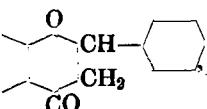


483. A. Katschalowsky und St. v. Kostanecki:
Ueber Flavindogenide.

(Eingegangen am 1. August 1904.)

Die in den Flavanonen,

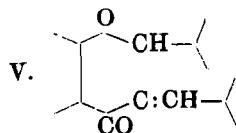
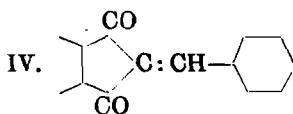
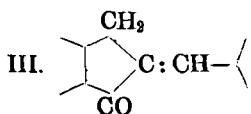
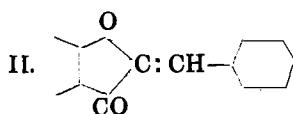
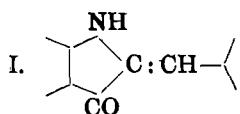


enthaltene Methylen-

gruppe besitzt wegen der Nachbarschaft des Carbonyls dieselbe Reactionsfähigkeit wie in anderen cyclischen Ketonen, insbesondere im Pseudoindoxy, im Cumaranon, im Indanon und im Indandion.

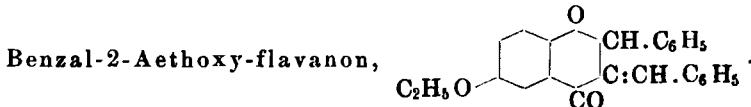
Durch die Einwirkung von Brom wird ein Wasserstoffatom dieser Methylengruppe leicht substituirt, und es resultiren, wie wir an zahlreichen Beispielen gezeigt haben, α -Bromflavanone. Ferner reagirt diese Methylengruppe mit salpetriger Säure, indem Isonitroso-flavanone entstehen.

Im Folgenden soll nun gezeigt werden, dass die beiden Wasserstoffatome dieser Methylengruppe auch durch Aldehydreste ersetzt werden können unter Bildung schön krystallisirender Verbindungen, die ähnlich den Indogeniden (I), den Oxindogeniden (II), den Desoxy-carbindogeniden (III) und den Carbindogeniden (IV) constituit sind. Wir nennen deshalb diese neue Farbstoffgruppe Flavindogenide (V).



Alle hier beschriebenen Flavindogenide haben wir in der gleichen Weise dargestellt. Eine heisse alkoholische Lösung molekularer Mengen eines Flavanons und eines Aldehyds wurde mit gasförmiger Salzsäure gesättigt und für einige Stunden sich selbst überlassen. Die alsdann mit Wasser ausgefällten Reactionsproducte wurden behufs Reinigung mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert.

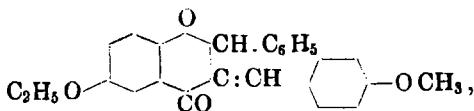
Die Flavindogenide geben mit concentrirter Schwefelsäure ganz ähnliche Färbungen wie diejenigen Farbstoffe, welche das komplexe Chromophor CO.C:C enthalten und in welchen das Chromophor C:C streptostatisch ist, nämlich die Chalkone und die vier oben aufgezählten Farbstoffgruppen (I—IV).



Diese Verbindung wurde durch Paarung des 2-Aethoxy-flavanons¹⁾ mit Benzaldehyd dargestellt. Nach dem Umkristallisiren aus Alkohol erhält man sie als gelbes Krystallpulver, welches unter dem Mikroskop als kleine Blättchen erscheint. Schmp. 106°. Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure roth.

$C_{24}H_{20}O_3$. Ber. C 80.90, H 5.61.
 Gef. » 80.66, » 5.80.

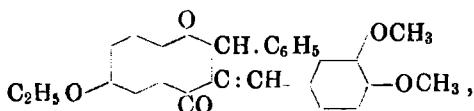
Das Anisal-2-Aethoxy-flavanon,



entsteht durch Einwirkung von Anisaldehyd auf das 2-Aethoxy-flavanon. Es krystallisiert in hellgelben, kurzen Spiessen, welche bei 157° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe aufgenommen werden.

$C_{25}H_{22}O_4$. Ber. C 77.72, H 5.70.
 Gef. » 77.36, » 6.08.

Das Veratral-2-Aethoxy-flavanon,



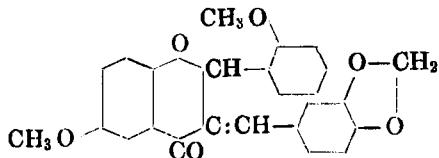
ist das Flavindogenid aus 2-Aethoxyflavanon und Veratrumaldehyd. Es bildet gelbe, zusammengewachsene Säulen vom Schmp. 145—146°. Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure violet.

$C_{26}H_{24}O_5$. Ber. C 75.00, H 5.76.
 Gef. » 74.98, » 6.20.

¹⁾ Kostanecki, Levi und Tambor, diese Berichte 32, 330 [1899].

Wir liessen ferner das Piperonal auf das von uns vor kurzem beschriebene 2.2'-Dimethoxy-flavanon¹⁾) einwirken und erhielten das

Piperonal-2.2'-Dimethoxy-flavanon,

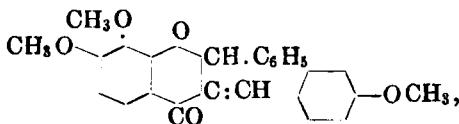


Es krystallisiert in gelben Prismen, welche bei 207—209° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit schön violet-rother Farbe aufgenommen werden.

$C_{25}H_{28}O_6$. Ber. C 72.11, H 4.80.
Gef. » 71.83, » 5.01.

Um die Allgemeinheit der in Rede stehenden Reaction zu prüfen, hat noch Hr. F. Dobrzyński durch Paarung des 3.4-Dimethoxy-flavanons²⁾ mit dem Anisaldehyd, dem Veratraldehyd und dem Piperonal die entsprechenden Flavindogenide dargestellt.

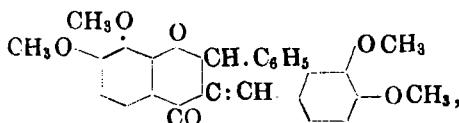
Das Anisal-3.4-Dimethoxy-flavanon,



bildet weisse Täfelchen, die bei 186° schmelzen. Es liefert mit concentrirter Schwefelsäure eine orange gefärbte Lösung.

$C_{25}H_{22}O_5$. Ber. C 74.62, H 5.47.
Gef. » 74.62, » 5.62.

Das Veratral-3.4-Dimethoxy-flavanon,



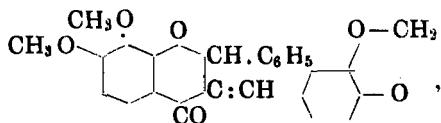
ist hellgelb gefärbt und krystallisiert in kleinen Täfelchen vom Schmp. 196°. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit röther Farbe auf.

$C_{26}H_{24}O_6$. Ber. C 72.22, H 5.55.
Gef. » 71.94, » 5.75.

¹⁾ Diese Berichte 37, 2348 [1904].

²⁾ Dobrzyński und Kostanecki, diese Berichte 37, 2806 [1904].

Das Piperonal-3.4-Dimethoxy-flavanon,



scheidet sich aus einer alkoholischen Lösung in gelben, kleinen Säulen vom Schmp. 185° ab. Es wird von concentrirter Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe gelöst.

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_6$. Ber. C 72.11, H 4.80.
Gef. • 71.76, • 5.08.

Bern, Universitätslaboratorium.

484. Eduard Knorr: Active *p*-Methoxy-mandelsäuren.

[Mittheilung aus dem chem. Lab. d. kgl. Akademie d. Wissenschaft. zu München.]

(Eingegangen am 25. Juli 1904.)

Die Frage, in welchen Fällen der Eintritt der Methoxylgruppe in das Benzol die Eigenschaften desselben ändert, ist in mehrfacher Beziehung von Interesse.

So weiss man seit langer Zeit, dass die Substituirbarkeit des Benzols durch Methoxylierung in hohem Grade gesteigert wird, während Ostwald gefunden hat, dass die Leitfähigkeit der Benzoësäure durch Umwandlung in Anissäure nur wenig verändert und zwar vermindert wird, indem K für Benzoësäure 0.0060, für Anissäure 0.0032 ist.

Diese Beziehungen haben an Interesse gewonnen, seitdem Baeyer und Villiger (diese Berichte 35, 3013 [1902]) beobachtet haben, dass die Basicität des Triphenylcarbinols durch Eintritt von Methoxylgruppen in enormem Maasse gesteigert wird, und ich habe deshalb auf Veranlassung von Baeyer untersucht, welche Veränderung in der Drehung der Polarisationsebene des Lichtes stattfindet, wenn man die Mandelsäure in der Parastellung methoxylirt.

Das Resultat war, dass die Veränderung in der Drehung ähnlichen Regelmässigkeiten folgt wie die Leitfähigkeit, da die activen *p*-Methoxymandelsäuren das Licht weniger drehen als die activen Mandelsäuren selbst.

Racemische *p*-Methoxy-mandelsäure.

Tiemann und Köhler (diese Berichte 14, 1976 [1881]) haben die Anismandelsäure durch Verseifung von Anisaldehydcyanhydrin mit Salzsäure dargestellt. Die Ausbeute betrug höchstens 10 pCt., und