *p*-Oxybenzaldehyd (0.8 g) versetzt man mit 15 g 50-prozentiger heißer Kalilauge und erhitzt das Ganze 15 Minuten zum schwachen Sieden. Die dunkelrote Lösung wird mit viel Wasser verdünnt und mit Salzsäure unter Kühlung angesäuert.

Das in gelben Flocken abgeschiedene Trioxo-chalkon wird zur Entfernung von unverbrauchtem Ausgangsmaterial mit Benzol ausgekocht, und der Rückstand aus verdünntem Aceton umkrystallisiert; man erhält gelbrote Nadelchen, die bei 187—188° schmelzen. Mit konzentrierter Schwefelsäure betupft, färbt sich das 2'.4'.4-Trioxo-

chalkon dunkelrot; die Schwefelsäurelösung ist dunkelgelb und zeigt nach 24-stündigem Stehen dunkelgrüne Fluoreszenz.

0.1783 g Sbst.: 0.401 g CO<sub>2</sub>, 0.086 g H<sub>2</sub>O. — 0.6905 g Sbst. bis zum konstanten Gewicht auf 110° erhitzt, verloren 0.0854 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Ber. C 61.64, H 5.52, H<sub>2</sub>O 12.34.

Gef. » 61.34, » 5.36, » 12.37.

2'.4'.4'-Triacetoxy-chalkon. Aus verdünntem Alkohol sehr schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 123°.

0.1770 g Sbst.: 0.4282 g CO<sub>2</sub>, 0.076 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 65.94, H 4.74.

Gef. » 65.98, » 4.80.

Durch Behandlung einer alkoholischen Lösung des 2'.4'.4'-Trioxo-chalkons mit einem großen Überschuß von Dimethylsulfat und Alkali in der Siedehitze entsteht das 2'.4'.4'-Trimethoxy-chalkon, das aus verdünntem Alkohol in langen, sehr schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmp. 89° erhalten wird.

0.2316 g Sbst.: 0.6162 g CO<sub>2</sub>, 0.1266 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 72.45, H 6.03.

Gef. » 72.56, » 6.11.

#### 2'.4'.4'-Triacetoxy-chalkon-dibromid.

Bildet sich durch Versetzen einer Lösung von 1 Mol. 2'.4'.4'-Triacetoxy-chalkon in Chloroform mit 2 Atomen Brom. Aus Benzol rein weiße, mikroskopisch kleine Nadeln. Schmp. 172—173°.

0.2045 g Sbst.: 0.3507 g CO<sub>2</sub>, 0.0625 g H<sub>2</sub>O. — 0.1441 g Sbst.: 0.1002 g AgBr.

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 46.50, H 3.32, Br 29.52.

Gef. » 46.76, » 3.40, » 29.56.

#### 7.4'-Dioxy-flavon.

Beim Versetzen einer stark eingeeengten, heißen, alkoholischen Lösung des 2'.4'.4'-Triacetoxy-chalkon-dibromids mit 20-prozentiger, alkoholischer Kalilauge tritt sofort eine tiefrote Färbung auf. Zur Vervollständigung der Reaktion erwärmt man die Lösung noch einige Minuten auf dem Drahtnetz. Nach dem Erkalten wird sie mit Wasser verdünnt, und das Flavonderivat durch Zugabe von Salzsäure abgeschieden. Die gelben, voluminösen Flocken, die absolut halogenfrei sind, krystallisiert man öfters aus Alkohol um. Das 7.4'-Dioxy-flavon besitzt keine große Krystallisationsfähigkeit; meist erhält man es als gelbes Pulver, selten in wohl ausgebildeten, gelben, glänzenden Nadelchen vom Schmp. 315°.

Das 7.4'-Dioxy-flavon ist identisch mit dem von Kostanecki und Osius<sup>1)</sup> dargestellten 3.4'-Dioxy-flavon. Es enthält geringe Spuren des Cumaranonderivats, denn die Krystalle färben sich beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure dunkelrot. Die Schwefelsäurelösung ist hingegen hellgelb, und nach einigem Stehen tritt stark blaue Fluoreszenz auf.

0.1526 g Sbst.: 0.3961 g CO<sub>2</sub>, 0.057 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 70.87, H 3.96.

Gef. » 70.79, » 4.15.

Das 7.4'-Dimethoxy-flavon wurde sowohl durch Behandlung des 7.4'-Dioxy-flavons mit Dimethylsulfat und Alkali, als auch durch 15-stündiges Kochen seiner methylalkoholischen Lösung mit Methyljodid und Kaliumhydrat erhalten.

Aus verdünntem Alkohol schwach gelb gefärbte Nadelchen vom Schmp. 143—144°. Der Dimethyläther löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit hellgelber Farbe auf; die Lösung zeigt eine prachtvolle, blaue Fluoreszenz.

0.1306 g Sbst.: 0.3471 g CO<sub>2</sub>, 0.0599 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 72.34, H 4.96.

Gef. » 72.48, » 5.09.

#### 7.4'-Dioxy-flavanon.

2'.4'.4-Trioxo-chalkon (1 g) wird in 60 ccm 50-prozentigem Alkohol aufgelöst, mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und 24 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. In der erkalteten, mit Wasser verdünnten Lösung scheidet sich ein Pulver ab, das mit Wasser ausgekocht wird. Das 7.4'-Dioxy-flavanon geht in Lösung und krystallisiert beim Erkalten teils pulverförmig, teils in gelben, kleinen Nadelchen aus. Beim öfteren Umkrystallisieren beider Formen aus Wasser erhält man gelbe Nadelchen, die bei 182—183° schmelzen und 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure und Natronlauge ist dunkelgelb.

0.225 g Sbst.: 0.5415 g CO<sub>2</sub>, 0.1022 g H<sub>2</sub>O. — 0.2844 g Sbst. bis zur Gewichtskonstanz auf 110° erhitzt, verloren 0.0186 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. C 65.69, H 5.11, H<sub>2</sub>O 6.57.

Gef. » 65.64, » 5.04, » 6.54.

7.4'-Diacetoxy-flavanon. Seidenglänzende, weiße Nadeln aus Alkohol. Schmp. 175—176°. Lösung in Schwefelsäure gelb mit starker, prachtvoll grüner Fluoreszenz.

<sup>1)</sup> B. 32, 325 [1899].

0.143 g Sbst.: 0.3523 g CO<sub>2</sub>, 0.0606 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 67.06, H 4.71.

Gef. » 67.19, » 4.74.

Mit dem Studium der Überführung der Oxy-flavanone in Oxy-flavonole sind wir beschäftigt.

Bern, Universitätslaboratorium.

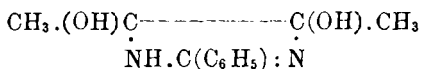
**185. Otto Diels und Karl Schleich: Über Bildung und Eigenschaften der aus 1.2-Diketonen und Benzamidin entstehenden Verbindungen. I. Diacetyl und Benzamidin.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

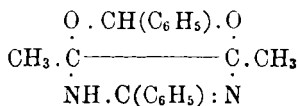
(Eingegangen am 3. Juli 1916.)

Diacetyl und Benzamidin-chlorhydrat vereinigen sich sehr glatt zu einem prächtig krystallisierenden Produkt, das durch einfachen Zusammentritt der Komponenten entsteht. Die letzteren sind hierbei so locker gefügt, daß bereits beim Kochen mit Wasser wieder eine nahezu vollständige Spaltung eintritt. Es ist dies eine neue, sehr bequeme Reinigungs- und Abscheidungsmethode für Diacetyl und, wie es scheint, auch für andere 1.2-Diketone. Da ferner weder Säuren noch Alkalien zur Spaltung verwendet werden, so erhält man die empfindlichen Diketone völlig rein. Es erscheint verlockend, die physikalischen Konstanten, vor allem Molekularrefraktion und Dispersion mit den so gereinigten Substanzen nochmals exakt zu prüfen.

Für die Struktur des Additionsproduktes sind natürlich mancherlei Formeln denkbar, am wahrscheinlichsten ist wohl folgende:



Man erhält nämlich mit Benzaldehyd eine Benzalverbindung, die leicht wieder Benzaldehyd abgibt und nach der eben gemachten Annahme folgendermaßen gebaut ist:



Während nun das Additionsprodukt beim Kochen mit Wasser wieder in die Komponenten zerfällt, tritt beim Erhitzen mit Salzsäure keine Spur dieses Zerfalls ein, sondern es wird ein Molekül