

4. Enol-Bestimmungen bei anderen Keto-Enol-Isomeren.

Es wurde das Verhältnis von Enol und Keton in den folgenden Verbindungen nach der Kupfer-Methode ermittelt. Die Bestimmungen wurden genau wie beim Acetessigester, jedoch bei etwa 16° ausgeführt.

	Substanz in g	ccm $\frac{1}{10}$ - Thiosulfat	% Enol	(% Enol nach der Brom-Bestimmung)
Acetyl-aceton	0.2490	9.5	76.38	(76.5)
Methyl-acetyl-aceton .	0.6514	8.8	30.8	(31.21)
Äthyl-acetessigsäure- äthylester	4.8240	4.55	2.98	(3.0)
Acetessigsäure-methyl- ester	4.0140	8.2	4.74	(4.8)
Benzoyl-essigsäure- äthylester	1.4934	11.4	29.3	(29.2)

Während bei diesen Verbindungen die nach beiden Methoden ermittelten Werte übereinstimmen, unterscheiden sie sich ganz erheblich bei den Oxalylketonen. Die nach der Brom-Methode ermittelten Werte sind hier recht schwankend und ganz von den Versuchsbedingungen abhängig. Folgende Beispiele sollen vorläufig mitgeteilt werden:

	Substanz in g	ccm $\frac{1}{10}$ - Thiosulfat	% Enol	(% Enol nach der Brom-Bestimmung)
Oxal-aceton	0.5298	12.0	71.58	(140—170) ¹⁾
	0.5100	11.5	71.26	
Oxal-essigester	0.4980	6.9	52.12	(80—88)
	0.5018	7.0	52.27	

113. S. Ruhemann: Über die Chromone und Flavone

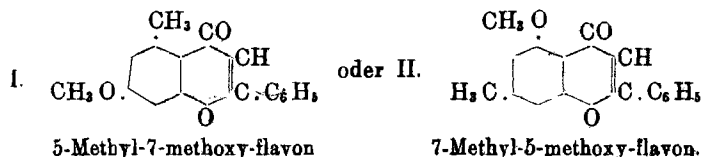
[Ans dem Chem. Institut der Universität Berlin]

(Eingegangen am 9. März 1921.)

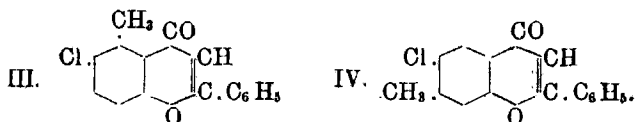
Obleich die von mir beschriebenen Methoden zur Gewinnung der Chromone und Flavone in allen bisher untersuchten Fällen nicht versagten, schien es mir dennoch erwünscht, sie auf ihre allgemeine Anwendbarkeit noch weiter zu prüfen. Waren es bislang das Phenol und einige seiner Homologen, sowie die Monomethyläther zweiwertiger Phenole, die durch Einwirkung ihrer Natrium-Verbindungen auf Chlor-fumarsäure-ester einerseits und andererseits auf Phenyl-propion-säure-ester in die entsprechenden Phenoxy-fumarsäure-ester, bezüglich

¹⁾ ScheiBer und Herold, A. 405, 320 [1914].

Phenoxy-zimtsäure-ester übergeführt wurden, deren Säuren sich alsdann zu Chromonen und Flavonen kondensieren ließen, so habe ich dieses Verfahren nunmehr unter Anwendung von Chlor-phenolen zur Synthese von Chlor-chromonen und Chlor-flavonen benutzt. Auch hier verlaufen die zu den letzteren Substanzen führenden Reaktionen recht glatt, während die Ausbeute an Chlor-chromonen weniger befriedigend ist; denn auch die Chlorphenoxy-fumarsäuren erleiden durch die zu ihrer Kondensation erforderliche konz. Schwefelsäure eine teilweise Zersetzung, die jedoch weit geringer ist als bei der Phenoxy-fumarsäure. Bei *meta*-substituierten Phenolen wird man mit der Bildung isomerer Chromone und Flavone zu rechnen haben. Während aus der *m*-Kresoxy-zimtsäure ein Gemenge von 5- und 7-Methyl-flavon entsteht¹⁾, hat die in dieser Mitteilung beschriebene, aus dem Orcin-monomethyläther erhaltliche Substanz, einheitlichen Charakter; sie ist daher entweder:



Andererseits ergibt der durch Kupplung von 3-Methyl-4-chlor-phenol mit Äthyl-phenylpropiolat sich bildende Ester ein Produkt, dessen unscharfer Schmelzpunkt auf ein Gemenge der beiden isomeren Methyl-chlor-flavone III. und IV. schließen läßt.



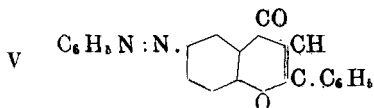
Von Halogen-chromonen waren bisher wesentlich die von Simonis und Herovici²⁾ gewonnenen Verbindungen, die das Halogen im Benzolkern von 2,3-Dialkyl-chromonen enthalten, und von den entsprechenden Derivaten des Flavons nur das von v. Kostanecki und Ludwig²⁾ dargestellte 6-Brom-flavon bekannt.

Das *p*-Oxy-azobenzol läßt sich gleichfalls mit Phenyl-propiolat-säure-ester zu dem tief-rot gefärbten β -[*p*-Benzolazo-phenoxy]-zimtsäureester vereinigen; die aus ihm durch Hydrolyse erhaltliche Säure wird durch sukzessive Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Chloraluminium in das gelb gefärbte 6-Benzolazo-flavon (V.)

¹⁾ B. 46, 2188 [1913].

²⁾ B. 50, 646 [1917].

²⁾ B. 31, 2952 [1898].



verwandelt. Unter den Bedingungen, die bei der Kombination von Phenolen mit Phenyl-propionsäure-ester bisher recht gute Resultate zeitigten, ist bei Verwendung des *p*-Oxy-azobenzols die Ausbeute sehr wenig befriedigend; deswegen habe ich das geplante eingehendere Studium des Benzolazo-flavons, besonders seine Überführung in das 6-Amino-flavon, noch nicht unternommen.

Zur Gewinnung der im Benzolkern carboxylierten Chromone und Flavone läßt sich das Verfahren nicht benutzen, weil die Natrium-Verbindungen der Oxybenzoesäure-ester¹⁾ weder mit Chlor-fumarsäure- noch mit Phenyl-propionsäure-ester reagieren.

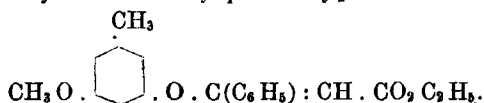
Versuche.

Die Aryläther der *p*-Oxy-zimtsäure- und Oxy-fumarsäure-ester wurden gewöhnlich nach der Methode dargestellt, die für die Gewinnung des Phenoxy-zimtsäure-esters angegeben wurde²⁾ und die sich auch in der Folge gut bewährt hat. Ist die Quantität des zur Verfügung stehenden Phenols nicht ausreichend, so ist es tunlich, dieses in einem indifferenten Mittel zu lösen und nach der durch metallisches Natrium erfolgten Umwandlung in das Phenolat, mit Phenyl-propionsäure-ester (bezüglich mit Chlor-fumarsäure-ester) bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels zu erhitzen. Als solches wurde bereits mehrfach Toluol angewandt, besser jedoch eignet sich, wegen seines höheren Siedepunktes, Xylol, wenngleich auch in diesem Falle mehrstündiges Kochen erforderlich und die Ausbeute weniger gut ist als ohne Anwendung des Kohlenwasserstoffes. Dieses etwas modifizierte Verfahren wurde bei der Kupplung des Orcin-monomethyläthers mit Phenyl-propionsäure-ester angewandt.

¹⁾ Die Versuche wurden mit den Estern der Salicylsäure und *p*-Oxybenzoesäure angestellt.

²⁾ Soc. 77, 984 und 1119 [1900]. — Wie dort mitgeteilt, wird dieser Ester und einige seiner Analogen in der Form farbloser Öle erhalten, die nur allmählich fest werden und alsdann erst bei höheren Temperaturen schmelzen. Wahrscheinlich hat man es hier mit Stereoisomeren zu tun, die schließlich in die stabile Form übergehen. Der Schmelzpunkt des erstarrten Phenoxy-zimtsäure-esters wurde nach der Krystallisation aus Petroläther bei 73–74° gefunden und an demselben, in gut ausgebildeten Krystallen vorliegenden, Präparat bestätigt, während er nach Bogert und Marcus (Am. Soc. 41, 83 [1919]) bei 37–45° liegt.

β -[3-Methyl-5-methoxy-phenoxy]-zimtsäure-ester,



Die Lösung von 8 g Orcin-monomethyläther in Xylol wird mit 1.2 g metallischem Natrium auf dem Sandbade zum Sieden erhitzt, bis das Metall verschwunden ist; alsdann fügt man zu der Suspension des Phenolats 8.7 g Äthyl-phenylpropiolat und kocht ca. 2 Stdn. Die entstandene rötliche Mischung wird nach dem Erkalten mit verd. Schwefelsäure versetzt und mit Äther extrahiert, darauf das überschüssige Phenol durch Ausschütteln der Xylol-Ätherschicht mit Kalilauge entfernt, mit Wasser gewaschen und schließlich mit Chlorcalcium getrocknet. Nach der Destillation des Äthers und Xylols wird das zurückbleibende, dunkel gefärbte Produkt im Vakuum fraktioniert; es geht als gelbes, äußerst dickflüssiges, nicht erstarrendes Öl über.

0.1464 g Sbst.: 0.3930 g CO_2 , 0.0870 g H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Ber. C 73.08, H 6.41.

Gef. » 73.21, » 6.60.

Der [Methyl-methoxy-phenoxy]-zimtsäure-ester wird durch einständiges Kochen mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade verseift. Nach dem Abdampfen des größten Teiles des Alkohols wird die organische Säure durch verdünnte Salzsäure als zähes Produkt gefällt, das nach einiger Zeit fest wird. Behufs Reinigung wird es mit Soda aufgenommen, die Lösung durch Äther geklärt und darauf angesäuert. Die sich abscheidende Substanz krystallisiert aus verd. Weingeist in farblosen Prismen, die bei 122° sintern, jedoch erst bei 140° unter Gasentbindung völlig geschmolzen sind.

0.1530 g Sbst.: 0.4040 g CO_2 , 0.0757 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 71.83, H 5.63.

Gef. » 72.01, » 5.50.

5(7)-Methyl-7(5)-methoxy-flavon (I. oder II.).

Die Kondensation der Säure erfolgt in gleicher Weise wie die der analogen Säuren zu den Flavonen. Zu ihrer Suspension in Benzol fügt man die berechnete Menge Phosphorpentachlorid; beim schwachen Erwärmen entwickelt sich Chlorwasserstoff unter Ausscheidung des festen Säurechlorids. Nach Beendigung der Reaktion gibt man unter äußerer Kühlung mit Eis allmählich Aluminiumchlorid hinzu; die Mischung erwärmt sich und nimmt eine braune Farbe an, die auf Zusatz von gestoßenem Eis zu dem Magma in Gelb umschlägt. Man schüttelt mit Äther aus, entfernt aus dem Extrakt

Ather und Benzol durch Destillation und erhält so ein gelbes, festes Produkt, das leicht von heißem Alkohol aufgenommen wird. Da diese Lösung selbst durch Kochen mit Tierkohle nicht entfärbt wird und auch die sich aus ihr abscheidende Substanz nicht farblos ist, wird sie im Vakuum destilliert. Der größte Teil geht bei ca. 255° unter 14 mm Druck als sofort erstarrendes Öl über, während eine geringe Menge eines dunklen Harzes zurückbleibt. Das Destillat kristallisiert aus verd. Weingeist in farblosen Nadeln, die bei 99–100° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure mit gelblicher Farbe und blauer Fluorescenz lösen.

0.1334 g Subst.: 0.3754 g CO₂, 0.0664 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₃. Ber. C 76.69, H 5.26.

Gef. » 76.74, » 5.53.

Der scharfe Schmelzpunkt der Substanz deutet darauf hin, daß sie einheitlich ist; demzufolge ist sie als 5-Methyl-7-methoxy-flavon (I.) oder als 7-Methyl 5-methoxy-flavon (II.) zu betrachten.

Chlor-chromone und Chlor-flavone.

Die zu ihrer Gewinnung erforderlichen Natrium-Verbindungen der Chlor-phenole werden durch Einwirkung der berechneten Menge des Halogen-phenols auf eine Lösung von Natrium in absolutem Alkohol und darauf folgende Entfernung des Alkohols durch Destillation im Vakuum, zunächst bei Wasserbad-Temperatur und schließlich bei 150° im Ölbad, dargestellt. Sie reagieren mit Chlor-fumarsäure-ester bezüglich Phenyl-propionsäure-ester bei 2-stündigem Sieden des mit Xylol versetzten Gemenges. Die Einwirkung vollzieht sich jedoch in kurzer Zeit, und die Ausbeute an Reaktionsprodukt kommt der theoretischen recht nahe, wenn als Verdünnungsmittel ein Überschuß des Chlor-phenols (ungefähr die gleiche Menge, welche zur Darstellung des Natrium-Chlor-phenolats dient) verwendet und die Temperatur einige Minuten auf nahezu dem Siedepunkte des gechlorten Phenols erhalten wird. Das unangegriffene Chlor-phenol kann alsdann durch Destillation im Vakuum beseitigt werden, oder man entfernt es durch Behandlung des ätherischen Auszuges der angesäuerten Reaktionsmasse mit verd. Kalilauge und kann es alsdann aus der alkalischen Lösung leicht isolieren. Aus der verbleibenden ätherischen Schicht gewinnt man die Aryläther der Oxyfumar- und Oxy-zimtsäure-ester durch Vakuum-Destillation der nach dem Abdampfen des Äthers verbleibenden Öle. Zu ihrer Überführung in die Chlor-chromone und Chlor-flavone benutzt man dieselben Methoden, die zur Darstellung der Grundkörper dienen.

[*o*-Chlor-phenoxy]-fumarsäure-ester,
 $C_2H_5 OOC \cdot C(O \cdot C_6H_4 \cdot Cl) : CH \cdot COOC_2H_5$.

Nach dem oben geschilderten Verfahren erhält man aus *o*-Chlorphenol bei Anwendung von 20.8 g Chlor-fumarsäure-ester 22–23 g *o*-Chlorphenoxy-fumarsäure-ester als farbloses, bei 203–204° unter 14 mm Druck siedendes Öl.

0.1506 g Sbst.: 0.3118 g CO_2 , 0.0726 g H_2O .

$C_{14}H_{15}O_5Cl$. Ber. C 56.28, H 5.03.

Gef. » 56.46, » 5.36.

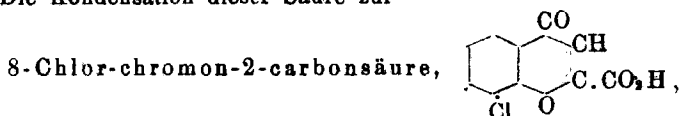
Durch 1-stündiges Kochen des Esters mit etwas mehr als der berechneten Menge alkoholischen Kalis auf dem Wasserbade wird er verseift. Nach dem Abdampfen des Alkohols und Zusatz von Wasser erhält man eine wenig getrübbte Lösung, aus der die *o*-Chlorphenoxy-fumarsäure durch verd. Schwefelsäure gefällt wird. Sie wird reichlich von Alkohol und heißem Wasser aufgenommen und scheidet sich aus der wäßrigen Lösung in gelben, oktaedrischen Krystallen ab, die sich beim Erhitzen bräunen und bei 202–203° unter Gas-Entwicklung zu einer dunklen Flüssigkeit schmelzen.

0.1320 g Sbst.: 0.2410 g CO_2 , 0.0355 g H_2O .

$C_{10}H_7O_5Cl$. Ber. C 49.48, H 2.88.

Gef. » 49.79, » 2.99.

Die Kondensation dieser Säure zur



wird durch konz. Schwefelsäure bewirkt, von der die Chlorphenoxy-fumarsäure in der Kälte allmählich aufgenommen wird. Nach 1-tägigem Aufbewahren der tiefgelben Lösung wird sie auf Eis gegossen und der sich ausscheidende, schwer filtrierbare Niederschlag nach dem Waschen mit Wasser durch verd. Alkohol in Lösung gebracht, aus der die Chlor-chromon-carbonsäure in farblosen Nadeln krystallisiert, die unscharf bei ca. 260° unter Gasentbindung schmelzen.

0.1435 g Sbst.: 0.2812 g CO_2 , 0.0319 g H_2O .

$C_{10}H_5O_4Cl$. Ber. C 53.45, H 2.23.

Gef. » 53.44, » 2.47.

Aus der Säure erhält man das

8-Chlor-chromon

durch Erhitzen im Metallbade bei Atmosphärendruck bis zur Beendigung der Kohlensäure-Entwicklung und darauf folgende Destillation im Vakuum. Unter Zurücklassung eines dunklen Produkts geht das

8-Chlor-chromon als sofort erstarrendes Öl über. Behufs Reinigung wird es mit Soda, darauf mit Wasser gewaschen und seine alkoholische Lösung nach Behandlung mit Tierkohle konzentriert. Auf Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung scheidet sich das Chlor-chromon in farblosen, bei 114—115° schmelzenden Spießen aus.

0.1505 g Sbst.: 0.3313 g CO₂, 0.0385 g H₂O. — 0.1840 g Sbst.: 0.1455 g AgCl.

C₉H₅O₂Cl. Ber. C 59.83, H 2.77, Cl 19.67.

Gef. » 60.00, » 2.84, » 19.56.

Das 8-Chlor-chromon wird wenig von siedendem Ligroin (Sdp. 60—80°), schwer von Äther und von Wasser, reichlich jedoch von Weingeist aufgenommen; seine Lösung in kalter, konzentrierter Schwefelsäure ist gelb gefärbt und zeigt keine Fluoreszenz.

[*p*-Chlor-phenoxy]-fumarsäure-ester.

Zu der Lösung von 2.3 g Natrium in absolutem Alkohol fügt man 13 g *p*-Chlor-phenol und nach Entfernung des Alkohols durch Destillation im Vakuum zunächst aus dem Wasserbade, alsdann aus dem Ölbad bei 150°, 15 g des Chlor-phenols und 20.8 g Chlor-fumarsäure-ester. Die Mischung nimmt eine tief-grüne Farbe an und verflüssigt sich bei kurzem Erhitzen; nach dem Erkalten wird sie mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Während die wäßrige Schicht eine blaue Farbe besitzt, ist die ätherische gelb gefärbt. Letztere wird durch Kalilauge vom unangegriffenen Chlor-phenol befreit und der Äther nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium verdampft. Das resultierende Öl liefert beim Fraktionieren im Vakuum 21—22 g *p*-Chlorphenoxy-fumarsäure-ester, der bei 199—200° unter 12 mm Druck als nahezu farbloses Öl destilliert.

0.1508 g Sbst.: 0.3106 g CO₂, 0.0707 g H₂O.

C₁₄H₁₃OCl. Ber. C 56.28, H 5.03

Gef. » 56.17, » 5.20.

Der Ester liefert bei 1-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis die

[*p*-Chlor-phenoxy]-fumarsäure.

Nach dem Abdampfen des Alkohols wird sie auf Zusatz von Salzsäure als gelbes Pulver gefällt, das leicht in Alkohol, wenig in Äther und in kaltem Wasser löslich ist; aus der Lösung in kochendem Wasser scheidet sich die Säure in gelben, rhombischen Krystallen ab, die bei 211—212° unter Gasentwicklung schmelzen.

0.1459 g Sbst.: 0.2638 g CO₂, 0.0401 g H₂O.

C₁₀H₇O₃Cl. Ber. C 49.43, H 2.88.

Gef. » 49.31, » 3.05.



Die gelb gefärbte Lösung der *p*-Chlorphenoxy-fumarsäure in kalter konz. Schwefelsäure wird nach 1-tägigem Aufbewahren auf gestoßenes Eis gegossen und der entstandene, schwer filtrierbare, weiße Niederschlag zunächst mit Wasser gewaschen und alsdann mit Alkohol aufgenommen. Aus der Lösung scheiden sich farblose Nadeln ab, die bei 261–262° unter Kohlensäure-Entwicklung schmelzen.

0.1588 g Sbst.: 0.3127 g CO₂, 0.0350 g H₂O.

C₁₀H₅O₄Cl. Ber. C 53.45, H 2.23.

Gef. » 53.70, » 2.45.

Aus dieser Säure wird das

6-Chlor-chromon

durch Erhitzen im Metallbade bis zur beginnenden Kohlensäure-Entwicklung und darauf folgende Destillation im Vakuum erhalten. Es ist reichlich löslich in siedendem Ligroin und in Benzol, weniger leicht in Äther, und krystallisiert aus kochendem Weingeist in farblosen, glänzenden Blättchen, die bei 139–140° schmelzen und sich in kalter konz. Schwefelsäure mit schwach blauer Fluorescenz lösen.

0.1496 g Sbst.: 0.3288 g CO₂, 0.0390 g H₂O. — 0.1712 g Sbst.: 0.1350 g AgCl.

C₉H₅O₂Cl. Ber. C 59.83, H 2.77, Cl 19.67.

Gef. » 59.94, » 2.89, » 19.51.

Chlor-flavone.

p-[*o*-Chlor-phenoxy]-zimtsäure-ester,

C₆H₅ · C(O · C₆H₄ · Cl):CH · CO₂ C₆H₅.

Die aus der Lösung von 1.2 g Natrium in absolutem Alkohol und 7 g *o*-Chlor-phenol in oben angegebener Weise gewonnene, trockne Natrium-Verbindung wird mit ca. 10 g desselben Chlor-phenols und 8.7 g Phenyl-propionsäure-ester kurze Zeit bis zum Siedepunkt erhitzt. Nach dem Erkalten wird die wenig gefärbte Masse mit verd. Schwefelsäure behandelt, alsdann mit Äther extrahiert, die ätherische Schicht vom unangegriffenen Chlor-phenol befreit und das nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende Öl fraktioniert. Es geht bei 218–220° unter 15 mm Druck als farbloses, dickflüssiges

Öl über, das nach längerem Aufbewahren zu erstarren beginnt. Die Ausbeute beträgt 11—12 g.

0.1596 g Sbst.: 0.3982 g CO_2 , 0.0733 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Cl}$. Ber. C 67.44, H 4.96.

Gef. » 67.80, » 5.10.

Die in üblicher Weise aus dem Ester gewonnene β -[*o*-Chlor-phenoxy]-zimtsäure wird auf Zusatz von Salzsäure zu der alkalischen Lösung als teigige Masse gefällt, die nach einigen Stunden fest wird. Die Säure wird von Weingeist leicht aufgenommen und krystallisiert aus verd. Alkohol in farblosen Prismen, die bei ungefähr 130° sintern, sich allmählich unter Gas-Entbindung zersetzen und erst bei 160° völlig verflüssigt sind.

0.1523 g Sbst.: 0.3677 g CO_2 , 0.0574 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Cl}$. Ber. C 65.57, H 4.01.

Gef. » 65.84, » 4.18.

Das aus der Säure bei der Destillation im Vakuum unter Kohlen-säure-Entwicklung hervorgehende

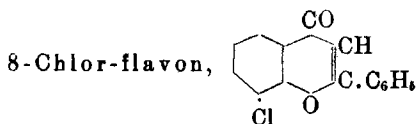
α -[*o*-Chlor-phenoxy]-styrol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}) : \text{CH}_2$,

geht bei 178° unter 14 mm Druck als gelbes Öl über, dessen Geruch dem des *o*-Chlor-phenols ähnlich ist.

0.1326 g Sbst.: 0.3547 g CO_2 , 0.0607 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{OCl}$. Ber. C 72.89, H 4.77.

Gef. » 72.95, » 5.08.



Die β -[*o*-Chlor-phenoxy]-zimtsäure wird durch sukzessive Behandlung ihrer Suspension in Benzol mit Phosphorpentachlorid und Chlor-aluminium in das 8-Chlor-flavon verwandelt, das in derselben Weise isoliert wird wie das Flavon selbst. Es wird aus dem Äther-Extrakt des Reaktionsproduktes als schwach gefärbte Krystallmasse erhalten. Aus der mit Tierkohle entfärbten alkoholischen Lösung scheidet sich der Körper in farblosen, bei 169 — 170° schmelzenden Nadeln ab.

0.1467 g Sbst.: 0.3795 g CO_2 , 0.0490 g H_2O . — 0.1759 g Sbst.: 0.0980 g AgCl.

$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$. Ber. C 70.18, H 3.51, Cl 13.84.

Gef. » 70.36, » 3.71, » 13.78.

Die Lösung des 8-Chlor-flavons in konz. Schwefelsäure ist schwach gelb und läßt keine Fluorescenz erkennen.

β -[*p*-Chlor-phenoxy]-zimtsäure-ester.

Wenn man, behufs Kuppelung des Phenyl-propionsäure esters mit Natrium-*p*-Chlor-phenolat, Xylol als Verdünnungsmittel benutzt und die Mischung 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, so ist die Ausbeute an Chlor-phenoxy-zimtsäure-ester wenig befriedigend: bei Anwendung von 8.7 g des Esters der Acetylen-Säure und 7 g des Chlor-phenols beträgt sie nur 2.6 g. Sie ist wesentlich besser, und die Anlagerung vollzieht sich überdies in kurzer Zeit, wenn man das Natrium *p*-Chlor-phenolat (aus 7 g *p*-Chlor-phenol) mit Phenyl-propionsäure-ester (8.7 g) und freiem *p*-Chlor-phenol (12—14 g) bis nahezu zum Sieden erhitzt und die Reaktionsmasse ebenso verarbeitet, wie dies bei der Darstellung des β -[*o*-Chlor-phenoxy]-zimtsäure-esters beschrieben wurde. Nach Entfernung des gechlorten Phenols erhält man ein dunkel gefärbtes Produkt, das bei der Vakuum-Destillation, unter Hinterlassung eines fast schwarzen Rückstandes, bei 220—225° unter 12 mm Druck als ein gelbes, dickflüssiges, bald erstarrendes Öl übergeht. Aus siedendem Petroläther krystallisiert der Ester in farblosen, derben Prismen, die bei 63—64° schmelzen. Die Ausbeute beträgt in diesem Falle aus den angegebenen Mengen der Reagenzien 5 g.

0.1629 g Sbst.: 0.4082 g CO₂, 0.0758 g H₂O.

C₁₇H₁₅O₃Cl. Ber. C 67.44, H 4.96.

Gef. » 67.50, » 5.17.

Die bei der Verseifung des Esters durch 1-stündiges Kochen auf dem Wasserbade mit etwas mehr als der berechneten Menge alkoholischen Kalis entstehende

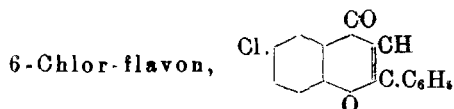
β -[*p*-Chlor-phenoxy]-zimtsäure

wird nach dem Abdampfen des Weingeists durch Zusatz von Salzsäure als teigige Masse gefällt, die nach einiger Zeit fest wird. In Alkohol ist die Säure leicht löslich und krystallisiert daraus in farblosen Prismen, die bei 128° erweichen und bei 136° unter Schäumen sich zersetzen.

0.1448 g Sbst.: 0.3485 g CO₂, 0.0546 g H₂O.

C₁₅H₁₁O₃Cl. Ber. C 65.57, H 4.01.

Gef. » 65.63, » 4.18.



Das Reaktionsbild, das die durch Phosphorpentachlorid und Chloraluminium bewirkte Kondensation der Säure bietet, ist dem bei der Darstellung der Flavone mehrfach geschilderten ganz ähnlich. Da das 6-Chlor-flavon sich in Benzol nur wenig löst, wird es auf Zusatz von Eis zu der Reaktionsmischung fast vollständig gefällt. In Äther ist es sehr schwer löslich, leichter in siedendem Alkohol und scheidet sich daraus in langen, farblosen, bei 183—184° schmelzenden Nadeln ab.

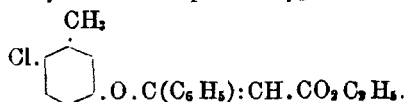
0.1597 g Sbst.: 0.4104 g CO₂, 0.0536 g H₂O. — 0.1843 g Sbst.: 0.1021 g AgCl

C₁₈H₉O₃Cl. Ber. C 70.18, H 3.51, Cl 13.84.

Gef. „ 70.08, „ 3.73, „ 13.70.

Die Lösung des 6-Chlor-flavons in konz. Schwefelsäure ist zunächst gelb gefärbt, wird jedoch bald farblos und zeigt alsdann blaue Fluoreszenz.

β-[3-Methyl-4-chlor-phenoxy]-zimtsäure-ester,



Bei der Kondensation der Natrium-Verbindung des 4-Chlor-kresols-(1.3) — 7.3 g — mit Phenyl-propionsäure-ester — 8.7 g —, die in derselben Weise vollzogen wird, wie die Kuppelung der analogen Phenole mit dem Ester, entsteht ein dunkelbraunes Produkt, das bei der Vakuum-Destillation größtenteils bei 231—232° unter 14 mm Druck als hell-gelb gefärbtes, dickflüssiges Öl übergeht, während eine geringe Menge eines harzigen Produktes zurückbleibt. Nach zweimaligem Fraktionieren beträgt die Ausbeute 9 g. Bei mehrstündigem Aufbewahren, schneller beim Reiben mit einem Glasstab, gesteht das Öl zu einer festen Masse, die reichlich von kochendem Alkohol aufgenommen wird. Aus dieser Lösung scheiden sich farblose, prismatische Krystalle ab, die scharf bei 92—93° schmelzen.

0.1558 g Sbst.: 0.3901 g CO₂, 0.0770 g H₂O.

C₁₈H₁₇O₃Cl. Ber. C 68.25, H 5.37.

Gef. „ 68.28, „ 5.49.

Auch die aus dem Ester durch Hydrolyse mittels alkoholischen Kalis entstehende

β -[3-Methyl-4-chlor-phenoxy]-zimtsäure

wird aus ihrer alkalischen Lösung durch Salzsäure als Teig gefällt, der nach dem Aufbewahren über Nacht fest wird. Die Säure ist wenig löslich in kaltem, schwer in kochendem Alkohol und krystallisiert daraus in farblosen, dendritartig verwachsenen Prismen, die bei ca. 140° sintern und bei 155° unter Gas-Entwicklung schmelzen.

0.1547 g Sbst.: 0.3785 g CO₂, 0.0644 g H₂O.

C₁₆H₁₃O₃Cl. Ber. C 66.55, H 4.51.

Gef. » 66.72, » 4.62.

5-Methyl-6-chlor-flavon und 7-Methyl-6-chlor-flavon
(III. und IV.).

Das aus der in Benzol suspendierten Säure durch Einwirkung von Chlorphosphor und Chloraluminium entstehende Produkt wird von kaltem Alkohol sehr wenig aufgenommen, in siedendem Weingeist ist es schwer löslich und krystallisiert in farblosen Prismen, die unscharf bei 145—147° schmelzen. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß ein Gemenge der beiden isomeren Methyl-chlor-flavone vorliegt.

0.1498 g Sbst.: 0.3900 g CO₂, 0.0580 g H₂O — 0.1818 g Sbst.: 0.0972 g AgCl.

C₁₆H₁₁O₂Cl. Ber. C 70.97, H 4.07, Cl 13.12.

Gef. » 71.04, » 4.30, » 13.22.

 β -[*p*-Benzolazo-phenoxy]-zimtsäure-ester,

C₆H₅.N:N.C₆H₄.O.C(C₆H₅):CH.CO₂C₂H₅.

Trocknes *p*-Oxy-azobenzol (10 g) wird von einer Lösung von metallischem Natrium (1.2 g) in absolutem Alkohol alsbald aufgenommen. Das vom Alkohol, zunächst bei Wasserbadtemperatur, darauf bei 150° im Vakuum, befreite Phenolat wird mit Xylol und Äthyl-phenylpropiolat (8.8 g) 2 Stdn. im Ölbad unter Rückfluß-Kühlung gekocht und das Xylol alsdann abdestilliert. Den tiefroten Rückstand versetzt man mit verd. Schwefelsäure, äthert aus, entfernt das unangegriffene Oxy-azobenzol durch Schütteln des ätherischen Auszugs mit Natronlauge und verdampft nach dem Trocknen mit Chlorcalcium den Äther. Der mit etwas Öl durchtränkte, feste Rückstand wird mit wenig Weingeist gewaschen und in kochendem Alkohol gelöst. Aus der Lösung scheiden sich orange-farbene Prismen ab, die bei 156° schmelzen.

0.1551 g Sbst.: 0.4215 g CO₂, 0.0779 g H₂O.

C₂₃H₂₀O₂N₂. Ber. C 74.19, H 5.38.

Gef. » 74.12. » 5.58.

Die Ausbeute beträgt, bei Anwendung der oben angegebenen Mengen von Oxy-azobenzol und Phenyl-propionssäure-ester, nur 2.5 g; es ist möglich, daß die Reaktion bei höherer Temperatur günstiger verlaufen würde. Recht glatt vollzieht sich jedoch die Hydrolyse des Esters zur Säure und ihre Kondensation zu dem entsprechenden Flavon.

Die β -[*p*-Benzolazo-phenoxy]-zimtsäure wird aus dem Ester nach 1-stündigem Erhitzen mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade und darauf folgendes Ansäuern der vom Alkohol möglichst befreien und mit Wasser verdünnten alkalischen Lösung gefällt. Sie wird leicht von Alkohol und Eisessig aufgenommen und krystallisiert aus der heißen, essigsauen Lösung auf Zusatz von wenig Wasser in gelb-roten Prismen, die einen helleren Farbton haben als der Ester. Sie schmilzt unter Gasentwicklung bei 184—185° und bildet ein in Wasser schwer lösliches, gelb gefärbtes Natriumsalz.

0.1365 g Sbst.: 0.3665 g CO₂, 0.0582 g H₂O.

C₂₁H₁₆O₂N₂. Ber. C 73.26, H 4.65.

Gef. » 73.23, » 4.74.

6-Benzolazo-flavon (V.).

Beim Erwärmen auf dem Wasserbade von β -[*p*-Benzolazo-phenoxy]-zimtsäure (2 g), suspendiert in trockenem Benzol, mit Phosphorpentachlorid (1.3 g) entsteht unter Chlorwasserstoff-Entwicklung eine rote Lösung. Versetzt man sie allmählich unter Eiskühlung mit Chloraluminium (5 g), so geseht sie zu einem dunklen Brei; die Farbe schlägt nach Gelb um, wenn die Reaktionsmasse nach ca. 15 Min. mit gestoßenem Eis zusammengebracht wird. Das in Äther wenig lösliche Produkt wird abgesaugt, mit der geringen in Benzol gelösten Menge vereinigt und mit Soda, alsdann mit Wasser gewaschen. Es wird leicht von siedendem Eisessig, sehr schwer jedoch von Alkohol aufgenommen und scheidet sich aus letzterer Lösung in gelben Prismen ab, die bei 194—195° schmelzen.

0.1523 g Sbst.: 0.4311 g CO₂, 0.0620 g H₂O.

C₂₁H₁₆O₂N₂. Ber. C 77.30, H 4.29.

Gef. » 77.19, » 4.52.