

Schmp. 207°. Es ist leicht löslich in Essigsäure, löslich in Alkohol und Aceton, wenig löslich in Aether und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin.

0.1347 g Sbst.: 20.4 ccm N (19°, 730 mm).

$C_{13}H_{10}O_7N_4$ . Ber. N 16.76. Gef. N 16.71.

Das 4-Aminophenyl-2'4'6'-trinitrotolylamin,  $C_6H_4(NH_2)^A \cdot NH \cdot C_6H(CH_3)^B(NO_2)_3^{2',4',6'}$ , erhalten, ausgehend vom *p*-Phenylendiamin, krystallisiert aus mit Wasser verdünntem Aceton in dunkelrothen Blättchen vom Schmp. 198.5°. Es ist leicht löslich in Aceton und Essigsäure, ziemlich löslich in Benzol und Alkohol, wenig löslich in Ligroin und Wasser.

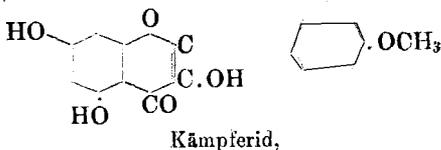
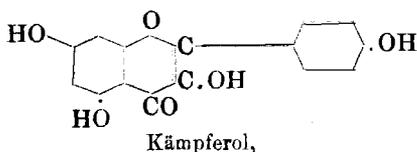
0.1401 g Sbst.: 26.8 ccm N (13°, 718 mm).

$C_{13}H_{11}O_6N_5$ . Ber. N 21.02. Gef. N 21.34.

### 313. St. v. Kostanecki, V. Lampe und J. Tambor: Synthese des Kämpferols.

(Eingegangen am 13. Mai 1904.)

Das Kämpferol ist im Jahre 1896 von Gordin und Kostanecki<sup>1)</sup> durch Kochen des Kämpferids<sup>2)</sup> mit Jodwasserstoffsäure erhalten worden. Die dem Kämpferol resp. dem Kämpferid zuertheilten Formeln<sup>3)</sup>:



werden durch die vorliegende Synthese des Kämpferols bestätigt.

Als Ausgangsmaterial benutzten wir das von Kostanecki und Tambor<sup>4)</sup> beschriebene 2'-Oxy-4'.6'.4-trimethoxy-chalkon (I), welches

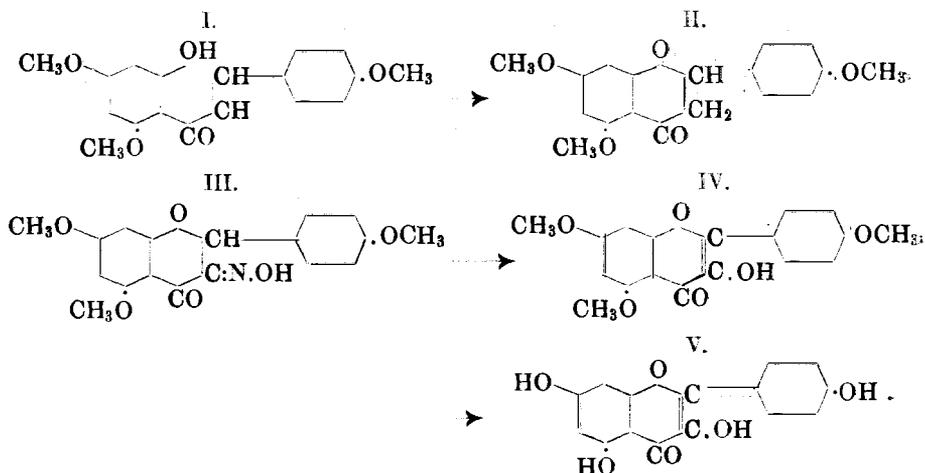
<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 3723 [1901]; vergl. Gordin, Dissertation, Bern 1897.

<sup>2)</sup> Brandes, Arch. d. Pharm. [2] 19, 52; Jahns, diese Berichte 14, 2385 [1881]; Arch. d. Pharm. 1882, 161.

<sup>3)</sup> Kostanecki und Tambor, diese Berichte 28, 2302 [1895]; Herstein und Kostanecki, diese Berichte 32, 318 [1899].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 37, 792 [1904].

sich durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure in das 1.3.4'-Trimethoxy-flavanon (II) umwandeln liess. Das durch Nitrosiren der letzteren Verbindung erhaltene Isonitroso-1.3.4'-Trimethoxy-flavanon (III) lieferte beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren das 1.3.4'-Trimethoxy-flavonol (IV), welches sich durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure vollständig entmethylieren liess und das 1.3.4'-Trioxo-flavonol (V) ergab.



#### 1.3.4'-Trimethoxy-flavanon (Formel II).

Eine Lösung von 5 g 2'-Oxy-4'.6'.4-trimethoxy-chalkon in 250 ccm Alkohol wird mit 100 ccm 10-procentiger Schwefelsäure versetzt und 24 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Das Reactionsproduct besteht aus 1.3.4'-Trimethoxy-flavanon und unverändertem Chalkon. Die Trennung beider Körper geschieht durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol oder besser durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff, in welchem Lösungsmittel das Chalkon bedeutend leichter löslich ist. In reinem Zustande krystallisirt das 1.3.4'-Trimethoxy-flavanon aus Alkohol in weissen, zusammengewachsenen Säulen, die bei 125° schmelzen und von alkoholischer Natronlauge mit gelber Farbe aufgenommen werden. Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen gelb und ergeben eine schwach gelb gefärbte Lösung.

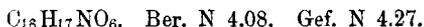
$C_{18}H_{18}O_5$ . Ber. C 68.79, H 5.73.

Gef. » 68.69, » 5.85.

#### Isonitroso-1.3.4'-Trimethoxy-flavanon (Formel III).

Durch Versetzen einer siedenden, alkoholischen Lösung des eben beschriebenen Flavanons mit Amylnitrit und Salzsäure in der üblichen

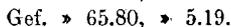
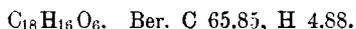
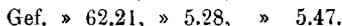
Weise bildet sich das Isonitroso-1.3.4'-Trimethoxy-flavanon, welches von dem unangegriffenen Flavanon durch Lösen in Natronlauge und Ausfällen mit Essigsäure befreit wird. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man blassgelbe Nadeln, die bei 189—190° unter Zersetzung schmelzen.



Das Isonitroso-1.3.4'-Trimethoxy-flavanon löst sich in verdünnter Natronlauge mit hellgelber Farbe leicht auf und färbt die Kobaltbeize orangegelb an. Beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure färben sich die Kryställchen dunkel und gehen mit braunrother Farbe in Lösung.

#### 1.3.4'-Trimethoxy-flavonol (Formel IV).

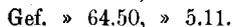
Löst man das Isonitroso-1.3.4'-Trimethoxy-flavanon in Eisessig auf, setzt 10-procentige Schwefelsäure hinzu und kocht, so scheidet sich das gebildete 1.3.4'-Trimethoxy-flavonol in schönen, blassgelben Nadeln aus. Behufs vollständiger Reinigung wird es aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so blassgelbe, voluminöse, zu Rosetten gruppirte Nadeln, welche beim Trocknen bei 100° hellgelb werden, indem sie ein Molekül Krystallwasser verlieren.



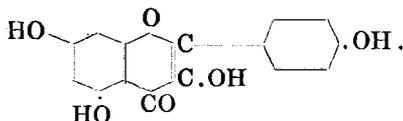
Das 1.3.4'-Trimethoxy-flavonol schmilzt bei 151—152° und ist in kalter, verdünnter Natronlauge unlöslich, beim Erwärmen entsteht ein intensiv gelb gefärbtes, sehr schwer lösliches Natriumsalz. Es färbt Thonerdebeize blassgelb an. Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen orangegelb und ergeben eine gelbe Lösung, welche eine intensive hellgrüne Fluorescenz besitzt.

Acetyl-1.3.4'-Trimethoxy-flavonol,  $C_{15}H_8O_2(OCH_3)_3(O.COCH_3)$ .

Weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol), welche bei 190—191° schmelzen.



Kämpferol  
(1.3.4'-Trioxo-flavonol),



Durch längeres Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure lässt sich das 1.3.4'-Trimethoxy-flavonol vollständig entmethylieren. Der

nach dem Eingiessen in Natriumbisulfitlösung erhaltene Niederschlag wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, dann scharf getrocknet und durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat acetylirt. Das hierbei entstandene und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Acetyl-1.3.4'-Trimethoxy-flavonol ergab beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure völlig reines 1.3.4'-Trioxy-flavonol, welches beim directen Vergleich sich als identisch mit dem Kämpferol erwies. Es schmolz bei 275° (Gordin und Kostanecki haben für das natürliche Kämpferol den Schmp. 271° angegeben) und färbte gebeizte Baumwolle an, indem auf Thonerdebeize nicht allzu kräftige, aber doch sehr schön gelbe Färbungen entstanden. Von concentrirter Schwefelsäure wurde es mit gelber Farbe gelöst, die Lösung nahm nach einigem Stehen die charakteristische blaue Fluorescenz an.

Analyse der wasserfreien Substanz:

$C_{15}H_{10}O_6$ . Ber. C 62.93, H 3.49.

Gef. » 62.81, » 3.60.

Das Acetyl-1.3.4'-Triacetoxy-flavonol,  $C_{15}H_6O_2(O.COCH_3)_4$ , krystallisirte aus Alkohol in weissen, prismatischen Nadeln, welche den richtigen Schmp. 181° besaßen.

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

Gef. » 60.85, » 4.22.

Das Tetraacetyl-Kämpferol von Gordin und Kostanecki schmolz gleichzeitig mit unserem Acetyl-1.3.4'-Triacetoxy-flavonol, ein Gemisch beider Präparate schmolz gleichfalls bei 181°.

Bern, Universitätslaboratorium.

### 314. E. Jochum und St. v. Kostanecki: Ueber das 1.3-Dioxy- $\beta$ -Methylchromon.

(Eingegangen am 13. Mai 1904.)

Da die Flavone, die einen Phloroglucinrest enthalten, als gelbe Farbstoffe sehr häufig in den Pflanzen vorkommen, so erschien es uns wünschenswerth, auch die Chromone mit diesem Phenolreste kennen zu lernen, die, trotzdem sie bisher in der Natur nicht aufgefunden worden sind, dennoch eine gewisse Wichtigkeit für die Pflanzenchemie besitzen können.

Ueber das 1.3-Dioxychromon haben vor zwei Jahren Kostanecki und Ruyter de Wildt<sup>1)</sup> berichtet; in der heutigen Mitthei-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 861 [1902].