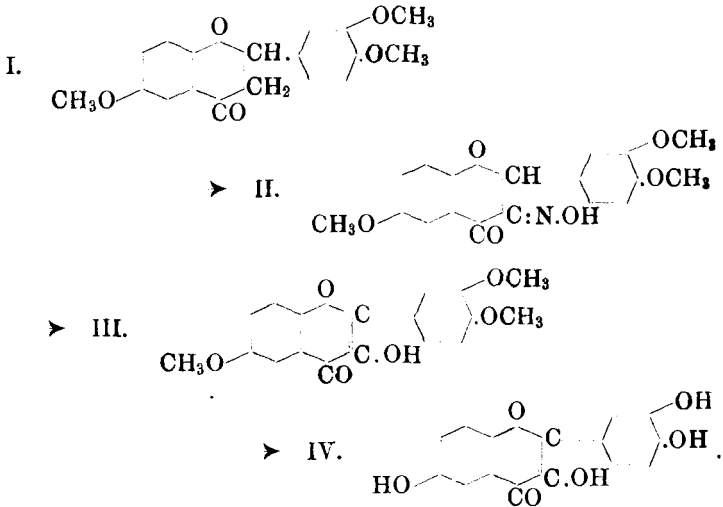


117. St. v. Kostanecki und S. Kugler: Synthese eines Isomeren des Fisetins.

(Eingegangen am 9. Februar 1904.)

Im Hinblick darauf, dass einige Oxyflavonole mit dem Protocatechusäurereste als gelbe Farbstoffe in den Pflanzen vorkommen, erschien es uns erwünscht, die Synthese des 2.3'.4'-Trioxyflavonols auszuführen, welches gleichfalls diesen Säurerest enthält.

Veratrumaldehyd wurde mit Chinacetophenon-monomethyläther bei Gegenwart von starker Natronlauge condensirt und das entstandene 2.3'.4'-Trimethoxyflavanon (I) mit Amylnitrit und Salzsäure behandelt. Das so erhaltene Isonitroso-2.3'.4'-trimethoxyflavanon (II) ergab beim Kochen mit Säuren das 2.3'.4'-Trimethoxyflavonol (III), welches durch Entmethyliren in das 2.3'.4'-Trioxyflavonol (IV) übergeführt wurde.



Das 2.3'.4'-Trioxyflavonol ist isomer mit dem Fisetin, welches Letzteres das 3.3'.4'-Trioxyflavonol ist und somit nur eine von den vorhandenen Hydroxylgruppen an einer anderen Stelle enthält.

2.3'.4'-Trimethoxyflavanon (Formel I).

10 g Chinacetophenon-monomethyläther und 10 g Veratrumaldehyd werden in 100 ccm Alkohol gelöst, und man trägt in die auf 30–35° erwärmte Lösung 20 g 50-procentiger Natronlauge ein. Die Flüssigkeit färbt sich sehr bald dunkelrot und erstarrt nach einigem Schütteln zu einer halbfesten Masse, welche nach vollständigem Erkalten mit 2–3 L Wasser versetzt wird. Der ausgeschiedene, orange ge-

färbte Niederschlag wird alsdann so lange aus Alkohol umkrystallisirt, bis man das 2.3'.4'-Trimethoxyflavanon in weissen Spiessen vom Schmp. 175—176° erhält.

$C_{18}H_{18}O_5$. Ber. C 68.79, H 5.73.
Gef. » 68.78, » 5.94.

Isonitroso-2.3'.4'-trimethoxy-flavanon (Formel II).

Die Nitrosirung des 2.3'.4'-Trimethoxyflavanons (2 g) geschieht durch Versetzen seiner kochenden alkoholischen Lösung mit Amylnitrit (4 g) und Salzsäure (30 g). Das mit Wasser ausgefällte Product wird mit verdünnter Natronlauge ausgezogen, wobei das Isonitroso-2.3'.4'-trimethoxyflavanon in Lösung geht, während das unangegriffene 2.3'.4'-Trimethoxyflavanon auf dem Filter zurückbleibt. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung erhält man einen gelb gefärbten Niederschlag, der aus Benzol in gelben Nadeln krystallisirt. Dieselben schmelzen unter Zersetzung bei 168°.

$C_{18}H_{17}NO_6$. Ber. C 62.97, H 4.95, N 4.08.
Gef. » 63.20, » 5.25, » 4.36.

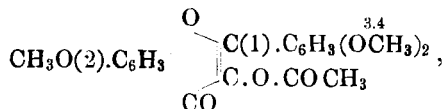
2.3'.4'-Trimethoxy-flavonol (Formel III).

Durch Kochen des in Eisessig gelösten Isonitroso-2.3'.4'-trimethoxyflavanons mit 10-procentiger Schwefelsäure entsteht unter Abspaltung von Hydroxylamin das 2.3'.4'-Trimethoxyflavonol, welches aus Alkohol in feinen, schwach gelben Nadeln vom Schmp. 189—190° krystallisirt.

$C_{18}H_{16}O_6$. Ber. C 65.85, H 4.87.
Gef. » 66.11, » 5.00.

Das 2.3'.4'-Trimethoxyflavonol färbt gebeizte Baumwolle an, indem auf Thonerdebeize schöne, gelbe Färbungen entstehen. Seine alkoholische Lösung fluorescirt grünlich. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe und schwach grünlicher Fluorescenz auf. In wässrigen Alkalien ist es unlöslich, liefert aber ein intensiv gelb gefärbtes, sehr schwer lösliches Natriumsalz, wenn man seine alkoholische Lösung mit verdünnter Natronlauge versetzt.

Das Acetyl-2.3'.4'-trimethoxy-flavonol,



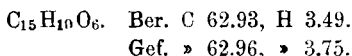
krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, zu Rosetten gruppirten, kleinen Nadelchen, die bei 140—141° schmelzen.

$C_{20}H_{18}O_7$. Ber. C 64.86, H 4.86.
Gef. » 64.55, » 5.13.

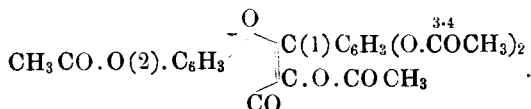
2.3'.4'-Trioxy-flavonol (Formel IV).

Trägt man das fein pulverisirte 2.3'.4'-Trimethoxyflavonol in warme Jodwasserstoffsäure ein, so geht die Substanz in Lösung, und nach einigem Kochen scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag ab. Behufs vollständiger Entmethylierung erhitzt man das Reaktionsgemisch noch einige Zeit, trägt es alsdann in Natriumbisulfidlösung ein und acetylirt den abfiltrirten und getrockneten Niederschlag durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem, essigsaurem Natrium. Das entstandene Acetyl-2.3'.4'-triacetoxyflavonol wird aus viel Alkohol oder aus Eisessig-Alkohol umkrystallisirt und alsdann durch Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure verseift.

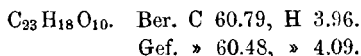
Das 2.3'.4'-Trioxyflavonol ist in Alkohol ziemlich schwer löslich. Nach dem Einengen der alkoholischen Lösung, welche grünlich fluorescirt, krystallisirt es in gelben, feinen Nadeln, die bei 335° unter Zersetzung schmelzen. In Natronlauge löst es sich mit rothgelber Farbe auf; beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen orange und ergeben eine gelb gefärbte Lösung, welche eine schwache, grünliche Fluorescenz besitzt. Es zieht kräftig auf gebeizte Baumwolle, indem es Thonerdebeize orange gelb, Eisenbeize olivbraun anfärbt.



Acetyl-2.3'.4'-triacetoxy-flavonol,



Weisse Nadeln, die bei 197—198° schmelzen. Schwer löslich in Alkohol.



Bern, Universitätslaboratorium.

118. St. v. Kostanecki und M. L. Stoppani:
Synthese des 2.4'-Dioxy-flavonols.

(Eingegangen am 9. Februar 1904.)

Im Anschluss an die beiden vorstehenden Mittheilungen haben wir die Synthesen des 2.2', des 2.3' und des 2.4'-Dioxyflavonols in Angriff genommen, um mit Hilfe dieser Verbindungen eine für die Theorie der beizenziehenden Farbstoffe ziemlich wichtige Frage zu beantworten.