

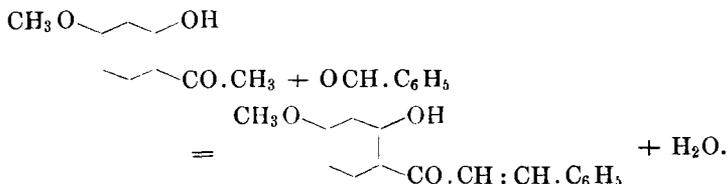
Durch seine molekularen Bildungsverhältnisse steht es der Benzaldehydpyrogallolverbindung am nächsten, aber es hat wohl noch weitere Wasserverluste erlitten, da es in kaltem Alkali nicht mehr leicht löslich ist.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

181. St. v. Kostanecki und M. L. Stoppani: Synthese
des 3-Oxy-flavonols.

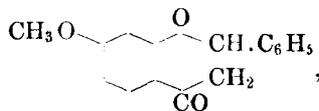
(Eingegangen am 15. März 1904.)

Als Ausgangsmaterial für die Synthese des 3-Oxyflavonols diente das von Emilewicz und Kostanecki¹⁾ durch Paarung des Paeonols mit Benzaldehyd dargestellte 2'-Oxy-4'-methoxy-chalkon:



Es liess sich auf folgende Weise in das 3-Methoxyflavanon umwandeln:

Eine mit 150 ccm 10-procentiger Schwefelsäure versetzte Lösung von 5 g 2'-Oxy-4'-methoxy-chalkon in 250 ccm Alkohol wird 24 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Die nach dem Erkalten der Flüssigkeit ausgeschiedene Krystallmasse besteht aus 3-Methoxyflavanon und unverändertem Chalkon. Die Trennung beider Körper kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Waschen der Krystalle mit Aether, in welchem Lösungsmittel das Chalkon sehr leicht löslich ist, bewerkstelligt werden. In reinem Zustande krystallisirt das 3-Methoxy-flavanon,



aus Alkohol in farblosen Nadeln, welche bei 91° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit grünlich-gelber, von alkoholischer Natronlauge mit orangegelber Farbe aufgenommen werden.

C₁₆H₁₁O₃. Ber. C 75.59, H 5.51.

Gef. » 75.36, » 5.56.

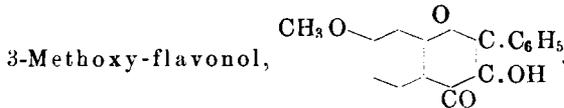
¹⁾ Diese Berichte 32, 311 [1899].



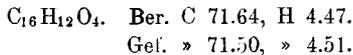
Die Nitrosirung des 3-Methoxyflavanons geschah durch Versetzen seiner siedenden, alkoholischen Lösung mit Amylnitrit und starker Salzsäure. Das mit Wasser ausgefällte Product wird in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Essigsäure ausgefällt und aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält so fast farblose Blättchen, welche bei 188° unter Zersetzung schmelzen.



Das Isonitroso-3-methoxyflavanon ist in Natronlauge mit schwach gelber, in concentrirter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe löslich. Es färbt einige von den Scheurer'schen Beizen an, aber schwächer als das isomere Isonitroso-2-methoxyflavanon. Auf Kobaltbeize werden orange, auf Uranbeize gelbe Färbungen erzielt.



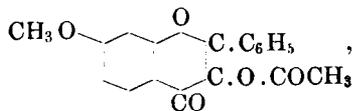
Beim Kochen einer essigsäuren Lösung des oben beschriebenen Isonitrosoflavanons mit 10-procentiger Schwefelsäure scheidet sich das 3-Methoxyflavonol in farblosen Nadeln ab, welche zur völligen Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt werden. Man erhält so lange, farblose Nadeln, welche bei 180° schmelzen.



In verdünnter Natronlauge ist das 3-Methoxyflavonol unlöslich, beim Erwärmen entsteht ein gelb gefärbtes, schwer lösliches Natriumsalz. Von concentrirter Schwefelsäure werden die Kryställchen gelb gefärbt und mit sehr schwach gelber Farbe und bläulicher Fluorescenz aufgenommen. Wie alle Flavonole färbt auch dieses Beizen an, indem auf Thonerdebeize schöne, hellgelbe Färbungen entstehen.

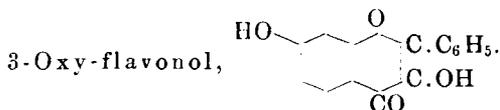
Das

Acetyl-3-methoxy-flavonol,



krystallisirt aus Alkohol in weissen, zu Rosetten gruppirten Nadeln, die bei 140° schmelzen.

$C_{15}H_{14}O_5$. Ber. C 69.67, H 4.51.
Gef. » 69.62, » 4.55.



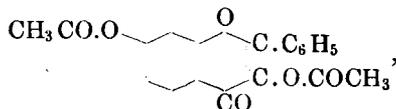
Trägt man das fein pulverisirte 3-Methoxyflavonol in warme Jodwasserstoffsäure ein, so geht es allmählich in Lösung und nach einigem Erhitzen scheidet sich das 3-Oxyflavonol als sandiges Krystallpulver ab. Nach dem Eintragen des Reactionsgemisches in Natriumbisulfidlösung wird der erhaltene Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt, alsdann acetylirt, und die durch Krystallisation gereinigte Acetylverbindung durch kurzes Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure verseift.

In ganz reinem Zustande krystallisirt das 3-Oxyflavonol in sehr schwach gelblichen, fast farblosen, prismatischen Nadeln, welche bei 257—259° schmelzen. Es ist in verdünnter Natronlauge mit grünlich-gelber Farbe leicht löslich und färbt die Thonerdebeize blassgelb an. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich wie sein Methyläther.

$C_{15}H_{10}O_4$. Ber. C 70.86, H 3.93.
Gef. » 70.64, » 3.95.

Das

Acetyl-3-acetoxy-flavonol,



wurde durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellt. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prachtvollen, weissen Nadeln, welche bei 157° schmelzen.

$C_{19}H_{14}O_6$. Ber. C 67.45, H 4.14.
Gef. » 67.24, » 4.36.

Bern, Universitätslaboratorium.