

B) Dinitrokörper des aus dem *m*-Jodtoluol erhaltenen Kohlenwasserstoffes.

0.2039 g Sbst.: 0.4614 g CO₂, 0.0866 g H₂O. — 0.1805 g Sbst.: 0.4079 g CO₂, 0.0766 g H₂O. — 0.1958 g Sbst.: 19 ccm N (19°, 718 mm). — 0.2282 g Sbst.: 22 ccm N (18°, 718 mm).

C₁₄H₁₂N₂O₁. Ber. C 61.72, H 4.41, N 10.29.

Gef. » 61.69, 61.60, » 4.71, 4.70, » 10.50, 10.50.

Da nun ausserdem das *o*-Tolidin aus *o*-Nitrotoluol erhalten wird, so besitzt es die oben angegebene Constitutionsformel.

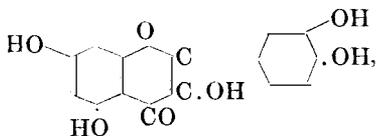
Eine ausführlichere Darlegung unserer Beobachtungen wird später erfolgen.

München. Organisch-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule, den 28. März 1904.

217. St. v. Kostanecki, V. Lampe und J. Tambor: Synthese des Quercetins.

(Eingeg. am 19. März 1904; mitgeth. in der Sitzung von Hr. P. Jacobson.)

Auf ganz demselben Wege, der uns zur Synthese des Fisetins¹⁾ geführt hat, ist uns auch die Synthese des Quercetins geglückt. Wie wir erwartet haben, hat sich hierbei die von dem Einen von uns²⁾ vor 11 Jahren aufgestellte Formel des Quercetins,



als richtig erwiesen.

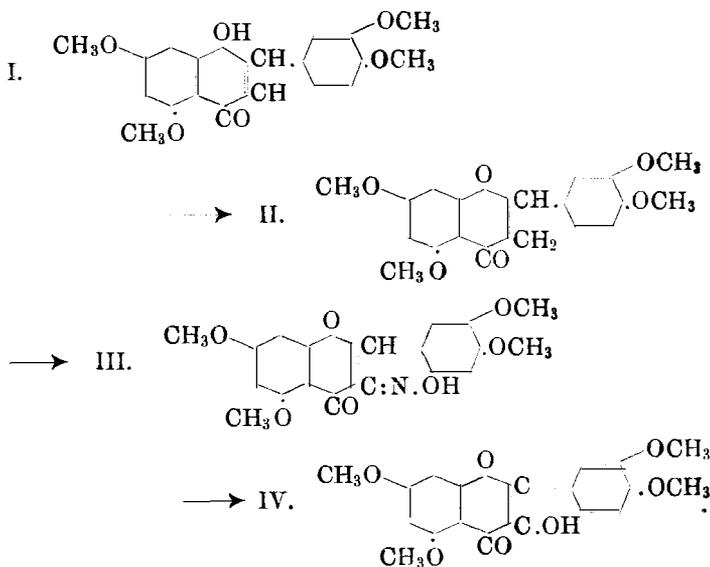
Wir gingen bei dieser Synthese aus von dem von Kostanecki und Tambor³⁾ beschriebenen 2'-Oxy-4'.6'.3.4'-tetramethoxy-chalkon (I), welches durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in das 1.3.3'.4'-Tetramethoxy-flavanon (II) übergeführt wurde. Das durch Nitrosiren der letzteren Verbindung erhaltene Isonitroso-1.3.3'.4'-Tetramethoxy-flavanon (III) lieferte uns beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren das 1.3.3'.4'-Tetramethoxy-flavonol (IV),

¹⁾ Diese Berichte 37, 784 [1904].

²⁾ Kostanecki, diese Berichte 26, 2901 [1893]; vergl. H. Bablich, Dissertation, Bern 1894; E. König, Dissertation, Bern 1894; Kostanecki und Tambor, diese Berichte 28, 2302 [1895].

³⁾ Diese Berichte 37, 793 [1904].

welches sich durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure vollständig entmethyliren liess und das 1.3.3'.4'-Tetraoxy-flavonol (Quercetin) ergab:



1.3.3'.4'-Tetramethoxy-flavanon (Formel II).

Die Umwandlung des 2'-Oxy-4'.6'.3.4-tetramethoxy-chalkons in das 1.3.3'.4'-Tetramethoxy-flavanon gelang uns auf folgende Weise: Eine Lösung von 5 g 2'-Oxy-4'.6'.3.4-tetramethoxy-chalkon in 750 ccm Alkohol wird mit verdünnter Salzsäure (25 ccm Salzsäure, der D. 1.19 und 75 ccm Wasser) versetzt und 24 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Beim längeren Stehen der erkalteten Flüssigkeit in einer Schale scheidet sich zunächst das unangegriffene Chalkon in gelben Kryställchen ab und erst später krystallisirt das gebildete Flavanon in weissen Nadeln aus. Durch Abfiltriren im richtigen Zeitpunkt lässt sich somit die Hauptmenge des Chalkons entfernen; das erhaltene Roh-Flavanon kann dann durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff von den letzten Spuren des Chalkons befreit werden.

Das 1.3.3'.4'-Tetramethoxy-flavanon krystallisirt aus Alkohol in farblosen, dicken Nadeln, welche bei 159—160° schmelzen und von alkoholischer Natronlauge mit gelber Farbe aufgenommen werden. Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen orange und ergeben eine schwach gelbe Lösung.

$C_{19}H_{20}O_6$. Ber. C 66.28, H 5.81.

Gef. » 65.95, » 5.89.

Isonitroso-1.3.3'.4'-Tetramethoxy-flavanon (Formel III).

Durch Versetzen einer siedenden, alkoholischen Lösung des eben beschriebenen Flavanons (2 g) mit Amylnitrit (3 g) und starker Salzsäure (30 ccm) bildete sich das Isonitroso-1.3.3'.4'-Tetramethoxy-flavanon, welches durch Lösen in Natronlauge und Ausfällen mit Essigsäure gereinigt wurde. Das zur Analyse aus viel Benzol umkrystallisierte Präparat bestand aus sehr schwach gelblichen, fast farblosen, mikroskopisch kleinen Nadeln, welche bei 183° unter Zersetzung schmolzen und von verdünnter Natronlauge mit schwach gelber Farbe, von concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe aufgenommen wurden.

$C_{19}H_{19}NO_7$. Ber. N 3.75. Gef. N 3.96.

Beim Ausfärben auf den Scheurer'schen Streifen verhält sich diese Verbindung ähnlich wie das von Kostanecki und Stoppani¹⁾ vor kurzem beschriebene Isonitroso-3-Methoxy-flavanon.

1.3.3'.4'-Tetramethoxy-flavonol (Formel IV).

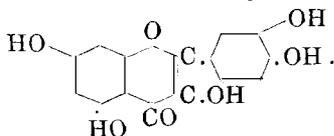
Löst man das eben beschriebene Isonitroso-flavanon in Eisessig auf, setzt 10-procentige Schwefelsäure hinzu und kocht das Gemisch einige Zeit, so entsteht unter Abspaltung von Hydroxylamin das 1.3.3'.4'-Tetramethoxy-flavonol, welches beim Erkalten der Lösung in gelb gefärbten Nadeln auskrystallisirt. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man feine, hellgelbe Nadeln, die bei 197—198° schmelzen.

$C_{19}H_{18}O_7$. Ber. C 63.69, H 5.02.

Gef. » 63.91, » 5.10.

In kalter, verdünnter Natronlauge ist das 1.3.3'.4'-Tetramethoxy-flavonol unlöslich; beim Erwärmen entsteht ein schwer lösliches, intensiv gelb gefärbtes Natriumsalz. Es färbt Thonerdebeize nicht allzu kräftig, aber doch schön gelb an; auf Eisenbeize werden nur unbedeutende, bräunliche Färbungen erzielt. Beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure färben sich die Kryställchen orange und ergeben eine schwach gelb gefärbte Lösung, welche eine ziemlich starke, grüne Fluorescenz besitzt.

Quercetin (1.3.3'.4'-Tetraoxy-flavonol),



Durch anhaltendes Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure lässt sich das 1.3.3'.4'-Tetramethoxy-flavonol vollständig entmethylieren²⁾ und

¹⁾ Diese Berichte 37, 1181 [1904].

²⁾ Die Untersuchung der durch partielle Entmethylierung entstehenden Quercetinmethyläther ist im Gange.

liefert das 1.3.3'.4'-Tetraoxy-flavonol, welches alle Eigenschaften des Quercetins besitzt. Der nach dem Eingiessen in Natriumbisulfatlösung erhaltene Niederschlag wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, dann scharf getrocknet und durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat acetyliert. Das hierbei entstandene und durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigte Acetyl-1.3.3'.4'-Tetraacetoxy-flavonol ergab beim kurzen Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure völlig reines 1.3.3'.4'-Tetraoxy-flavonol, welches aus verdünntem Alkohol in citronengelben, seidenglänzenden Nadelchen vom Schmp. 313—314° (unter Zersetzung) krystallisierte.

Analyse der wasserfreien Substanz:

$C_{15}H_{10}O_7$. Ber. C 59.60, H 3.31.

Gef. » 59.55, » 3.20.

Der Schmelzpunkt des Quercetins ist, trotzdem dieser Farbstoff sehr stark bearbeitet und mehrmals aus seinen Derivaten regeneriert worden ist, merkwürdigerweise nie genau bestimmt worden. Die einzigen, welche eine Angabe hierüber gewagt haben, sind Zwenger und Droncke¹⁾. Nach diesen Forschern wird in allen Handbüchern der Schmelzpunkt des Quercetins als »über 250°« liegend angegeben.

Wir haben uns aus Quercitrin von Kahlbaum Quercetin dargestellt und dieses durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt²⁾. Es schmolz unter Zersetzung bei 312—314°, ein mit dem synthetischen Producte hergestelltes Gemisch zersetzte sich um 313°. Hiernach ist an der Identität des 1.3.3'.4'-Tetraoxy-flavonols mit dem Quercetin nicht zu zweifeln.

Das Acetyl-1.3.3'.4'-Tetraacetoxy-flavonol (Pentaacetylquercetin), $C_{25}H_{20}O_{12}$ ($O.COCH_3$)₅, krystallisierte aus Alkohol in weissen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 193—194° schmolzen.

$C_{25}H_{20}O_{12}$. Ber. C 58.89, H 3.90.

Gef. » 58.62, » 3.90.

Liebermann und Hamburger³⁾ haben für ihr Acetylquercetin den Schmp. 196—198°, Herzig⁴⁾ 189—190° angegeben. Wir fanden für die Acetylverbindung des natürlichen Quercetins genau den gleichen Schmelzpunkt wie für das Acetyl-1.3.3'.4'-Tetraacetoxy-flavonol. Das Gemisch beider Präparate schmolz ebenfalls bei 193—194°.

Bern, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. I, 262 [1861].

²⁾ Eine Krystallwasserbestimmung in diesem Präparate ergab folgende Zahlen: $C_{15}H_{10}O_7 + 2H_2O$. Ber. H_2O 10.65. Gef. H_2O 10.57.

³⁾ Diese Berichte 12, 1178 [1879]. ⁴⁾ Monatsh. f. Chem. 5, 72 [1884].