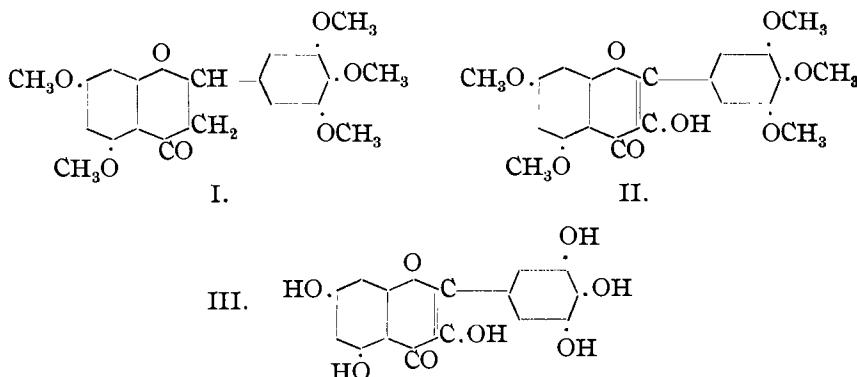


58. M. Nierenstein: Zur Synthese des Myricetins.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bristol.]

(Eingegangen am 9. Januar 1928.)

Über Versuche, das Myricetin (III) nach der allgemeinen Methode von Kostanecki darzustellen, liegen zwei Arbeiten vor, die sich widersprechen: Während Sonn¹⁾ so den Myricetin-5.7.3'.4'.5'-pentamethyläther (II), den er jedoch weder analysiert, noch mit dem Myricetin irgendwie verglichen hat, erhielt, mußten Dean und Nierenstein²⁾ von der Synthese des Myricetins, die Kalff und Robinson³⁾ auf anderem Wege gelungen ist, absehen, da sie das betreffende Isonitroso-flavanon nicht gewinnen konnten. Zahlreiche Versuche, das Flavanon (I) auf die Isonitroso-Verbindung zu verarbeiten, schlugen fehl; dabei erhielt Dean⁴⁾ u. a. eine stickstoff-freie Verbindung vom Schmp. 228—229°, die er nicht weiter untersucht hat. Erst die vor kurzem von Hattori⁵⁾ gemachte Erfahrung, daß das 3'.4'-Methylendioxy-flavanon beim Verarbeiten über die Isonitroso-Verbindung glatt in das 3'.4'-Methylendioxy-flavanol übergeht, ohne daß dabei das Isonitroso-Derivat isoliert werden kann, klärt den Sachverhalt auf. Das bei 228—229° schmelzende Produkt ist nämlich der Myricetin-5.7.3'.4'.5'-pentamethyläther (II), für den Sonn den Schmp. 230° gefunden hat. Während Sonn aber die Isolierung des Isonitroso-Derivats, das er ebenfalls nicht analysiert hat und für das er den Schmp. 210—211° angibt, gelungen ist, konnte ich es auch beim Einhalten der allerdings sehr knapp gefaßten Arbeits-Bedingungen von Sonn nicht erhalten. Es entstand immer das bei 228—229° schmelzende Produkt.



Beschreibung der Versuche.

Myricetin-5,7,3',4',5'-pentamethyläther (II).

2 g Flavanon (I), in 75 ccm Alkohol gelöst, werden mit 6 g Amylnitrat auf dem Wasserbade bei 60—70° 2 Stdn. erhitzt. Hierauf dampft man auf dem Wasserbade langsam bis auf etwa 30 ccm ein und läßt über

¹⁾ Sonn, B. 58, 1109 [1925].

2) Dean und Nierenstein, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 1676 [1925].

³⁾ Kalff und Robinson, Journ. chem. Soc. London **127**, 183 [1925].

⁴⁾ Dean, Attempts to synthesize Myricetin. *Dissertat.*, Bristol 1924, S. 53.

⁵⁾ Hattori, Bull. chem. Soc. Japan **2**, 173 [1927].

Nacht stehen, wobei sich 1.5 g eines hellgefärbten Produktes abscheiden. Aus verd. Essigsäure krystallisiert es in hellgelben Nadeln, die bei 228—229° schmelzen. In konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe löslich; unlöslich in kalter Kalilauge, dagegen leicht löslich beim Erwärmen.

6.827 mg Sbst.: 15.455 mg CO₂, 3.214 mg H₂O.
 $C_{20}H_{20}O_8$. Ber. C 61.86, H 5.16. Gef. C 61.74, H 5.27.

Myricetin (III).

Die Entmethylierung erfolgt glatt, wenn man 1 g der Substanz in 15 ccm Jodwasserstoffsäure (Zeisel) unter Zusatz von 3 g Phenol löst und im Glycerin-Bade bei 140° 30 Min. erhitzt, wobei man Kohlensäure durchleitet. Beim Abkühlen scheidet sich das tiefrot gefärbte Jodat ab. Zur weiteren Reinigung wird dasselbe mit Essigsäure-anhydrid und entwässertem Natriumacetat 2 Stdn. erhitzt. Das mit Wasser gefällte Acetat wird dann mit verd. Schwefelsäure in alkohol. Lösung durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade verseift, wobei sich das Myricetin beim Abdampfen des Alkohols als hellgelbes Pulver abscheidet. Hellgelbe Nadeln aus verd. Alkohol, die zwischen 357—360° schmelzen. Der in der Literatur angegebene⁶⁾ Schmelzpunkt ist 355—360°, vermutlich 357°. Auch das Verhalten gegen Alkali (Grünfärbung, die durch blau in violett übergeht) ist die des Myricetins.

Färbevermögen auf gebeizter Baumwolle: auf Chrom rotbraun, auf Tonerde braun-orange, auf Eisen schwarz, was dem Färbevermögen des Myricetins auf Wolle gut entspricht⁷⁾.

8.427 mg Sbst. (bei 160° getrocknet): 17.433 mg CO₂, 2.449 mg H₂O.
 $C_{15}H_{10}O_8$. Ber. C 56.61, H 3.14. Gef. C 56.41, H 3.25.

Hexaacetyl-myricetin, durch Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid und entwässertem Natriumacetat gewonnen, krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 214—216° (korrig.), wie Kalff und Robinson⁸⁾ gefunden haben, schmelzen. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem Hexaacetat des Myricetins (aus Sumach-Blättern nach Perkin und Hummel dargestellt) lag bei 214—216° (korrig.).

7.642 mg Sbst.: 15.834 mg CO₂, 2.783 mg H₂O.
 $C_{27}H_{22}O_{14}$. Ber. C 56.84, H 3.85. Gef. C 56.51, H 3.98.

59. Richard Willstätter und Leonhard Schuler: Über Bildung indigoider Verbindungen aus halogenierten Naphtholen¹⁾.

(Eingegangen am 4. Januar 1928.)

Einleitung.

Viele halogenierte Naphthole gehen unter der Einwirkung von Silberoxyd oder Bleidioxyd leicht in farbige Stoffe über, z. B. in blaue, rote und grüne, meistens wenig beständige Verbindungen. Dabei pflegen jene Reagenzien nicht nur zu dehydrieren, sondern daneben Halogen-

¹⁾ Perkin und Hummel, Journ. chem. Soc. London **77**, 429 [1900].

²⁾ Perkin und Hummel, Journ. chem. Soc. London **69**, 1287 [1896].

³⁾ Kalff und Robinson, I. c., S. 184.

⁴⁾ Kurzer Auszug aus der Inaugural-Dissertation von L. Schuler, Universität München, 1925, durch einige spätere Versuche ergänzt.