

und alsbald beginnt die Ausscheidung von weissen Nadeln, welche sowohl in Alkohol als auch in Benzol fast unlöslich sind. Zur Analyse wurden sie aus Eisessig-Alkohol umkristallisiert. Ihr Schmelzpunkt lag bei 261—262°.

$C_{19}H_{16}O_6Br_2$. Ber. C 45.60, H 3.20, Br 32.00.
Gef. » 45.48, » 3.50, » 32.15.

Luteolin (1.3.3'.4'-Tetraoxy-flavon) (Formel IV).

Um aus dem 2.4-Dibrom-1.3.3'.4'-Tetraoxy-flavon das Luteolin zu erhalten, muss man die fein pulverisierte Substanz 4—5 Stunden mit starker Jodwasserstoffsaure kochen. Der nach dem Eingießen in Natriumbisulfatlösung erhaltene Niederschlag wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, dann scharf getrocknet und durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat acetyliert. Das entstandene Acetylproduct war bromfrei, schwer löslich in Alkohol und kristallisierte in weissen Nadeln, welche so wie das Tetraacetyl-luteolin bei 222—224° schmolzen. Es wurde durch Kochen mit Jodwasserstoffsaure verseift und der beim Eintragen in Natriumbisulfatlösung entstandene Niederschlag aus sehr verdünntem Alkohol, unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, umkristallisiert. Es resultirten schöne, garbenartig gruppierte Nadeln, die genau so wie das früher von Kostanecki, Rózycki und Tambor¹⁾ synthetisch dargestellte Luteolin bei 228—229.5° schmolzen. Ein Gemisch der beiden Präparate schmolz gleichfalls bei 228—229.5°.

Analyse der lufttrockenen Substanz:

$C_{15}H_{10}O_6 + H_2O$. Ber. C 59.21, H 3.94.
Gef. » 59.02, » 4.37.

Bern, Universitätslaboratorium.

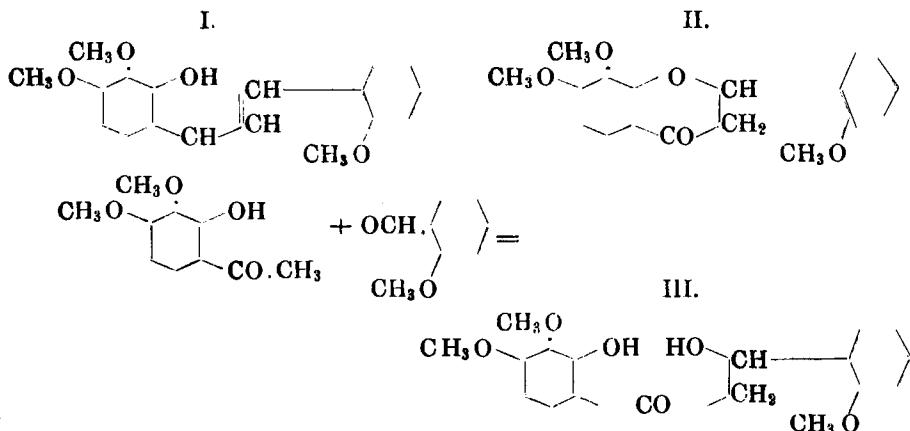
391. S. S. Cohen und St. v. Kostanecki:
Ueber das 3.4.2'-Trioxyflavonol.

(Eingegangen am 24. Juni 1904.)

Bei der Paarung des Gallacetophenondimethyläthers mit Salicylaldehydmethyläther entsteht je nach den gewählten Bedingungen das 2'-Oxy-3'.4'.2-trimethoxy-chalcon (I) oder ein Gemenge

¹⁾ Diese Berichte 33, 3410 [1900].

dieses Chalkons mit dem 3.4.2'-Trimethoxy-flavanon (II), indem offenbar der intermediär gebildete, aldolartige Körper III



entweder aus der Seitenkette ein Molekül Wasser abspaltet (Bildung des Chalkons), oder sich unter Ringschließung anhydrisirt (Bildung des Flavanons).

Weitere Mengen des 3.4.2'-Trimethoxy-flavanons lassen sich erhalten, wenn man eine alkoholische Lösung des gebildeten Chalkons mit verdünnten Mineralsäuren längere Zeit kocht. Es ist wahrscheinlich, dass bei dieser Reaction durch Anlagerung von einem Molekül Wasser intermediär die aldolartige Verbindung III entsteht, welche dann bei Gegenwart von Säuren in das 3.4.2'-Trimethoxy-flavanon übergeht. Die Isolirung eines solchen Zwischenproductes gelang uns jedoch hier ebenso wenig wie in allen analogen, bisher studirten Fällen; immer bestand das Reactionsproduct aus Flavanon¹⁾ und unangegriffenem Chalkon. Mittels der letzteren Reaction liess sich aber das 3.4.2'-Trimethoxy-flavanon in grösserer Menge leicht gewinnen; nach der Methode von Kostanecki und Lampe²⁾ konnte es in das 3.4.2'-Trioxy-flavonol übergeführt werden.

2'-Oxy-3.4.2'-trimethoxy-chalkon (Formel I).

Zu einer lauwarmen Lösung von 10 g Gallacetophenondimethyläther und 7 g Salicylaldehydmethyläther in 30 ccm Alkohol fügt man

¹⁾ Bei der Einwirkung von Säuren auf das zum Fisetin führende 2'-Oxy-4'-äthoxy-3.4-dimethoxy-chalkon glaubten wir eine aldolartige Verbindung in Händen gehabt zu haben (diese Berichte 37, 773 [1904]), dieselbe hat sich aber bei näherer Untersuchung als nur verunreinigtes 3-Aethoxy-3'.4'-dimethoxyflavanon erwiesen. Kostanecki, Lampe und Tambor.

²⁾ Diese Berichte 37, 787 [1904].

20 g 50-procentiger Natronlauge hinzu. Nach einiger Zeit setzt man durch sehr verdünnte Salzsäure das gebildete 2'-Oxy-3'.4'.2-Trimethoxy-chalkon in Freiheit und krystallisiert es aus Alkohol um. Es krystallisiert in hellgelben Nadeln, welche bei 105° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit orangerother Farbe aufgenommen werden.

$C_{18}H_{18}O_5$. Ber. C 68.79, H 5.73.

Gef. » 68.46, » 5.93.

Das

2'-Acetoxy-3'.4'.2-Trimethoxy-chalkon,

$(CH_3O)_2(CH_3.CO.O)C_6H_2.CO.CH:CH(1)C_6H_4(2)OCH_3$,

krystallisiert aus Alkohol in weissen Nadeln, welche bei 88° schmelzen.

$C_{20}H_{20}O_6$. Ber. C 67.41, H 5.61.

Gef. » 67.63, » 5.58.

3.4.2'-Trimethoxy-flavanon (Formel II).

Bei der Darstellung dieser Verbindung aus den Componenten arbeitet man nach der für die Gewinnung des 2'-Oxy-3'.4'.2-trimethoxy-chalkons gegebenen Vorschrift, nur führt man die Paarung bei der Siedehitze aus. Es entsteht ein Gemenge von 3.4.2'-Trimethoxy-flavanon und 2'-Oxy-3'.4'.2-trimethoxychalkon. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol lässt sich dann das Flavanon von dem leichter löslichen Chalkon ohne Schwierigkeiten befreien.

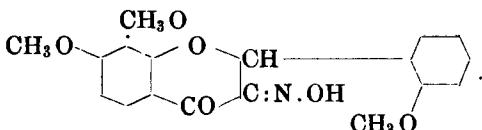
Die Umwandlung des in Rede stehenden Chalkons in das zugehörige Flavanon lässt sich auf folgende Weise bewerkstelligen:

Eine alkoholische Lösung von 10 g Chalkon in 360 ccm Alkohol wird mit verdünnter Salzsäure (110 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 und 220 ccm Wasser) versetzt und 24 Stunden lang am Rückflussekühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten der Lösung scheidet sich zunächst der grösste Theil des unangegriffenen Chalkons als gelb gefärbte Masse ab, alsdann krystallisiert das Flavanon in weissen Kräställchen aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das 3.4.2'-Trimethoxy-flavanon in grossen, farblosen, gut ausgebildeten Prismen, welche bei 112° schmelzen und sowohl von alkoholischer Natronlauge als auch von concentrirter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe aufgenommen werden.

$C_{18}H_{18}O_5$. Ber. C 68.79, H 5.73.

Gef. » 68.56, » 5.76.

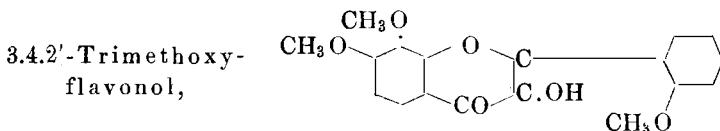
Isonitroso-3.4.2'-trimethoxy-flavanon,



Durch Versetzen einer siedenden, alkoholischen Lösung des eben beschriebenen Flavanons (2 g) mit Amylnitrit (6 g) und Salzsäure

(30 g) bildet sich das Isonitroso-3.4.2'-Trimethoxy-flavanon, welches durch Lösen in verdünnter Natronlauge von dem unangegriffenen Flavanon befreit wird. Das mit verdünnter Essigsäure ausgefällte Product wird aus Benzol, dann aus Alkohol umkristallisiert. Es bildet aus dem letzteren Lösungsmittel gut ausgebildete, dicke, gelbe Tafeln, welche bei 170° unter Zersetzung schmelzen und sich in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe lösen. Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen roth und ergeben eine gelb gefärbte Lösung.

$C_{13}H_{17}NO_6$. Ber. N 4.07. Gef. N 3.68.



Die Ueberführung des Isonitroso-3.4.2'-trimethoxy-flavanons in das 3.4.2'-Trimethoxy-flavonol geschah durch Kochen seiner essigsauren Lösung mit 10-procentiger Schwefelsäure. Das in schönen Nadeln abgeschiedene Product kristallisierte aus Alkohol in fast weissen Spiessen, welche bei $212-214^{\circ}$ schmolzen.

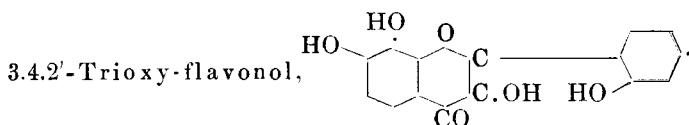
$C_{18}H_{16}O_6$. Ber. C 65.85, H 4.87.
Gef. » 65.94, » 4.96.

In kalter, verdünnter Natronlauge ist das 3.4.2'-Trimethoxy-flavonol unlöslich, beim Erwärmen geht es mit gelber Farbe in Lösung, indem eine Natriumverbindung entsteht, die sich nach dem Erkalten der alkoholischen Lösung als gelber Niederschlag ausscheidet. Es färbt die Thonerdebeize nur schwach blassgelb an. Concentrirtre Schwefelsäure nimmt es mit grünlich-gelber Farbe auf.

Das

Acetyl-3.4.2'-trimethoxy-flavonol, $C_{15}H_6O_2(OCH_3)_3(O.CO.CH_3)$ krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln, welche bei $138-139^{\circ}$ schmelzen.

$C_{20}H_{18}O_7$. Ber. C 64.86, H 4.86.
Gef. » 64.55, » 4.94.



Das 3.4.2'-Trimethoxy-flavonol lässt sich durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure vollständig entmethyliren. Das durch Eintr

in Natriumbisulfatlösung entstandene Product wird mit Alkohol aufgenommen und die mit einigen Tropfen Salzsäure versetzte alkoholische Lösung in viel siedendes Wasser eingetragen. Nach dem Wegkochen des grössten Theiles des Alkohols krystallisiert das 3.4.2'-Trioxy-flavonol in schönen, blassgelben Nadeln, welche bei 298° unter Zersetzung schmelzen und in verdünnter Natronlauge mit rothgelber Farbe leicht löslich sind.

$C_{15}H_{10}O_6$. Ber. C 62.93, H 3.49.
Gef. » 63.04, » 3.53.

Da diese Verbindung drei tinctogene Gruppen enthält — nämlich 1. zwei Hydroxylgruppen in Orthostellung, 2. die Atomgruppierung $C:O$ und 3. zwei anchiständige¹⁾ Hydroxylgruppen —, so war zu erwarten, dass sie sich als ein kräftiger Beizenfarbstoff erweisen würde. Das 3.4.2'-Trioxy-flavonol färbt in der That die Thonerdebeize intensiv orangegelb, die Eisenbeize braun bis schwarz an; aber fast genau dieselben Färbungen werden auch mit dem 3.4.3'-Trioxy-flavonol²⁾ erhalten, welches nur die beiden ersten von den eben aufgezählten tinctogenen Gruppen enthält. Ein besonderer Einfluss der dritten tinctogenen Gruppe konnte hier nicht constatirt werden.

Bern, Universitätslaboratorium.

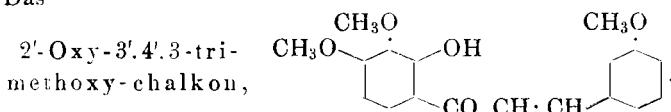
392. St. v. Kostanecki und O. Schleifenbaum: Ueber das 3.4.3'-Trioxy-flavonol.

(Eingegangen am 24. Juni 1904.)

Im Anschluss an die voranstehende Mittheilung haben wir das 3.4.3'-Trioxy-flavonol dargestellt.

Als Ausgangsmaterial diente das 2'-Oxy-3'.4'.3-trimethoxy-chalkon, welches durch Paarung des Gallacetophenondimethyläthers mit *m*-Methoxybenzaldehyd unter den von Cohen und Kostanecki bei der Darstellung des 2'-Oxy-3'.4'.2-Trimethoxy-chalkons angegebenen Bedingungen erhalten wurde.

Das



Krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln, welche bei 127—128° schmelzen und sich beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure

¹⁾ Katschalowsky und Kostanecki, diese Berichte 37, 2347 [1904].

²⁾ s. die folgende Mittheilung.