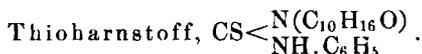


Der Thiobarnstoff schmilzt bei 201°, also sehr ähnlich wie der Thioharnstoff des Pulegonamins¹⁾, welcher bei 198° schmilzt. Die Untersuchung wird fortgesetzt über diese Reduction und eine eventuelle Identität.

Von weiteren Derivaten der Base C₁₀H₁₇NO wurden folgende dargestellt.



1.5 g Base C₁₀H₁₇NO wurden mit 1.2 g Phenylsenföl in Benzol gelöst; man lässt 2 Tage im Eisschrank stehen; das Ganze erstarrt zum Krystallbrei; man krystallisiert aus Benzol um; Schmp. 134°.

0.1180 g Sbst.: 0.0916 g BaSO₄.

C₁₇H₂₂N₂OS. Ber. S 10.59. Gef. S 10.64.

α-Anhydro-Pulegonhydroxylamin-Pikrat.

Das Pikrat bereitet man am besten, indem man Base und Pikrinsäure in Aether löst; es fällt beim Zusammengiessen sofort aus; Schmp. 152°.

Aus den vorhergehend angegebenen Reactionen geht hervor, dass sich aus dem Hydroxylaminproduct²⁾ eines Ketons Wasser abspalten lässt; es entsteht dabei, neben verschiedenen anderen Basen, eine Base, welche ein bicyclisches System zu enthalten scheint. Weitere Untersuchungen werden zeigen, wie weit diese Basen natürlich vorkommenden ähnlich sind oder nicht, und werden ferner zeigen, dass bei der Abspaltung von Wasser ganz verschiedene Systeme nebeneinander entstehen, von welchen das soeben beschriebene α-Anhydro-Pulegonhydroxylamin C₁₀H₁₇NO nur einen Typus darstellt.

Greifswald im Februar 1904.

147. St. v. Kostanecki und A. Ottmann: Synthese des 2.3'-Dioxy-flavonols.

(Eingegangen am 29. Februar 1904.)

Im Anschluss an die vor kurzem³⁾ eingesandte Mittheilung von Kostanecki und Stoppani haben wir die Darstellung des 2.3'-Dioxyflavonols unternommen, um seine tinctoriellen Eigenschaften mit denjenigen des 2.2'- und des 2.4'-Dioxyflavonols zu vergleichen. Es

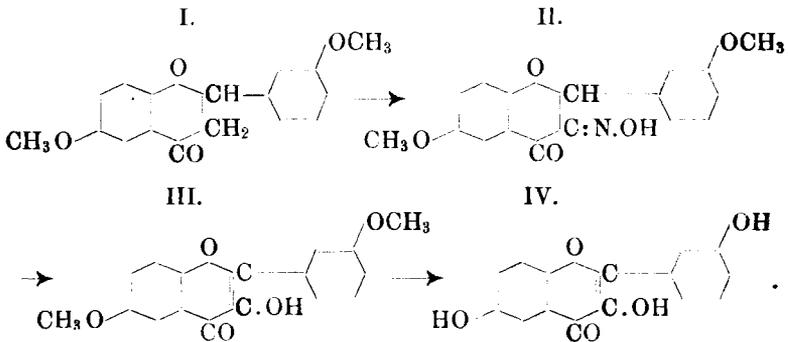
¹⁾ Vergl. Ann. d. Chem. 262, 00.

²⁾ Für die Reaction ist der Patentschutz nachgesucht worden.

³⁾ vgl. S. 781 dieses Heftes.

liess sich nach der von Kostanecki und Lampe angegebenen Methode ohne Schwierigkeiten erhalten.

Durch Paarung des *m*-Methoxybenzaldehyds mit Chinacetophenon-monomethyläther erhielten wir das 2,3'-Dimethoxyflavanon (I), welches beim Nitrosiren in das Isonitroso-2,3'-dimethoxy-flavanon (II) überging. Die letztere Verbindung lieferte beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren unter Abspaltung von Hydroxylamin das 2,3'-Dimethoxyflavonol (III), das sich durch anhaltendes Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure vollständig entmethylieren liess und das 2,3'-Dioxyflavonol (IV) ergab:



2,3'-Dimethoxy-flavanon (Formel I).

Zu einer Lösung von 5 g Chinacetophenon-monomethyläther und 3.8 g *m*-Methoxybenzaldehyd in 40 g Alkohol setzt man 10 g heisser, 50-procentiger Natronlauge hinzu. Die nach einigem Schütteln festgewordene Masse versetzt man mit Wasser und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag mehrmals aus Alkohol um.

Das 2,3'-Dimethoxyflavanon krystallisirt in weissen Täfelchen, welche bei 104° schmelzen. Seine alkoholische Lösung fluorescirt bläulich. Beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure löst es sich mit orangerother Farbe auf.

$C_{17}H_{16}O_4$. Ber. C 71.83, H 5.63.
Gef. » 71.66, » 5.85.

Isonitroso-2,3'-dimethoxy-flavanon (Formel II).

Durch Versetzen einer auf 55° erwärmten alkoholischen Lösung von 2,3'-Dimethoxyflavanon (2 g) mit Amylnitrit (4 g) und starker Salzsäure (30 ccm) erhält man das Isonitroso-2,3'-dimethoxy-flavanon, das aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt.

$C_{17}H_{15}NO_5$. Ber. N 4.47. Gef. N 4.53.

Es schmilzt unter Zersetzung bei 153—154° und färbt einige von den Scheurer'schen Beizen an, indem auf Kobaltbeize rothe, auf Uran-, Cadmium- und Blei-Beizen gelbe Färbungen entstehen. Offenbar ist die letztere Eigenschaft auf die Anwesenheit der tinctogenen

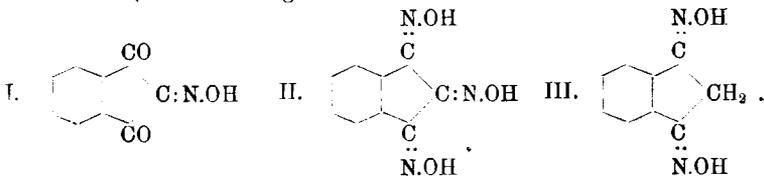
Gruppe $\begin{array}{c} \text{C:N.OH} \\ \text{C:O} \end{array}$ zurückzuführen, derselben Atomgruppierung, welche in den *o*-Nitrosophenolen vorhanden ist¹⁾.

2.3'-Dimethoxyflavonol (Formel III).

Löst man das Isonitroso-2.3'-dimethoxy-flavanon in Eisessig auf, setzt 10-procentige Schwefelsäure hinzu und erhitzt diese Lösung bis zum Kochen, so scheidet sich das 2.3'-Dimethoxyflavonol als dickes Oel ab, welches beim Erkalten zu einer gelb gefärbten Krystallmasse erstarrt. Nach dem Umkrystallisiren aus viel Alkohol erhält man hellgelbe, prismatische Nadeln, die bei 144° schmelzen und von con-

¹⁾ Mittels der Scheurer'schen Beizstreifen kann man auch bei solchen Verbindungen, welche die Atomgruppierung $\begin{array}{c} \text{C:N.OH} \\ \text{C:O} \end{array}$ nicht in einem Ringe, sondern in einer Seitenkette enthalten, die Fähigkeit, gebeizte Baumwolle anzufärben, sehr schön verfolgen. Das Isonitroso-Acetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO}.\text{CH:N.OH}$, färbt z. B. die Kobaltbeize gelb an.

Wir haben ferner die isomeren Benzildioxime, welche die streptostatische Atomgruppierung $\begin{array}{c} \text{C:N.OH} \\ \text{C:N.OH} \end{array}$ enthalten, auf ihr Verhalten gegenüber den Scheurer'schen Streifen geprüft. Mit β -Benzildioxim haben wir keine Färbungen erhalten, das α -Benzildioxim hingegen färbt die Nickelbeize, allerdings schwach, jedoch unverkennbar an, indem blassrothe Färbungen entstehen. Schliesslich sei erwähnt, dass das Isonitroso-Indandion (I) und das Isonitroso-Indandiondioxim (II), Verbindungen, welche die in Rede stehenden tinctogenen Gruppen enthalten, im Gegensatz zu dem Indandiondioxim (III) einige von den Scheurer'schen Beizen, namentlich die Kobalt- und die Uran-Beize (die Verbindung II auch die Nickelbeize) anfärben.



Diese Versuche zeigen von neuem, dass die Eigenschaft der Farbstoffe, gebeizte Baumwolle anzufärben, nicht nur auf die Orthostellung gewisser Gruppen im Benzolkern, sondern auf die Anwesenheit von Atomgruppierungen, welche der Eine von uns als tinctogene Gruppen zusammengestellt hat (diese Berichte 22, 1351 [1889]), zurückgeführt werden kann.

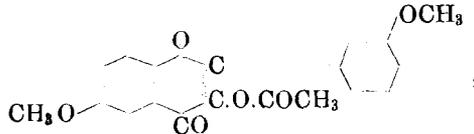
centrirter Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe aufgenommen werden. In verdünnter Natronlauge ist das 2.3'-Dimethoxyflavonol unlöslich; beim Erwärmen entsteht ein intensiv gelb gefärbtes, schwer lösliches Natriumsalz. Es färbt Thonerdebeize hellgelb an.

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

Gef. » 68.25, » 4.87.

Das

Acetyl-2.3'-dimethoxy-flavonol,



krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, länglichen Blättchen, die bei 134° schmelzen.

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

Gef. » 66.94, » 4.79.

2.3'-Dioxy-flavonol (Formel IV).

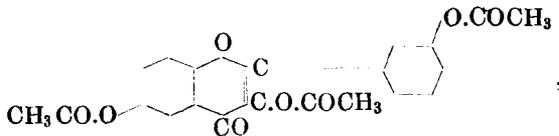
Durch mehrstündiges Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure lässt sich das 2.3'-Dimethoxyflavonol vollständig entmethylieren und liefert das 2.3'-Dioxyflavonol, welches in Alkohol ziemlich schwer löslich ist und beim Einengen der alkoholischen Lösung in hellgelben Nadelchen krystallisirt. Es schmilzt unter Zersetzung bei 300° , ist in verdünnter Natronlauge mit grünlichgelber Farbe löslich und färbt die Thonerdebeize hellgelb, Eisenbeize schwach braun an. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich wie sein Dimethyläther.

$C_{15}H_{10}O_3$. Ber. C 66.66, H 3.70.

Gef. » 66.68, » 2.89.

Das

Acetyl-2.3'-diacetoxy-flavonol,



krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln, die bei $126-127^{\circ}$ schmelzen.

$C_{21}H_{18}O_5$. Ber. C 63.63, H 4.04.

Gef. » 63.47, » 4.21.

Bern, Universitätslaboratorium.