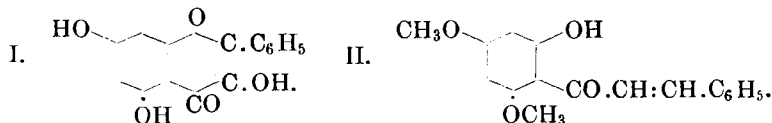


120. St. v. Kostanecki und J. Tambor: Versuche zur  
Synthese gelber Pflanzenfarbstoffe.

(Eingegangen am 9. Februar 1904.)

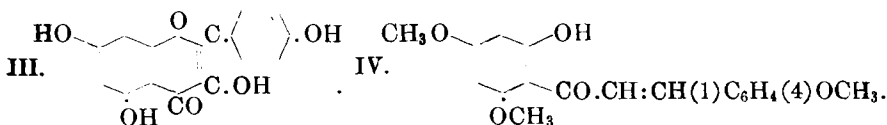
In den vier vorstehenden Mittheilungen sind die Methoden beschrieben, welche es gestatten, die *o*-Oxychalkone in Flavonole überzuführen. Da an der Allgemeinheit der gefundenen Reactionen kaum zu zweifeln ist, so mögen hier diejenigen *o*-Oxychalkone besprochen werden, welche voraussichtlich zur Synthese des Galangins, des Kämpferols, des Quercetins und des Morins führen werden.

Dasjenige *o*-Oxychalkon, welches das Galangin (I)<sup>1)</sup> ergeben dürfte, — nämlich das 2'-Oxy-4'.6'.dimethoxy-chalkon (II) — haben wir bereits vor vier Jahren beschrieben<sup>2)</sup>.



Das zugehörige Flavanon soll nun ausführlich studirt werden. Wir beabsichtigen, es nicht nur in das Galangin, sondern auch in das Chrysin überzuführen, da alle Flavanone sich nach der Methode von Kostanecki, Levi und Tambor<sup>3)</sup> in die entsprechenden Flavone umwandeln lassen. Es ist somit eine zweite, von der früheren völlig verschiedene Synthese des Chrysin zu gewärtigen.

Auch das 2'-Oxy-4'.6'.4'-trimethoxy-chalkon (Formel IV), aus welchem wir sowohl das Kämpferol (III)<sup>4)</sup>, als auch das Apigenin erwarten, haben wir vor drei Jahren zusammen mit Hrn. H. Oenicke<sup>5)</sup> dargestellt, jedoch bisher an dieser Stelle nicht beschrieben.



Zu seiner Darstellung werden 5 g Phloracetophenon-dimethyläther und 3 g Anisaldehyd in 50 g Alkohol gelöst und die warme Lösung dann mit 10 g 50-procentiger Natronlauge versetzt. Nach einigem

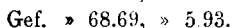
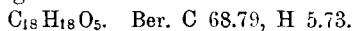
<sup>1)</sup> Kostanecki und Tambor, diese Berichte 28, 2302 [1895]; Kostanecki und Rózycki, diese Berichte 34, 3724 [1901].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 2260 [1899]. <sup>3)</sup> Diese Berichte 32, 326 [1899].

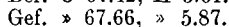
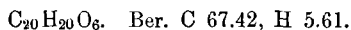
<sup>4)</sup> Gordin und Kostanecki, diese Berichte 34, 3723 [1901]; vergl. Gordin, Inauguraldissertation, Bern 1897.

<sup>5)</sup> Inauguraldissertation, Bern 1901.

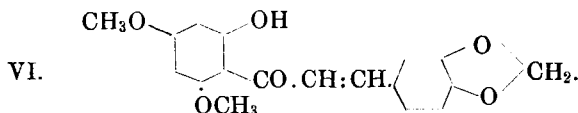
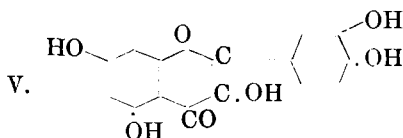
Stehen an einem warmen Orte erstarrt der ganze Kolbeninhalt zu einer festen, intensiv gelben Masse, welche aus dem schwer löslichen Natriumsalze des 2'-Oxy-4'.6'.4-trimethoxy-chalkons besteht. Man trägt nun den Kolbeninhalt in verdünnte Salzsäure ein, presst den erhaltenen Niederschlag auf porösem Thon ab und krystallisirt ihn aus Alkohol um. Gelbe Nadelchen vom Schmp. 113°, die beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure roth gefärbt werden, während die Schwefelsäurelösung orange gefärbt erscheint.



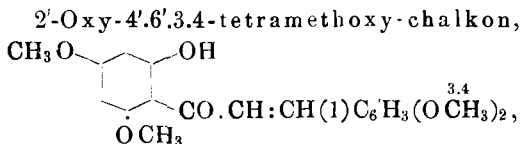
Durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem essigsäuren Natrium lässt sich das 2'-Oxy-4'.6'.4-trimethoxy-chalkon acetyliren. Die entstandene Acetylverbindung krystallisirt aus Alkohol in sehr schwach gelblich gefärbten Blättchen, die bei 120° schmelzen.



Zum Quercetin (V)<sup>1)</sup> und auch zum Luteolin könnte man vielleicht von dem 2'-Oxy-4'.6'.dimethoxy-3.4-methylenedioxy-chalkon (VI) gelangen, welches wir gleichfalls vor vier Jahren beschrieben haben.



Da wir aber bei der Synthese des Luteolins mit der Entmethylierung seines Methylenäthers Schwierigkeiten hatten<sup>2)</sup>, so zogen wir vor, das



in Arbeit zu nehmen, welches sich durch Paarung des Veratrumaldehyds mit Phloracetophenondimethyläther leicht erhalten lässt. Es krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen, die bei 157° schmelzen.

<sup>1)</sup> Kostanecki, diese Berichte 26, 2901 [1893]; E. König, Inauguraldissertation, Bern 1894; H. Bablich, Inauguraldissertation, Bern 1894; Kostanecki und Tambor, diese Berichte 28, 2302 [1895].

<sup>2)</sup> Kostanecki, Tambor und Rózycki, diese Berichte 33, 3410 [1900].

$C_{19}H_{20}O_6$ . Ber. C 66.28, H 5.81.  
Gef. » 66.41, » 6.12.

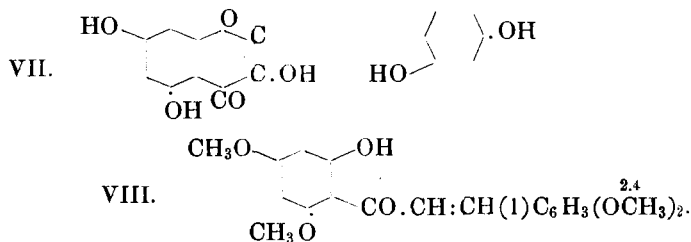
Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen dunkelroth und ergeben eine rothorange gefärbte Lösung.

Die Acetylverbindung des 2'-Oxy-4'.6'.3.4-tetramethoxy-chalkons krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schwach gelben Nadeln, die bei 107° schmelzen.

$C_{21}H_{20}O_7$ . Ber. C 65.28, H 5.70.  
Gef. » 65.30, » 5.81.

Um schliesslich auch die Synthese des Morins (VII)<sup>1)</sup> in Angriff zu nehmen, haben wir durch Paarung des 2.4-Dimethoxybenzaldehyds mit Phloracetophenon-dimethyläther das

2'-Oxy-4'.6'.2.4-tetramethoxy-chalkon (Formel VIII) dargestellt.



Es krystallirt aus Benzol-Ligroin oder aus Alkohol in intensiv gelben Nadelchen, die bei 152° schmelzen. Beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure färben sich die Kryställchen dunkelroth und ergeben eine orangegefärbte Lösung. Gegen Alkalien verhält es sich wie alle o-Oxychalkone. Es ist in verdünnter Natronlauge unlöslich, liefert aber ein schwer lösliches, intensiv gelbes Natriumsalz, wenn man seine alkoholische Lösung mit verdünnter Natronlauge versetzt.

$C_{19}H_{20}O_6$ . Ber. C 66.28, H 5.81.  
Gef. » 65.98, » 5.82.

Das 2'-Acetoxy-4'.6'.2.4-tetramethoxy-chalkon krystallisirt aus Alkohol in hellgelben, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadelchen, die bei 118—119° schmelzen.

$C_{21}H_{20}O_7$ . Ber. C 65.28, H 5.70.  
Gef. » 65.07, » 5.74.

Bern, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> H. Bablich und A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. 69, 792 [1896].