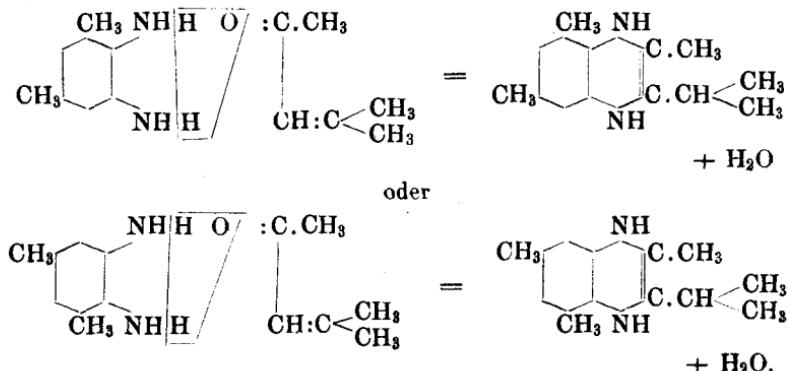


Alkoholische Lösungen der neuen Base fallen aus Kupfersulfatlösung einen hellgrünen und aus Quecksilberchloridlösung einen weissen, allmäglich gelb werdenden Niederschlag. Der Kupferniederschlag wird durch Erwärmen schwarz.

Wie die mitgetheilten Ergebnisse unserer Versuche zeigen, haben wir es hier mit einem zweiten Vertreter einer Reihe von α, δ -Dihydro-chinoxalinen zu thun; die Reaction zwischen *o*-Xylylendiamin und Mesityloxyd dürfte sich demnach wohl durch die folgende Gleichung darstellen lassen:



Universität von Colorado, U. S. A. 4. März 1906.

255. Gertrud Woker: Ueber das α -Naphtoflavonol.

(Eingegangen am 9. April 1906.)

Während sich vom Flavon¹⁾ und Flavonol²⁾ eine Anzahl gelber Pflanzenfarbstoffe³⁾ ableitet, sind vom Naphtoflavon und Naphtoflavonol bisher keine in der Natur vorkommenden Derivate gefunden worden. Einzig mit Umwandlungsproducten des Farbstoffes des Lapachoholzes, dem β -Lapachon und β -Lapachan, weisen die Flavone, Flavonole und Flavanone der Naphtalinreihe eine gewisse, wenn auch lockere Verwandtschaft auf, die jedoch den Gedanken nahe legt, dass auch Substanzen vom Bau der Naphtoflavone in der Natur vorkommen könnten.

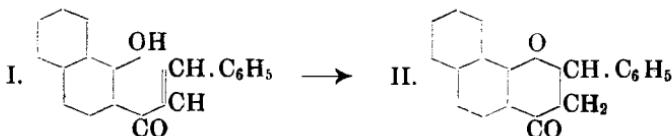
1) v. Kostanecki und Feuerstein, diese Berichte 31, 1757 [1898]; v. Kostanecki und Tambor, diese Berichte 33, 330 [1900]

2) v. Kostanecki und Szabranski, diese Berichte 37, 2819 [1904].

3) v. Kostanecki und Tambor, diese Berichte 37, 792 [1904].

Das Naphtoflavan ist schon im Jahre 1898 von v. Kostanecki mit Hülfe des Dibromides des 2-Benzalaceto-1-naphtols dargestellt worden¹⁾. Auch mir diente das nämliche Chalkon (I) als Ausgangsmaterial für die Synthese der weiter unten beschriebenen Verbindungen.

Nach der von v. Kostanecki, Lampe und Tambor²⁾ angegebenen Methode, Oxychalkone in Flavanone umzulagern, bot die Darstellung des α -Naphtoflavanons (Formel II) keine Schwierigkeit. Die Reaction verläuft in der erwarteten Weise:



Da die Trennung des Flavanons von unverändertem Chalkon umständlich ist, mussten die Bedingungen für eine möglichst vollständige Umwandlung des Chalkons in Flavanon gefunden werden. Die folgende Methode hat sich als brauchbar erwiesen:

Zu 2 g Chalkon (Formel I)³⁾ wird soviel Alkohol zugesetzt, dass in der Siedehitze vollständige Lösung eintritt (ca. 120 ccm). Die siedend heisse Lösung wird mit 64 ccm Salzsäure (16 ccm concentrirte Salzsäure und 48 ccm Wasser) versetzt und 24 Stunden am Rückflusskübler gekocht. Man filtrirt dann noch heiss von dem rothen, harzigen Rückstand ab, aus dem sich durch nochmaliges Verkochen mit alkoholischer Salzsäure noch ziemlich viel Flavanon gewinnen lässt. Beim Erkalten der Lösung krystallisiert das Flavanon in weissen Nadelchen aus, die sich häufig zu prächtigen Rosetten gruppieren. Den Krystallen haften jedoch die letzten Spuren Chalkon so hartnäckig an, dass sie erst nach wiederholtem Umkrystallisiren vollständig rein erhalten werden. Lässt man das Flavanon langsam aus concentrirtem Alkohol auskrystallisiren, so fällt es gewöhnlich in compacten Prismen aus.

In ganz reinem Zustand sind die Krystalle weiss. Beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure färben sie sich orangegelb. Die von den Krystallen ablaufende concentrirte Lösung ist gelb, verdünntere Lösungen sind schwach gelb bis gelbgrün gefärbt. In Alkohol löst sich die vollständig reine Verbindung farblos mit schön blauvioletter Fluorescenz. Sind Spuren von Chalkon vorhanden, so ist die Lösung

¹⁾ v. Kostanecki, diese Berichte 31, 705 [1898].

²⁾ v. Kostanecki, Tambor und Lampe, diese Berichte 37, 773 [1904].

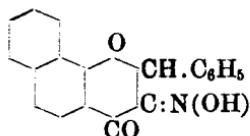
³⁾ Man kann ohne Nachtheil das rohe Chalkon verwenden.

gelb bis orange gefärbt, und die Fluoreszenzfarbe wird durch Complementärwirkung vollständig aufgehoben. Die Verbindung besitzt denselben Schmelzpunkt wie das Chalkon (126°), unterscheidet sich jedoch von diesem, ausser durch die Krystallform, Farbe und das Verhalten gegenüber Schwefelsäure und Alkohol, durch die Nichtacetylierbarkeit beim Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid.

$C_{19}H_{14}O_2$. Ber. C 83.21, H 5.11.
Gef. » 83.19, » 5.34.

Die Ueberführung des Naphtoflavanons in das

α -Isonitroso-Naphtoflavanon,



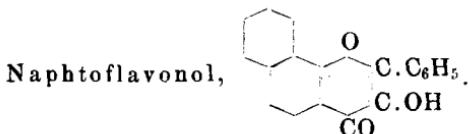
geschah in folgender Weise:

1.3 g Flavanon wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und die Lösung auf 40° erwärmt. Dann wurden 2.7 g Amylnitrit und 27 g concentrirte Salzsäure langsam, in Portionen, zugegeben. (Man muss darauf achten, dass die Temperatur der Lösung hierbei nicht über 50—52° steigt, da sonst bräunlichgrüne Schmieren entstehen.) Nach dem vollständigen Erkalten giesst man die Lösung in Wasser und filtrirt das abgeschiedene Isonitrosoflavanon ab. Zur Trennung von der geringen Menge unangegriffenen Flavanons eignet sich Natronlauge schlecht, da das entstehende Natriumsalz ziemlich schwer löslich in Wasser ist. Es wurde daher Kalilauge in ca. 1/2-proc. Lösung verwendet und das Isonitrosoflavanon, das sich darin leicht mit orangegelber Farbe auflöst, mit verdünnter Essigsäure gefällt. Die Ausbeute beträgt, bei sorgfältiger Arbeitsweise, 80 pCt. vom angewendeten Flavanon.

Die Isonitrosoverbindung krystallisiert aus Alkohol, in welchem sie sich mit gelbrother Farbe und schwach grünlicher Fluoreszenz löst, in kleinen, glänzenden, gelben Blättchen oder, bei ganz langsamem Auskrystallisiren, in kleinen, würfelähnlichen Prismen. Beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure färben sie sich purpurartig. Die von den Krystallen ablaufende Lösung ist ebenso gefärbt. Beim Zusatz von mehr Schwefelsäure geht die Farbe in ein intensives Gelb über. Das Isonitrosoflavanon färbt die Scheurer'schen Streifen an, und zwar zieht es auf Kobaltbeize orange, auf Nickel-, Zink-, Cadmium- und Blei-Beize kanariengelb, auf Mangan und Chrom schmutzig-grüngrau, auf Eisen und Kupfer bräunlich und auf die seltenen Erden blassgelb. Die Krystalle schmelzen bei 173—174°.

$C_{19}H_{13}O_3N$. Ber. N 4.62. Gef. N 4.64.

Wie in allen bisher studirten Fällen, lässt sich das Isonitrosonaphtoflavanon glatt überführen in das



Aus der siedenden Eisessiglösung fällt diese Verbindung direct krystallinisch aus, wenn man heisse, 10-proc. Schwefelsäure hinzusetzt. Ist man von krystallisirtem Isonitrosonaphtoflavanon ausgegangen, so ist das gebildete Naphtoflavonol nach einmaligem Umkristallisiren rein. Verarbeitet man jedoch das rohe Isonitrosoproduct, so sind die Krystalle etwas grau verfärbt und nur schwierig von den letzten Spuren dieser Verunreinigung zu trennen. Das Naphtoflavonol löst sich in Alkohol schwer. Es krystallisiert aus diesem Lösungsmittel in feinen, schwach grünlichen, irisirenden Blättchen oder, beim langsamem Ausfallen, in compacten, keilförmigen Krystallen, die bei 210° schmelzen. Beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure färben sie sich gelblich; die ablaufende Lösung ist gelbgrün gefärbt und fluorescirt grün. Die Fluorescenz wird besonders schön, wenn man durch Zusatz von viel Schwefelsäure die die Fluorescenz benachtheiligende grüne Lösungsfarbe auf ein schwaches Gelbgrün reducirt. Das Flavonol färbt, wegen seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol und in Wasser, die mit Thonerde gebeizten Streifen nur sehr schwach hellgelb an. Mit Natronlauge bildet das Naphtoflavonol ein intensiv gelbes, in Wasser äusserst schwierig lösliches Natriumsalz.

$C_{19}H_{12}O_3$. Ber. C 79.17, H 4.17.

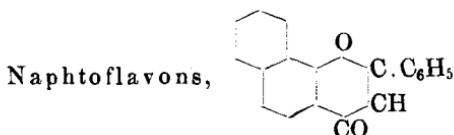
Gef. » 79.27, » 4.44.

Das Acetyl-naphtoflavonol, $C_{19}H_{11}O_2(O.COCH_3)$, wurde durch kurzes Kochen des Flavonols mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellt. Es krystallisiert aus Alkohol in dünnen, glänzenden Blättchen, die bei 194—195° schmelzen.

$C_{21}H_{14}O_4$. Ber. C 76.36, H 4.24.

Gef. » 76.30, » 4.43.

Das oben besprochene Naphtoflavanon diente dann ferner dazu, eine zweite Synthese des



auszuführen.

Die eingeschlagene Methode ist dieselbe, die v. Kostanecki, Tambor und Levi¹⁾ angegeben haben. Sie besteht darin, im Flavanon ein Wasserstoffatom in α -Stellung durch Brom zu ersetzen und aus dem gebildeten Bromproduct den Bromwasserstoff durch Alkalien abzuspalten.

Zu $\frac{1}{2}$ g Flavanon werden, unter Schütteln, 0.35 g Brom (2 Atome) in Schwefelkohlenstofflösung, allmählich zugegeben. Der nach dem Verdunsten der Lösung zurückbleibende, röthlich gefärbte Rückstand wird durch Abpressen auf Thon rein weiss erhalten. Das α -Brom-naphtoflavanon löst sich leicht in Alkohol. Es fällt aus diesem Lösungsmittel in weissen, häufig zu blumenkohlähnlichen Gebilden gruppirten Krystallen, die bei 134° schmelzen.

$C_{19}H_{13}O_2Br$. Ber. Br 22.66. Gef. Br 22.87.

Die Bromwasserstoffabspaltung gelingt ohne Mühe in der folgenden Weise: Man fügt zu der heißen, alkoholischen Lösung bis zur beginnenden Trübung 40-proc. Kalilauge, wobei ein Farbenumschlag nach Gelbroth stattfindet. Beim Erkalten scheidet sich das Naphtoflavan in schönen Krystallen ab, die denselben Schmelzpunkt ($154-156^{\circ}$) besitzen, wie das von v. Kostanecki synthetisierte Naphtoflavan. Aus verdünntem Alkohol wird es, je nach der Geschwindigkeit des Auskristallisirens, in schönen, schimmernden Blättchen oder in langen Nadeln erhalten. Die Krystalle sind in vollständig reinem Zustand weiss. Sie färben sich beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure kaum wahrnehmbar blassgelb und gehen rasch, farblos und mit intensiv grüner Fluorescenz in Lösung.

$C_{19}H_{12}O_2$. Ber. C 83.82, H 4.49.
Gef. » 83.76, » 4.70.

Bern, Universitätslaboratorium.

256. L. Rügheimer: Ueber die Einwirkung primärer Amine auf Aldehyde.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 20. April 1906.)

Bei Gelegenheit von Untersuchungen, auf welche an dieser Stelle nicht eingegangen werden soll, war ich vor die Aufgabe gestellt, in eine Diaminoverbindung zwei Nitrogruppen einzuführen. Der gewöhnliche Weg des Durchgangs durch die Diacetamidodinitroverbindung versagte in diesem Falle wegen der Schwierigkeit der Wiederabspaltung eines der beiden eingeführten Acetylreste. Da auch andere be-

¹⁾ Diese Berichte 32, 326 [1899].