

## Mittheilungen.

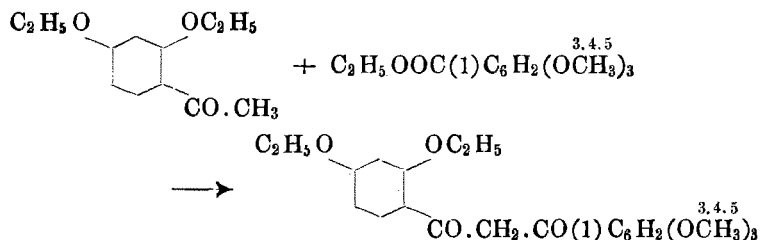
### 420. St. v. Kostanecki und E. Plattner: Ueber ein beizenziehendes Tetraoxyflavon.

(Eingegangen am 28. Juni 1902.)

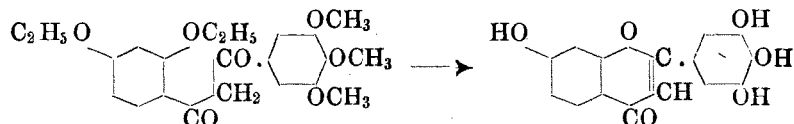
Von solchen Flavonfarbstoffen, welche den Gallussäurerest enthalten, ist bisher nur das Myricetin bekannt, das nach A. G. Perkin und Hummel<sup>1)</sup> ein Oxyquercetin, das 1.3.3'.4'.5'-Pentaoxyflavonol sein soll.

Da es zu erwarten war, dass Oxyflavone mit dem Gallussäurerest gute beizenziehende Farbstoffe sein werden, so haben wir die Darstellung des 3.3'.4'.5'-Tetraoxyflavons unternommen.

Resacetophenondiäthyläther wurde mit Trimethylgallussäureäthylester bei Gegenwart von metallischem Natrium zu dem 2.4-Diäthoxy-3'.4'.5'-Trimethoxy-Benzoylacetophenon gepaart:



Das entstandene  $\beta$ -Diketon lieferte beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure unter Ringschliessung und vollständiger Entalkylierung das 3.3'.4'.5'-Tetraoxyflavon:



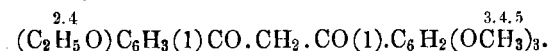
Den zu den Versuchen notwendigen Trimethylgallussäureäthylester haben wir uns durch Methylieren des Gallussäureäthylesters mit Dimethylsulfat und Kalihydrat dargestellt. Zu einer Lösung von 20 g Gallussäureäthylester in wenig Alkohol setzt man 30 g 50-procentiger Natronlauge und 35 g Dimethylsulfat hinzu. Es tritt eine lebhafte Reaction ein, die aber bald nachlässt. Man fällt den

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 69, 1287.

gebildeten Ester durch Zusatz von 100 ccm 10-procentiger Natronlauge und krystallisirt ihn aus Alkohol um.

$C_{12}H_{16}O_5$ . Ber. C 60.00, H 6.66.  
Gef. » 59.88, » 6.77.

2.4-Diäthoxy-3'.4'.5'-Trimethoxy-Benzoylacetophenon,



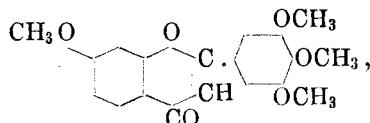
Zu einer warmen Lösung von 5 g Resacetophenondiäthyläther in 15 g Trimethylgallussäureäthylester setzt man 1.5 g granulirtes Natrium hinzu. Nach  $\frac{1}{4}$ -stündigem Erwärmen ist das metallische Natrium völlig verschwunden und man erhält nach dem Erkalten eine gelatinöse Masse, die aus Eisessig-Alkohol umkrystallisirt wird.

Schwach gelbliche, lange Nadeln (aus Alkohol), die bei 132.5° schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid schmutzig roth gefärbt wird.

$C_{22}H_{26}O_7$ . Ber. C 65.67, H 6.47.  
Gef. » 65.50, » 6.59.

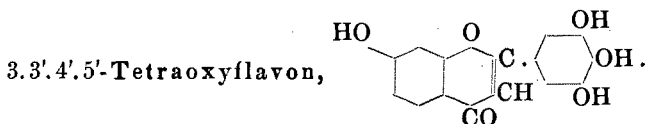
Kocht man das eben beschriebene  $\beta$ -Diketon längere Zeit mit starker Jodwasserstoffsäure, so wird es in das 3.3'.4'.5'-Tetraoxyflavon übergeführt, indessen ist das entstandene Product braun gefärbt, und man hat Schwierigkeiten, die beigemengten Verunreinigungen zu entfernen. Wir haben deshalb das rohe Tetraoxyflavon mit Dimethylsulfat und Kalihydrat methylirt, das entstandene 3.3'.4'.5'-Tetramethoxyflavon durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt und erst die völlig reine Substanz durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure verseift.

Das 3.3'.4'.5'-Tetramethoxyflavon,



ist ziemlich schwer löslich in kochendem Alkohol; seine Lösung fluorescirt violett. Es krystallisirt in Nadeln, die bei 191—192° schmelzen. Beim Eintragen der Kryställchen in concentrirte Schwefelsäure erhält man eine gelblich gefärbte Lösung, die eine schwache grüne Fluorescenz besitzt.

$C_{19}H_{18}O_6$ . Ber. C 66.66, H 5.26.  
Gef. » 66.52, » 5.53.



Um das 3.3'.4'.5'-Tetramethoxyflavon vollständig zu entmethylieren, muss man es längere Zeit mit starker Jodwasserstoffsäure (1.96) kochen. Das beim Eingiessen in Natriumbisulfidlösung ausgeschiedene Product ist in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich. Beim Erkalten der eingeengten Lösung erhält man sehr schwach gelblich gefärbte Krystallkrusten, die aus mikroskopisch kleinen Nadelchen bestehen. Die lufttrockne Substanz enthält ein Molekül Krystallwasser.

$C_{15}H_{10}O_6 + H_2O$ . Ber. C 59.21, H 3.94,  $H_2O$  5.92.  
Gef. » 59.26, » 4.06, » 5.78.

Analyse der bei 150° getrockneten Substanz:

$C_{15}H_{10}O_6$ . Ber. C 62.93, H 3.49.  
Gef. » 62.60, » 3.80.

Ein schönes Präparat erhält man, wenn man das 3.3'.4'.5'-Tetraoxyflavon in Alkohol löst und die heisse Lösung mit siedendem Wasser bis zur Trübung versetzt. Es scheiden sich alsdann feine, fast weisse Nadeln aus, die das ganze Gefäss erfüllen.

Die getrocknete Substanz schmilzt bei 340° unter Zersetzung.

In verdünnter Natronlauge ist das 3.3'.4'.5'-Tetraoxyflavon mit orangerother Farbe leicht löslich. Beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure färben sich die Kryställchen gelb und ergeben eine schwach gelb gefärbte Lösung, die eine schwache, grünlich-gelbe Fluorescenz besitzt.

Wie vorausszusehen war, ist das 3.3'.4'.5'-Tetraoxyflavon ein kräftiger Beizenfarbstoff. Auf Thonerdebeize werden gelbe Färbungen erzeugt, ähnlich denjenigen, die mittels Luteolin erhalten werden.

3.3'.4'.5'-Tetracetoxyflavon,  $C_{15}H_6O_2(OCOCH_3)_4$ .

Durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat lässt sich das 3.3'.4'.5'-Tetraoxyflavon acetylieren.

Die entstandene Acetylverbindung ist sehr schwer löslich in Alkohol und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in schneeweissen Blättchen, die bei 215° schmelzen.

$C_{23}H_{18}O_{10}$ . Ber. C 60.79, H 3.96.  
Gef. » 61.14, » 4.34.

Bern, Universitätslaboratorium.