

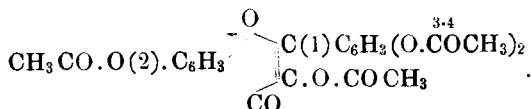
2.3'.4'-Trioxy-flavonol (Formel IV).

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, essigsauerm 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.

$C_{15}H_{10}O_6$. Ber. C 62.93, H 3.49.
Gef. » 62.96, » 3.75.

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



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

$C_{23}H_{18}O_{10}$. Ber. C 60.79, H 3.96.
Gef. » 60.48, » 4.09.

Bern, Universitätslaboratorium.

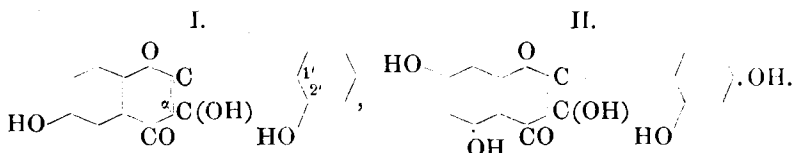
118. St. v. Kostanecki und M. L. Stoppani:
Synthese des 2.4'-Dioxy-flavonols.

(Eingegangen am 9. Februar 1904.)

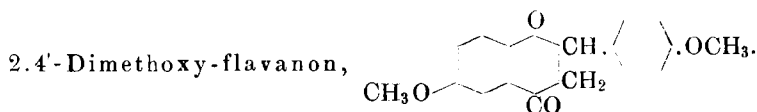
Im Anschluss an die beiden vorstehenden Mittheilungen haben wir die Synthesen des 2.2', des 2.3' und des 2.4'-Dioxyflavonols in Angriff genommen, um mit Hilfe dieser Verbindungen eine für die Theorie der beizenziehenden Farbstoffe ziemlich wichtige Frage zu beantworten.

Wir wollen nämlich feststellen, ob die drei genannten Dioxyflavonole in Folge der Anwesenheit der tinctogenen Gruppe $\text{CO}\cdot\text{C}(\text{OH})$ alle drei gebeizte Baumwolle gleich stark anfärben, oder ob das 2,2'-Dioxyflavonol (I) wegen einer Art von Peristellung zweier Hydroxylgruppen (α und 2') ein besonders kräftiger Beizenfarbstoff ist.

Die Entscheidung dieser Frage wird auch für die Erklärung des Färbevermögens des Morins von Bedeutung sein. Möglicherweise verdankt das Morin, dessen Formel¹⁾ wir nach dem Schema II schreiben wollen, seine Fähigkeit, Beizen anzufärben, einerseits der tinctogenen Gruppe $\text{CO}\cdot\text{C}(\text{OH})$, andererseits der Anwesenheit zweier periständigen Hydroxylgruppen.

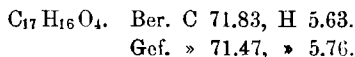


Die Synthesen des 2,2'- und des 2,3'-Dioxyflavonols sind noch im Gange; in der heutigen Mittheilung referiren wir über das 2,4'-Dioxyflavonol, welches sich aus dem 2,4'-Dimethoxyflavanon nach der von Kostanecki und Lampe angegebenen Methode leicht gewinnen liess.



Versetzt man eine auf 35° erwärmte Lösung von 10 g Chinacetonmonomethyläther und 7.6 g Anisaldehyd in 80 ccm Alkohol mit 40 g 50-procentiger, heisser Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit roth und erstarrt nach einiger Zeit zu einer rothgefärbten, halbfesten Masse. Man setzt nun Wasser hinzu, filtrirt den orangeroth gefärbten Niederschlag ab und reinigt ihn durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol.

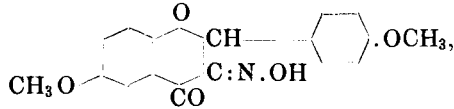
Das 2,4'-Dimethoxyflavanon ist in ganz reinem Zustande weiss und zeigt in alkoholischer Lösung bläuliche Fluorescenz. Es krystallisirt in langen, gut ausgebildeten Nadeln, die bei 160° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe aufgenommen werden.



¹⁾ H. Bablich und A. G. Perkin, Journ. chem. Soc. 69, 797 [1896].

Das

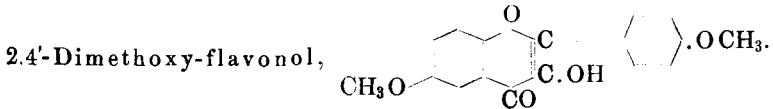
Isonitroso-2.4'-dimethoxy-flavanon,



bildet sich beim Zusatz von Amylnitrit (4 g) und Salzsäure (30 g) zu einer heissen, alkoholischen Lösung von 2.4'-Dimethoxyflavanon (2 g). Es wird durch Lösen in verdünnter Natronlauge von dem unangegriffenen 2.4'-Dimethoxyflavanon befreit, alsdann durch Essigsäure ausgefällt und aus Benzol umkrystallisirt.

Gelbe Nadeln, die bei 157—158° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{17}H_{15}NO_5$. Ber. N 4.47. Gef. N 4.87.



Die Ueberführung des Isonitroso-2.4'-Dimethoxyflavanons in das 2.4'-Dimethoxyflavonol erfolgt durch Kochen seiner essigsäuren Lösung mit 10-procentiger Schwefelsäure.

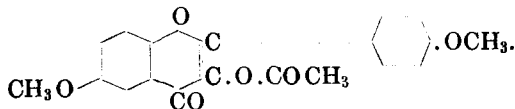
Das erhaltene Product ist in Alkohol ziemlich schwer löslich und krystallisirt in schwach gelben Nadeln, die bei 184—185° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und intensiver, hellgrüner Fluorescenz aufgenommen werden.

$C_{17}H_{14}O_5$. Ber. C 68.45, H 4.69.

Gef. » 68.32, » 4.73.

In kalter Natronlauge ist das 2.4'-Dimethoxyflavonol unlöslich; beim Erwärmen entsteht ein intensiv gelb gefärbtes, sehr schwer lösliches Natriumsalz. Thonerdebeize färbt es nicht allzu kräftig, aber doch schön hellgelb an.

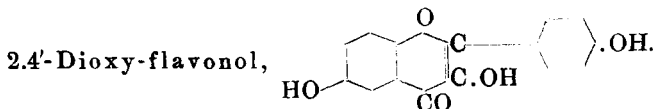
Acetyl-2.4'-dimethoxy-flavonol,



Prachtvolle, weisse, seideglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 131—132°.

$C_{19}H_{16}O_6$. Ber. C 67.06, H 4.70.

Gef. » 67.09, » 4.80.

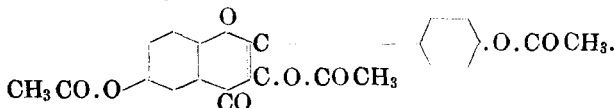


Durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure lässt sich das 2.4'-Dimethoxyflavonol vollständig entmethylieren und liefert das 2.4'-Dioxyflavonol, welches in Alkohol schwer löslich ist und aus der eingeeengten alkoholischen Lösung in hellgelben Nadeln vom Schmp. 340° (unter Zersetzung) kristallisiert. Es löst sich leicht in Natronlauge mit grünlichgelber Farbe auf und die erhaltene Lösung besitzt ziemlich starke grünliche Fluorescenz. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe und intensiver, hellgrüner Fluorescenz aufgenommen. Gegen gebeizte Baumwolle verhält es sich ähnlich wie sein oben beschriebener Dimethyläther. Es färbt Thonerdebeize hellgelb, Eisenbeize schwach braun an.

$C_{15}H_{10}O_5$. Ber. C 66.66, H 3.70.

Gef. » 66.36, » 3.88.

Acetyl-2.4'-diacetoxy-flavonol,



Lange, weisse, zu Rosetten gruppirte Nadeln (aus Alkohol), die bei 169° schmelzen.

$C_{21}H_{16}O_8$. Ber. C 63.63, H 4.04.

Gef. » 63.89, » 4.27.

Bern, Universitätslaboratorium.

119. St. v. Kostanecki, V. Lampe und J. Tambor: Synthese des Fisetins.

(Eingegangen am 9. Februar 1904.)

Bei dem systematischen Ausbau der Flavongruppe stiessen wir mit jedem Schritt auf Schwierigkeiten in der Darstellung der wichtigsten Glieder dieser Reihe.

Wir erinnern daran, dass von den nach der Formel $C_{15}H_{10}O_2$ zusammengesetzten Verbindungen zuerst das α -Cumarylphenylketon¹⁾ (I)

¹⁾ Kostanecki und Tambor, diese Berichte 29, 237 [1896]; Rap, Gazz. chim. Ital. 25, II, 285; diese Berichte 29, R. 290 [1896].