

wasserstoffsäure zusetzt, kann man das Bromid umkrystallisiren; in Chloroform ist es leicht, in Aether schwer löslich.

0.1890 g Sbst.: 0.3330 g AgBr. — 0.2956 g Sbst.: 7.00 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thio-sulfat.

$C_7H_8NBr_4$ . Ber. Br<sub>4</sub> 75.08, Br<sub>1</sub> 18.77.  
Gef. „ 74.98, „ 18.93.

Erwärmt man die Eisessiglösung des Perbromids längere Zeit, so tritt allmählich Entfärbung ein, rascher bei Zusatz einiger Tropfen Wasser. Aus der Lösung fällt Wasser ein Gemisch gleicher Theile Dibrom- und Tribrom-Monomethylanilin.

*o, p*-Dibrom-monomethylanilin. Aus Alkohol breite, silbergraue Blättchen, die bei 48° schmelzen.

0.1929 g Sbst.: 0.2737 g AgBr.

$C_7H_7NBr_2$ . Ber. Br 60.35. Gef. Br 60.39.

*o, o, p*-Tribrom-monomethylanilin. Aus Alkohol derbe, lange Nadeln vom Schmp. 37°.

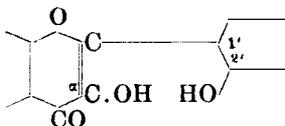
0.2065 g Sbst.: 0.3397 g AgBr.

$C_7H_6NBr_3$ . Ber. Br 69.73. Gef. Br 70.00.

### 350. A. Katschalowsky und St. v. Kostanecki: Synthese des 2.2'-Dioxy-flavonols.

(Eingegangen am 31. Mai 1904.)

Die Auffindung der Darstellungsmethode von Oxyflavonolen erlaubt uns, das Studium der beizenziehenden Farbstoffe, welches in letzter Zeit von Buntrock, Liebermann, Georgievics und Noeltig durch Bekanntmachung interessanter Thatsachen gefördert worden ist, auch unsererseits wiederum in Angriff zu nehmen. In der heutigen Mittheilung erbringen wir den Nachweis, dass in der Flavonreihe die 2'. $\alpha$ -Stellung von Hydroxylen:

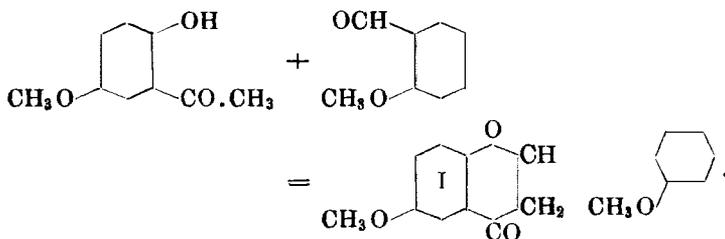


in ähnlicher Weise wie eine Orthostellung dieser Gruppen, den Farbstoffen die Fähigkeit ertheilt, gebeizte Baumwolle anzufärben.

Wir haben nämlich das 2.2'-Dioxy-flavonol dargestellt und seine tinctoriellen Eigenschaften mit denjenigen des 2.3'-Dioxy-flavonols<sup>1)</sup> und des 2.4'-Dioxy-flavonols<sup>2)</sup> verglichen. Die erhaltenen Resultate lassen keinen Zweifel übrig, dass die Anwesenheit von zwei Hydroxylgruppen in der 2'. $\alpha$ -Stellung für die Beizenfärberei von Bedeutung ist, indem sie einen ähnlichen Effect bedingt, wie er mittels der Flavonfarbstoffe mit zwei orthoständigen Hydroxylen erzielt wird.

Die 2'. $\alpha$ -Stellung in der Flavongruppe beansprucht demnach für die Theorie der Farbstoffe dasselbe Interesse, wie die Peristellung in der Naphthalinreihe, und es erscheint uns gerechtfertigt, sie mit einem besonderen Namen, als *anchi*-Stellung (von  $\alpha\gamma\chi\iota$  nebenbei) zu bezeichnen.

Als Ausgangsmaterialien für die Synthese des 2.2'-Dioxy-flavonols dienten der Chinacetophenon-monomethyläther<sup>3)</sup> und der Salicylaldehyd-methyläther<sup>4)</sup>, welche Substanzen sich bei Gegenwart von starker Natronlauge zu dem 2.2'-Dimethoxy-flavanon paaren liessen:



Das erhaltene Flavanon lieferte beim Nitrosiren mit Amylnitrit und Salzsäure das Isonitroso-2.2'-Dioxy-flavanon (II), welches beim Kochen mit verdünnten Säuren unter Abspaltung von Hydroxylamin in das 2.2'-Dimethoxy-flavonol (III) überging. Durch Kochen mit

<sup>1)</sup> Kostanecki und Ottmann, diese Berichte 37, 957 [1904].

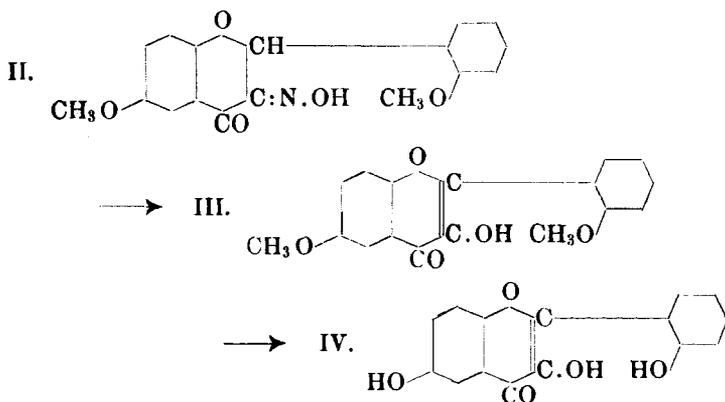
<sup>2)</sup> Kostanecki und Stoppani, diese Berichte 37, 781 [1904].

<sup>3)</sup> Kostanecki und Lampe, diese Berichte 37, 774 [1904].

<sup>4)</sup> Der Salicylaldehyd-methyläther lässt sich im krystallisirten Zustande auf folgende Weise leicht erhalten:

24 g Salicylaldehyd werden successive mit 50 g Dimethylsulfat und 200 cem einer siedenden, 8-procentigen Natronlauge versetzt. Der nach dem Erkalten als Oel abgeschiedene Salicylaldehydmethyläther wird mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung sorgfältig mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Man destillirt alsdann den Aether ab und lässt den Rückstand in einem Vacuumexsiccator stehen. Der Salicylaldehydmethyläther erstarrt hierbei zu mehrere Centimeter langen, dicken Säulen, welche bei 38° schmelzen.

starker Jodwasserstoffsäure liess sich die letztere Verbindung vollständig entmethylen und ergab das 2.2'-Dioxy-flavonol (IV):



#### 2.2'-Dimethoxy-flavanon (Formel I).

Zu einer Lösung von 5 g Chinacetophenonmonomethyläther und 3.8 g Salicylaldehydmethyläther 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. Man erhält so farblose, zusammengewachsene Säulen, die bei 120° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe aufgenommen werden.

$C_{17}H_{16}O_4$ . Ber. C 71.83, H 5.63.

Gef. » 71.69, » 5.58.

#### Isonitroso-2.2'-Dimethoxy-flavanon (Formel II).

Diese Verbindung bildet sich beim Zusatz von Amylnitrit (4 g) und Salzsäure (30 g) zu einer heissen, alkoholischen Lösung von 2.2'-Dimethoxy-flavanon (2 g). Sie wird durch Lösen in verdünnter Natronlauge von dem unangegriffenen 2.2'-Dimethoxy-flavanon befreit, alsdann durch Essigsäure ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Gelbe Nadelchen, die bei 164—166° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{17}H_{15}NO_5$ . Ber. N 4.47. Gef. N 4.79.

Das Isonitroso-2.2'-Dimethoxy-flavanon färbt einige von den Scheurer'schen Beizen an, indem auf Kobaltbeize rothe, auf Uran-, Cadmium- und Blei-Beizen gelbe Färbungen entstehen. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit rother Farbe aufgenommen.

#### 2.2'-Dimethoxy-flavonol (Formel III).

Löst man das Isonitroso-2.2'-Dimethoxy-flavanon in Eisessig auf, setzt 10-procentige Schwefelsäure hinzu und erhitzt diese Lösung bis

zum Kochen, so scheidet sich das 2.2'-Dimethoxy-flavonol in krystallisirtem Zustande ab. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man farblose Prismen, die bei 187—188° schmelzen.

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

Gef. » 68.29, » 4.98.

In kalter Natronlauge ist das 2.2'-Dimethoxy-flavonol unlöslich, beim Erwärmen geht es mit gelber Farbe in Lösung, indem eine Natriumverbindung entsteht, die sich nach dem Erkalten der alkalischen Lösung als gelber Niederschlag ausscheidet. Wie alle Flavonole färbt auch dieses mit Thonerde gebeizte Baumwolle an, jedoch nur sehr schwach blassgelb. Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen gelb und ergeben eine hellgelb gefärbte Lösung.

Das Acetyl-2.2'-Dimethoxy-flavonol,  $C_{15}H_7O_2(OCH_3)_2(O.COCH_3)$ , krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, prismatischen Nadeln, welche bei 121—122° schmelzen.

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

Gef. » 66.96, » 4.80.

#### 2.2'-Dioxy-flavonol (Formel IV).

Das 2.2-Dimethoxy-flavonol lässt sich durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure in das 2.2'-Dioxy-flavonol überführen, indessen verläuft hier der Entmethylierungsprocess nicht so glatt wie bei den Aethern anderer Oxyflavonole. Selbst beim vorsichtigen Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht leicht eine bräunlich gefärbte, amorphe Substanz, welche die Krystallisation des 2.2'-Dioxy-flavonols erschwert. Es erwies sich als zweckmässig, den nach dem Eingiessen des Reactionsgemisches in Natriumbisulfidlösung erhaltenen Niederschlag mit sehr verdünntem Alkohol auszuziehen. Hierbei geht das 2.2'-Dioxy-flavonol in Lösung, während das amorphe Nebenproduct auf dem Filter zurückbleibt. Der nach dem Wegkochen des Alkohols ausgeschiedene Niederschlag wird alsdann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so blassgelbe Nadeln, die bei 242—243° schmelzen.

$C_{15}H_{10}O_5$ . Ber. C 66.66, H 3.70.

Gef. » 66.62, » 4.02.

In verdünnter Natronlauge ist das 2.2'-Dioxy-flavonol mit hellgelber Farbe leicht löslich, gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich wie sein Dimethyläther.

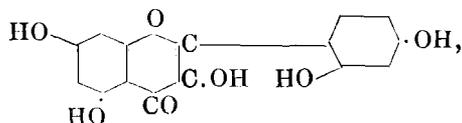
Es färbt gebeizte Baumwolle an<sup>1)</sup> und zwar unvergleichlich kräftiger als das 2.3'- und das 2.4'-Dioxy-flavonol. Während die letzteren

<sup>1)</sup> Zum Ausfärben mit diesem Farbstoff muss destillirtes Wasser genommen werden; kalkhaltiges Brunnenwasser wirkt nachtheilig.

Verbindungen die Thonerdebeize hellgelb anfärben, entsteht beim Ausfärben mit dem 2,2'-Dioxyflavonol auf dieser Beize ein intensives, sehr schönes Gelb. Noch überzeugender erscheinen vielleicht die Färbungen auf der Eisenbeize. Die beiden ersteren Verbindungen erzeugen nur unbedeutende, schwach braune Färbungen, das 2,2'-Dioxyflavonol hingegen liefert ein intensives Braun, sodass wir mit Bestimmtheit behaupten können, dass das Färbevermögen des 2,2'-Dioxyflavonols nicht nur auf die Anwesenheit der tinctogenen Gruppe,  $\begin{matrix} \text{C.OH} \\ \text{C:O} \end{matrix}$ , sondern

auch auf die *anchi*-Stellung zweier Hydroxylgruppen zurückgeführt werden muss.

Die Feststellung dieser Thatsache ist, wie Kostanecki und Stoppani<sup>1)</sup> bereits hervorgehoben haben, auch für die Erklärung des Färbevermögens des Morins von Bedeutung. Schreibt man nämlich die Morinformel<sup>2)</sup> in folgender Weise<sup>3)</sup>:



so ersieht man, dass das Morin folgenden Atomgruppierungen seine Fähigkeit, Beizen anzufärben, verdanken kann:

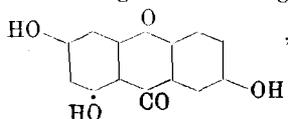
1. den *anchi*-ständigen Hydroxylgruppen,
2. der tinctogenen Gruppe  $\begin{matrix} \text{C.OH} \\ \text{C:O} \end{matrix}$ ,
3. dem in Peristellung zu dem Ketonsauerstoff befindlichen Hydroxyl<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **37**, 781 [1904].

<sup>2)</sup> H. Bablich und A. G. Perkin, Journ. chem. Soc. **69**, 797 [1904].

<sup>3)</sup> Kostanecki, Bull. Soc. chim. 1903.

<sup>4)</sup> Wie zwei *peri*-ständige Hydroxylgruppen die Function von zwei Hydroxylgruppen in Orthostellung übernehmen können, so kann auch die *peri*-Stellung einer Hydroxylgruppe zum Ketonsauerstoff mit der als schwache, tinctogene Gruppe erkannten Atomgruppierung  $\begin{matrix} \text{C.OH} \\ \text{C:O} \end{matrix}$  correspondiren. In der That lässt sich der Einfluss einer solchen Hydroxylgruppe bei einigen hydroxylreicheren Verbindungen noch verfolgen, so beim Gartisein:



welches die Thonerdebeize schwach gelb anfärbt (Kostanecki, Monatsh. f. Chem. **12**, 205 [1891]). Wir sind der Ansicht, dass auch das Färbevermögen

Durch diese Betrachtung wäre ein Einwand, den man gegen die obige Morinformel erheben könnte, beseitigt, und die nahe Zukunft wird zeigen, ob die Synthese diese Formel endgültig bestätigt.

Bern, Universitätslaboratorium.

### 351. Richard Willstätter und Wilhelm Marx: Lupinidin und Spartein.

[Mittheilung aus dem chem. Lab. der kgl. Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 30. Mai 1904.)

Bei einer Untersuchung über die Ursache der Lupinenkrankheit der Schafe isolirte G. Liebscher<sup>1)</sup> aus dem Samen der gelben Lupine zwei Alkaloide: das sauerstoffhaltige krystallisirende Lupinin und das sauerstofffreie flüssige Lupinidin. Mit diesem beschäftigte sich eine Reihe von Forschern in eingehenden Untersuchungen. Zunächst leitete G. Baumert<sup>2)</sup> aus vielem analytischen Material für das Lupinidin die Formel  $C_8H_{15}N$  ab, die später in den Untersuchungen von G. Campani und S. Grimaldi<sup>3)</sup>, ferner von E. Schmidt und L. Berend<sup>4)</sup>, sowie von E. Schmidt und C. Gerhard<sup>5)</sup> Bestätigung fand.

des Chinizarins (I) auf die *peri*-Stellung von zwei Hydroxylgruppen zu den Ketonsauerstoffen zurückzuführen ist. Die Thatsache, dass das Anthrarufin (II)



mit Thonerdebeize gebeizte Baumwolle nicht anfärbt, widerspricht dieser Erklärung nicht, denn im Chinizarin befinden sich die beiden Hydroxylgruppen in demselben Benzolkerne, während sie im Anthrarufin auf verschiedene Benzolkerne vertheilt sind. Der Eine von uns hat aber schon vor 15 Jahren betont (diese Berichte **22**, 1352 [1889]), dass der Einfluss der tinotogenen

Gruppe  $\begin{matrix} C.OH \\ | \\ C:O \end{matrix}$  erst dann deutlich zum Vorschein kommt, wenn sie nicht

einmal, sondern zweimal im Benzolkerne vorhanden ist.

<sup>1)</sup> Berichte des landwirthschaftlichen Instituts der Univers. Halle a. S., I, 2. Heft, 53 [1880].

<sup>2)</sup> Landwirthschaftliche Versuchsstationen **30**, 295 und **31**, 139 [1884]. Ann. d. Chem., **224**, 321 [1884]; **225**, 365 [1884], **227**, 207 [1885].

<sup>3)</sup> Gazz. chim. **21**, 432 [1891].

<sup>4)</sup> Arch. d. Pharm. **235**, 262 [1897].

<sup>5)</sup> Arch. d. Pharm. **235**, 342 [1897].