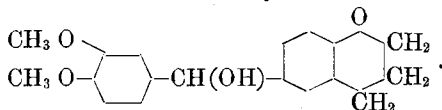


säure war gelb gefärbt und besaß eine sehr schwache grünliche Fluorescenz.

$C_{18}H_{18}O_4$. Ber. C 72.48, H 6.04.
Gef. » 72.46, » 6.20.

Leuko-2-Veratroyl-chroman,



Diese interessante Verbindung, welche möglicherweise noch eine größere Bedeutung für die Chemie der sogenannten Gerbstoffe erlangen wird, entsteht glatt, wenn man das 2-Veratroyl-chroman mit Zinkstaub und Alkali reduziert. Sie krystallisiert aus verdünntem Alkohol in kurzen, dicken, gut ausgebildeten Prismen, welche bei 115—116° schmelzen. Ihre Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist fuchsinrot.

$C_{18}H_{20}O_4$. Ber. C 72.00, H 6.66.
Gef. » 71.98, » 6.81.

Bern, Universitätslaboratorium.

523. St. v. Kostanecki: Weitere Synthesen in der Flavongruppe.

(Eingegangen am 5. August 1907.)

Bei der Ausarbeitung der Flavongruppe wurden im hiesigen Laboratorium einige Flavonfarbstoffe mit dem Cuminolreste erhalten, die ich hier kurz beschreiben möchte.

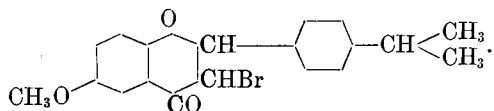
2-Oxy-4'-isopropyl-flavon.
(Bearbeitet von Hrn. M. Kolker.)

Setzt man zu einer Lösung von 4 g Chinacetophenonmonomethyläther und 3.6 g Cuminol in 20 ccm Alkohol 8 g heißer, 50-proz. Natronlauge hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit sofort rot und erstarrt nach einigem Stehen zu einer festen Masse. Auf Wasserzusatz erhält man einen gelben Niederschlag, der solange aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird, bis er farblos erscheint und sich in Alkohol mit stark violetter Fluorescenz löst. Er bildet dann schöne Blättchen vom Schmp. 90°, welche von alkoholischer Natronlauge mit roter und

von konzentrierter Schwefelsäure mit orangefarbener Nuance aufgenommen werden.

$C_{19}H_{20}O_3$. Ber. C 77.02, H 6.75.
Gef. » 76.99, » 7.07.

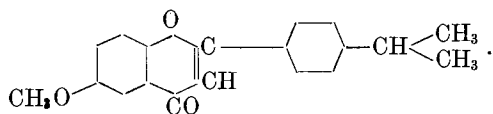
2-Methoxy-4'-isopropyl- α -bromflavanon,



Bromiert man das 2-Methoxy-4'-isopropyl-flavanon in Schwefelkohlenstofflösung mit einem Mol.-Gew. Brom, so erhält man nach dem Verdunsten des Lösungsmittels einen gelblich gefärbten Rückstand, welcher nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig weiße Nadeln vom Schmp. 125—127° ergibt.

$C_{19}H_{19}BrO_3$. Ber. Br 21.33. Gef. Br 21.18.

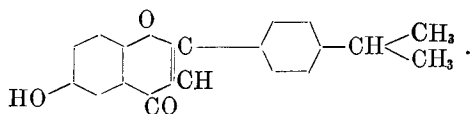
2-Methoxy-4'-isopropyl-flavon,



Wie alle α -Bromflavanone verliert auch das 2-Methoxy-4'-isopropyl- α -bromflavanon sehr leicht ein Mol. Bromwasserstoffsäure, wenn man zu seiner warmen, alkoholischen Lösung starke Kalilauge hinzusetzt. Nach dem Ausfällen mit Wasser und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man das gebildete 2-Methoxy-4'-isopropylflavon in weißen Blättchen, welche bei 135° schmelzen und von konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv hellgrüner Fluorescenz aufgenommen werden.

$C_{19}H_{18}O_3$. Ber. C 77.55, H 6.13.
Gef. » 77.67, » 6.06.

2-Oxy-4'-isopropyl-flavon,



Durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure läßt sich das 2-Methoxy-4'-isopropyl-flavon entmethylieren. Das nach dem Eingießen in Natriumbisulfidlösung abgeschiedene Reaktionsprodukt reinigt man zunächst durch Lösen in Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure, alsdann krystallisiert man es aus verdünntem Alkohol um.

Man erhält so blaßgelbe Spieße vom Schmp. 182—183°, welche von verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe aufgenommen werden. Ihre Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelblich und fluoresciert bläulichgrün.

$C_{18}H_{16}O_3$. Ber. C 77.14, H 5.71.

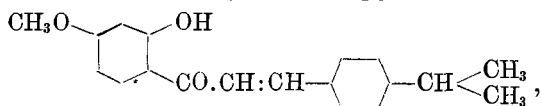
Gef. » 76.81, » 6.05.

3-Oxy-4'-isopropyl-flavonol.

(Bearbeitet von Hrn. A. Tobler.)

Unter denselben Bedingungen wie der Benzaldehyd¹⁾ läßt sich auch das Cuminol mit dem Paeonol zu einem ungesättigten Keton paaren. Das entstandene

2'-Oxy-4'-methoxy-4-isopropyl-chalkon,

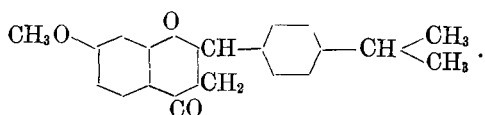


krystallisiert aus Alkohol in gelben Blättchen, welche bei 104° schmelzen und von konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe aufgenommen werden.

$C_{19}H_{20}O_3$. Ber. C 77.03, H 6.75.

Gef. » 77.30, » 6.86.

3-Methoxy-4'-isopropyl-flavanon,



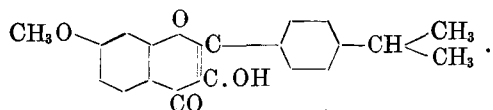
Behufs Umwandlung des eben beschriebenen Chalkons in das 3-Methoxy-4'-isopropyl-flavanon wird eine warme alkoholische Lösung des Chalkons bis zur beginnenden Trübung mit verdünnter Salzsäure (1 Teil Salzsäure 1.19 und 2 Teile Wasser) versetzt und 24 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich das gebildete Flavanon in farblosen Prismen, und das unangegriffene Chalkon in gelben Blättchen aus. Man trennt die Krystalle mechanisch und krystallisiert das Flavanon mehrmals aus Alkohol um, bis es den Schmp. von 75° aufweist.

$C_{19}H_{20}O_3$. Ber. C 77.02, H 6.75.

Gef. » 76.65, » 7.01.

¹⁾ Emilewicz und Kostanecki, diese Berichte **31**, 698 [1898].

3-Methoxy-4'-isopropyl-flavonol,



Durch Einwirkung von Amylnitrit und Salzsäure auf eine heiße, alkoholische Lösung des 3-Methoxy-4'-isopropyl-flavanons bildet sich das α -Isonitroso-3-methoxy-4'-isopropyl-flavanon, welches schon beim längeren Stehenlassen der Reaktionsflüssigkeit Hydroxylamin abspaltet und in das 3-Methoxy-4'-isopropyl-flavonol übergeht. Da die letztere Verbindung ziemlich schwer in Alkohol löslich ist, so läßt sie sich durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel von dem unangegriffenen Flavanon befreien. In reinem Zustande bildet es schwach gelbe, glänzende Blättchen, welche bei 201° schmelzen und von konzentrierter Schwefelsäure mit intensiver, grünlichblauer Fluorescenz aufgenommen werden.

$C_{19}H_{19}O_4$. Ber. C 73.55, H 5.80.

Gef. » 73.42, » 6.04.

Wie alle Flavonole liefert auch dieses ein schwer lösliches, gelbes Natriumsalz und färbt die Tonerdebeize schwach gelb an.

Das Acetyl-3-Methoxy-4'-isopropyl-flavonol,

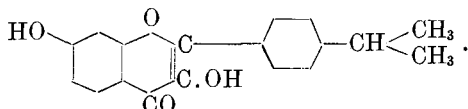
$C_{15}H_7O_2(OCH_3)(C_3H_7)(O.CO.CH_3)$,

krystallisiert aus verdünntem Alkohol in breiten Spießen vom Schmp. 163—164°.

$C_{21}H_{20}O_5$. Ber. C 71.59, H 5.68.

Gef. » 71.46, » 5.76.

3-Oxy-4'-isopropyl-flavonol,



Die Entmethylierung des 3-Methoxy-4'-isopropyl-flavonols geschah durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure. Der nach dem Eingießen der Reaktionsmasse in Natriumbisulfidlösung erhaltene Niederschlag erscheint, wenn man nicht zu lange das Erhitzen fortgesetzt hat, gelb gefärbt und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in fast farblosen Blättchen, welche bei 243° schmelzen.

$C_{18}H_{16}O_4$. Ber. C 72.97, H 5.40.

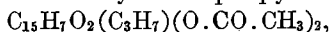
Gef. » 72.97, » 5.74.

Das 3-Oxy-4'-isopropyl-flavonol löst sich in verdünnter Natronlauge mit grünlichgelber Farbe und grünlicher Fluorescenz auf. Es färbt Tonerdebeize blaßgelb an. Seine Lösung in konzentrierter

Schwefelsäure ist nur schwach grünlichgelb gefärbt und besitzt eine starke, bläuliche Fluoreszenz.

Das in üblicher Weise dargestellte

Acetyl-3-Acetoxy-4'-isopropyl-flavonol,



wurde behufs Reinigung zuerst aus Benzol-Ligroin, dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es bildet weiße Nadeln vom Schmp. 124°.

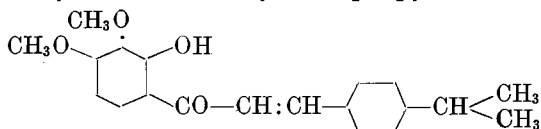
$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_6$. Ber. C 69.47, H 5.26.

Gef. » 69.41, » 5.57.

3.4-Dioxy-4'-isopropyl-flavonol.

(Bearbeitet von Hrn. H. Rabinowitsch.)

2'-Oxy-3'.4'-dimethoxy-4-isopropyl-chalkon,

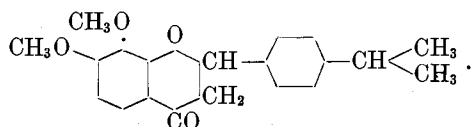


Zu einer warmen Lösung von 5 g Gallacetophenondimethyläther und 3.8 g Cuminol in 5 ccm Alkohol gibt man 10 ccm heißer, 50-prozentiger Natronlauge hinzu und läßt die dunkelrot gefärbte Flüssigkeit solange an einem warmen Orte stehen, bis sie zu einer festen Masse erstarrt. Man zersetzt nun das gebildete Natriumsalz des 2'-Oxy-3'.4'-dimethoxy-4-isopropylchalkons durch verdünnte Salzsäure und krystallisiert den erhaltenen Niederschlag aus siedendem Alkohol um. Das 2'-Oxy-3'.4'-dimethoxy-4-isopropylchalkon bildet gelbe Blättchen, welche bei 114° schmelzen und von konzentrierter Schwefelsäure mit Orangefarbe aufgenommen werden.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Ber. C 73.62, H 6.75.

Gef. » 73.95, » 7.01.

3.4-Dimethoxy-4'-isopropyl-flavanon,



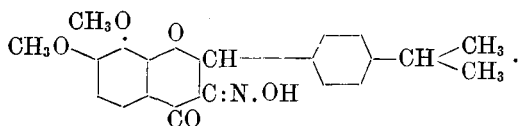
Eine Lösung von 5 g Chalkon in 80 ccm Alkohol wird mit 7 ccm verdünnter Salzsäure (1 Teil Salzsäure 1.19 und 1 Teil Wasser) versetzt und 48 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich der größte Teil des unangegriffenen Chalkons als gelbes Öl aus und kann durch Filtration beseitigt werden.

Läßt man alsdann das Filtrat längere Zeit stehen, so krystallisiert das 3.4-Dimethoxy-4'-isopropylflavanon allmählich aus. Es wird durch Umkrystallisieren aus Äther und alsdann aus Alkohol von den letzten Spuren des Chalkons befreit. In reinem Zustande bildet es weiße, körnige Kryställchen vom Schmp. 92°.

$C_{20}H_{22}O_4$. Ber. C 73.62, H 6.75.

Gef. » 73.86, » 6.89.

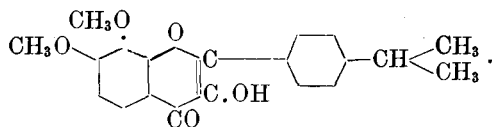
α -Isonitroso-3.4-dimethoxy-4-isopropyl-flavanon,



Durch Versetzen einer siedenden, alkoholischen Lösung des 3.4-Dimethoxy-4'-isopropyl-flavanons mit Amylnitrit und Salzsäure entsteht das α -Isonitroso-3.4-dimethoxy-4-isopropyl-flavanon, welches durch Lösen in Natronlauge und Ausfällen mit Essigsäure gereinigt wird. Beim Umkrystallisieren aus Benzol erhält man weiße, krystallinische Masse, welche bei 173° unter Zersetzung schmilzt. In verdünnter Natronlauge ist diese Verbindung mit schwach gelber Farbe leicht löslich, Kobaltbeize färbt sie gelb an.

$C_{20}H_{21}NO_5$. Ber. N 3.94. Gef. N 4.29.

3.4-Dimethoxy-4'-isopropyl-flavonol,

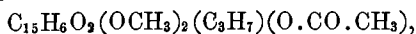


Die Überführung des eben besprochenen Isonitrosoprodukts in das entsprechende Flavonol erfolgt sehr leicht durch Behandlung mit Mineralsäuren; schon beim längeren Stehenlassen des Nitrosierungsgemisches spaltet sich infolge der Anwesenheit von Salzsäure Hydroxylamin ab, und man erhält das 3.4-Dimethoxy-4'-isopropyl-flavonol, welches durch Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten werden kann. Es bildet blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 162° und färbt Tonerdebeize hellgelb an. Seine Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist grünlichgelb. Beim Erwärmen mit Natronlauge liefert es ein intensiv gelbes, sehr schwer lösliches Natriumsalz.

$C_{20}H_{20}O_5$. Ber. C 70.59, H 5.88.

Gef. » 70.74, » 6.07.

Das Acetyl-3.4-Dimethoxy-4'-isopropyl-flavonol,

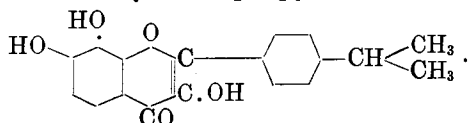


krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen, büschelförmig vereinigten Nadeln vom Schmp. 152°.

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_6$. Ber. C 69.11, H 5.76.

Gef. » 68.88, » 5.71.

3.4-Dioxy-4'-isopropyl-flavonol,

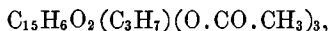


Durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure läßt sich das 3.4-Dimethoxy-4'-isopropyl-flavonol vollständig entmethylieren. Das erhaltene Reaktionsprodukt krystallisiert aus Alkohol in silberglänzenden Blättchen, welche bei 265° schmelzen und in verdünnter Natronlauge mit Orangefarbe leicht löslich sind. Infolge der Anwesenheit von zwei orthoständigen Hydroxylen färbt das 3.4-Dioxy-4'-isopropyl-flavonol die Beizen kräftig an, indem auf Tonerdebeize gelbe Färbungen entstehen.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_5$. Ber. C 69.23, H 5.12.

Gef. » 69.11, » 5.38.

Das Acetyl-3.4-Diacetoxy-4'-isopropyl-flavonol,



bildet weiße Nadeln (aus verdünntem Alkohol) vom Schmp. 152°.

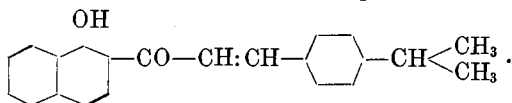
$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_8$. Ber. C 65.75, H 5.02.

Gef. » 65.94, » 5.25.

4'-Isopropyl- α -naphthoflavonol.

(Bearbeitet von Hrn. G. Stenzel.)

2-Cuminalaceto-1-naphthol,



Nach derselben Vorschrift, welche früher für die Darstellung des 2-Benzalaceto-1-naphthols gedient hat¹⁾, läßt sich auch das 2-Cuminalaceto-1-naphthol durch Paarung des Cuminols mit 2-Aceto-1-naphthol erhalten. Es krystallisiert aus Alkohol in orangefarbenen Prismen,

¹⁾ Diese Berichte 31, 705 [1898].

welche bei 98° schmelzen und von konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe aufgenommen werden.

$C_{22}H_{20}O_2$. Ber. C 83.54, H 6.33.

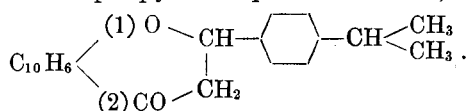
Gef. » 83.62, » 6.65.

Seine durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellte Acetylverbindung bildet hellgelbe Prismen (aus Alkohol) vom Schmp. 88—89°.

$C_{24}H_{22}O_3$. Ber. C 80.40, H 6.14.

Gef. » 80.21, » 6.21.

4'-Isopropyl- α -naphthoflavanon,

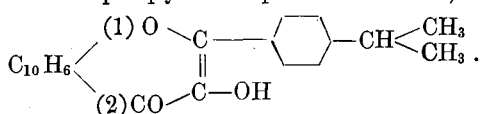


Eine alkoholische Lösung von 5 g 2-Cuminalaceto-1-naphthol in 250 ccm Alkohol wird mit Salzsäure bis zur beginnenden Trübung versetzt und 24 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten der Reaktionsflüssigkeit krystallisiert das gebildete 4'-Isopropyl- α -naphthoflavanon aus und kann durch 3—4-maliges Umkrystallisieren aus Alkohol völlig frei von dem unangegriffenen Chalkon erhalten werden. Es bildet farblose Säulen, welche bei 134—135° schmelzen.

$C_{22}H_{20}O_2$. Ber. C 83.54, H 6.33.

Gef. » 83.39, » 6.51.

4'-Isopropyl- α -naphthoflavanonol,



Eine alkoholische Lösung von 4'-Isopropyl- α -naphthoflavanon wurde in üblicher Weise mit Amylnitrit und Salzsäure nitrosiert und die Reaktionsflüssigkeit längere Zeit sich selbst überlassen. Hierdurch ging das gebildete α -Isonitroso-4'-isopropyl- α -naphthoflavanon unter Abspaltung von Hydroxylamin in das 4'-Isopropyl- α -naphthoflavanonol über, welches in gelben Nadeln aus der Lösung auskrystallisierte. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol resultierten hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 211—212°, welche beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure sich orange färbten und mit schwach gelber Farbe und starker, hellgrüner Fluoreszenz in Lösung gingen. Ihre alkoholische Lösung lieferte auf Zusatz von verdünnter Natronlauge ein unlösliches, intensiv gelbes Natriumsalz. Wegen seiner

Schwerlöslichkeit färbte das 4'-Isopropyl- α -naphthoflavonol die Beizen schlecht an, immerhin konnten auf Tonerdebeize hellgelbe Färbungen erhalten werden.

$C_{22}H_{18}O_3$. Ber. C 80.00, H 5.45.
Gef. » 80.07, » 5.66.

Das Acetyl-4'-Isopropyl- α -naphthoflavonol,

$C_{19}H_{10}O_2(C_3H_7)(O.CO.CH_3)$,

krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen, voluminösen Nadelchen, welche bei 157° schmelzen.

$C_{24}H_{20}O_4$. Ber. C 77.42, H 5.37.
Gef. » 77.06, » 5.59.

Bern, Universitätslaboratorium.

524. M. Dennstedt: Über Verwendung des Palladiums als Kontaktsubstanz bei der Elementaranalyse.

[Mitteilung aus dem Chemischen Staats-Laboratorium in Hamburg.]

(Vorgetr. i. d. Sitzung vom 22. Juli vom Verf.; eingeg. am 9. August 1907.)

Im heutigen Hefte (S. 3217) veröffentlichen Arnold Jacobsen und Georg Landesen eine Abhandlung über die Verwendung des Palladiums als Kontaktsubstanz bei der Elementaranalyse. Sie bedienen sich dabei der von mir angegebenen Methode mit der Abänderung, daß sie an Stelle des Platins als Kontaktsubstanz Palladium in der Form von Palladiumasbest benutzen und den Teil des Verbrennungsrohrs, wo der Katalysator liegt, einengen. Im übrigen benutzen sie die ältere Anordnung, d. h. die einfache Sauerstoffzufuhr, wie ihnen denn überhaupt die 2. Auflage meiner Anleitung offenbar unbekannt ist¹⁾. Da, wie ich gleich zeigen werde, das Palladium als Kontaktsubstanz dem Platin in keiner Weise überlegen ist, so bestätigen sie zu meiner Genugtuung lediglich, daß man bei einiger Geschicklichkeit auch mit der einfachen Sauerstoffzuführung selbst leicht flüchtige Stoffe von hohem Molekulargewicht, wie z. B. Naphthalin, Benzamid usw., tadellos verbrennen kann.

Jacobsen und Landesen gehen von der Meinung aus, daß Palladium als Kontaktsubstanz bei der Elementaranalyse weder von mir, noch von sonst jemand versucht worden sei. Aus den von ihnen selbst angezogenen Stellen aus meiner Entwicklungsgeschichte der

¹⁾ M. Dennstedt, Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse, 2. Aufl., Otto Meissners Verlag, 1906.