

1.3.4'-Triacetoxy-flavon, $C_{15}H_7O_2(O.CO.CH_3)_3$, $C_{21}H_{16}O_8$. Ber. C 63.63, H 4.01.

Gef. » 63.61, • 4.17,

erwies sich als identisch mit dem von Czajkowski, Kostanecki und Tambor¹⁾ früher dargestellten Triacetylapienin.

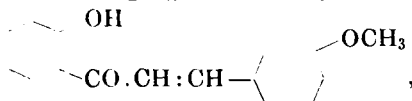
Bern, Universitätslaboratorium.

161. A. Gutzeit und St. v. Kostanecki:
Ueber das 3'-Oxy-flavonol.

(Eingegangen am 21. Februar 1904.)

Von den sieben theoretisch möglichen Monooxy-flavonolen sind bisher nur zwei, das 2-²⁾ und das 3-Oxy-flavonol³⁾, beschrieben worden. In der heutigen Mittheilung berichten wir über die Synthese des 3'-Oxy-flavonols, welches sich nach der allgemeinen Methode von Kostanecki, Lampe und Tambor⁴⁾ ohne Schwierigkeiten erhalten liess.

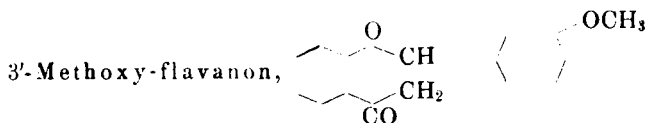
Zunächst wurde durch Paarung des *m*-Methoxy-benzaldehyds mit *o*-Oxy-acetophenon unter den von Emilewicz und Kostanecki⁵⁾ angegebenen Bedingungen das 2'-Oxy-3-methoxy-chalkon,



dargestellt. Es krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen, welche bei 94–95° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe aufgenommen werden.

 $C_{16}H_{14}O_3$. Ber. C 75.59, H 5.51.

Gef. » 75.91, » 5.69.



Die Umlagerung des 2'-Oxy-3-methoxy-chalkons in das 3'-Methoxy-flavanon erfolgte durch 24-stündiges Kochen einer Lösung von 2 g Chalkon in 150 ccm Alkohol mit 80 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Theil concentrirt-

¹⁾ Diese Berichte 33, 1993 [1900].

²⁾ Kostanecki und Lampe, diese Berichte 37, 773 [1904].

³⁾ Kostanecki und Stoppani, diese Berichte 37, 1180 [1904].

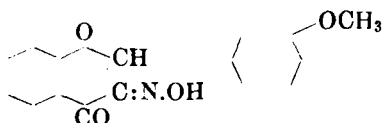
⁴⁾ Diese Berichte 37, 784 [1904]. ⁵⁾ Diese Berichte 31, 698 [1895].

Schwefelsäure und 2 Theile Wasser). Die Reactionsflüssigkeit wurde dann in eine Krystallisationsschale gegossen und der nach 12 Stunden abgeschiedene Niederschlag mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, bis das Präparat nicht mehr gelb gefärbt war.

Das 3'-Methoxy-flavanon bildet weisse Prismen, welche bei 77—78° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe aufgenommen werden. Lösungsfarbe in alkoholischer Natronlauge ist orange.

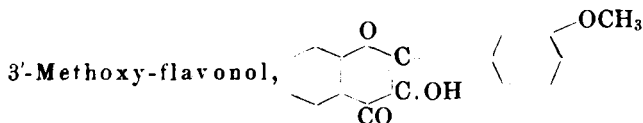
$C_{16}H_{14}O_3$. Ber. C 75.59, H 5.51.
Gef. » 75.90, » 5.64.

Das α -Isonitroso-3'-methoxy-flavanon,



entstand beim Versetzen einer siedenden, alkoholischen Lösung des 3'-Methoxy-flavanons mit Amylnitrit und Salzsäure in der üblichen Weise. Es krystallisirt aus Benzol in fast farblosen Nadelchen vom Schmp. 159—160° (unter Zersetzung). Es löst sich in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe und färbt die Kobaltbeize orangegelb.

$C_{16}H_{13}NO_4$. Ber. N 4.94. Gef. N 4.95.

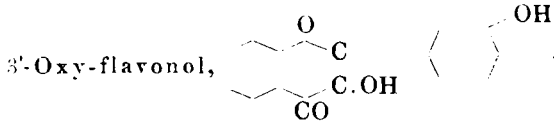


Beim Kochen einer essigsäuren Lösung des eben beschriebenen Isonitroso-flavanons mit 10-procentiger Schwefelsäure scheidet sich das gebildete 3'-Methoxy-flavonol ölig ab, erstarrt aber beim Erkalten krystallinisch. Nach dem Umkrystallisiren aus ziemlich viel Alkohol bildet es blassgelbe Täfelchen vom Schmp. 134°. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist sehr schwach grünlich-gelb gefärbt. Beim Erwärmen mit Natronlauge bildet sich ein intensiv gelb gefärbtes, sehr schwer lösliches Natriumsalz. Thonerdebeize färbt dieses Flavonol hellgelb an.

$C_{16}H_{12}O_4$. Ber. C 71.64, H 4.47.
Gef. » 71.89, » 4.60.

Das Acetyl-3'-methoxy-flavonol, $C_{18}H_{14}O_5(OCH_3)(O.CO.CH_3)$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln, welche bei 117—118° schmelzen.

$C_{18}H_{14}O_5$. Ber. C 69.67, H 4.51.
Gef. » 70.04, » 4.62.



Durch mehrstündiges Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure lässt sich das 3'-Methoxy-flavonol glatt entmethylieren. Das entstandene 3'-Oxy-flavonol krystallisiert aus Alkohol in hellgelben Nadeln vom Schmp. 237° und ist in verdünnter Natronlauge mit grünlich-gelber Farbe leicht löslich. Es färbt die Thonerdebeize hellgelb an. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich wie sein Methyläther.

$C_{15}H_{10}O_4$. Ber. C 70.86, H 3.93.
Gef. » 71.14, » 4.12.

Acetyl-3'-acetoxy-flavonol, $C_{15}H_8O_2(O.CO.CH_3)_2$.

Weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol), welche bei 166° schmelzen.

$C_{15}H_{14}O_6$. Ber. C 67.45 H 4.14.
Gef. » 67.46, » 4.14.

Bern, Universitätslaboratorium.

162. St. v. Kostanecki und Fr. Rudse: Ueber ein Isomeres des Quercetins.

(Eingegangen am 21. Februar 1905.)

Im Anschluss an die Synthesen in der Flavongruppe berichten wir heute über die Darstellung eines Isomeren des Quercetins, des 3.4.3'.4'-Tetraoxyflavonols, zu dem wir gelangt sind, als wir den bei der Synthese des Quercetins benutzten Phloracetophenondimethyläther durch den Gallacetophenondimethyläther ersetzt haben.

Durch Paarung der letzteren Verbindung mit dem Veratrumaldehyd erhielten wir nämlich das 2'-Oxy-3'.4'.3.4-tetramethoxychalkon (I), welches sich durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit verdünnter Salzsäure in das 3.4.3'.4'-Tetramethoxyflavanon (II) umwandeln liess. Das durch Nitrosieren dieses Flavanons erhaltene α -Isonitroso-3.4.3'.4'-tetramethoxyflavanon (III) lieferte beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren das 3.4.3'.4'-Tetramethoxyflavonol (IV),