

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.

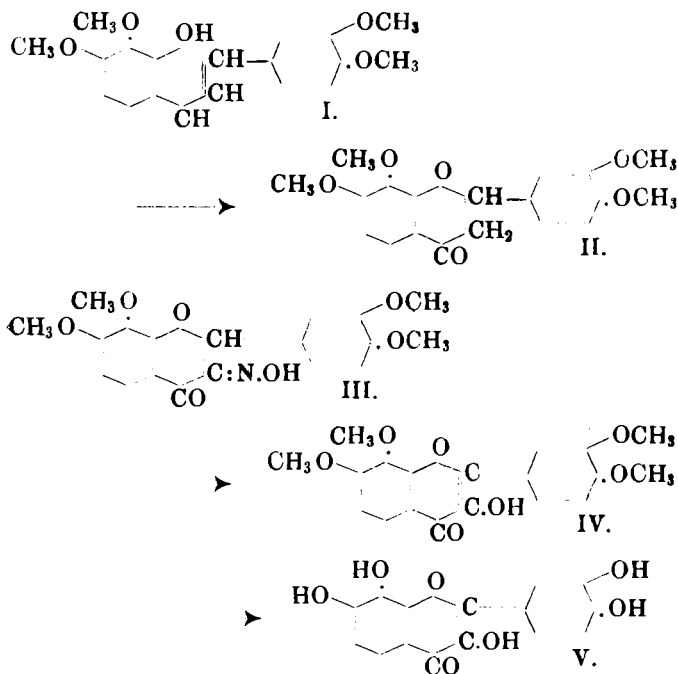
## 162. St. v. Kostanecki und Fr. Rudse: Ueber ein Isomeres des Quercetins.

(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  $\alpha$ -Isonitroso-3.4.3'.4'-tetramethoxyflavanon (III) lieferte beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren das 3.4.3'.4'-Tetramethoxyflavonol (IV),

welches beim Entmethylieren das 3.4.3'.4'-Tetraoxy-flavonol (V) ergab:



2'-Oxy-3'.4'.3.4-tetramethoxy-chalkon (Formel I).

Zu einer heissen Lösung von 10 g Gallacetophenondimethyläther und 7 g Veratrumaldehyd in 70 ccm Alkohol setzt man 30 g heisser, 50-procentiger Natronlauge hinzu. Die nach einigem Schütteln festgewordene, intensiv gelb gefärbte Masse trägt man in verdünnte Salzsäure ein und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag aus Alkohol um.

Man erhält so lange, gelbe Nadeln, welche bei 124° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit rothgelber Farbe aufgenommen werden.

$C_{19}H_{20}O_6$ . Ber. C 66.28, H 5.81.  
Gef. » 65.94, » 5.72.

Das 2'-Acetoxy-3'.4'.3.4-tetramethoxy-chalkon,

$C_{18}H_{17}O_2(OCH_3)_4(O.CO.CH_3)$ ,

krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Nadeln vom Schmp. 119°.

$C_{21}H_{22}O_7$ . Ber. C 65.28, H 5.70.  
Gef. » 65.11, » 5.61.

## 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-flavanon (Formel II).

Zur Darstellung dieser Verbindung wird eine Lösung von 3 g des eben beschriebenen Chalkons in 400 ccm Alkohol mit verdünnter Salzsäure (400 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 und 500 ccm Wasser) versetzt und 24 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols und nach dem Neutralisiren der Salzsäure fällt das gebildete 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-flavanon als gelblich gefärbter Niederschlag aus.

Es lässt sich gut durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff reinigen und bildet dann weisse, seidenglänzende Nadeln, welche bei 144° schmelzen. Sie werden von alkoholischer Natronlauge mit orangegelber Farbe aufgenommen; ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist orange gefärbt.

$C_{15}H_{20}O_6$ . Ber. C 66.28, H 5.81.

Gef. » 66.00, » 5.98.

 $\alpha$ -Isonitroso-3.4.3'.4'-tetramethoxy-flavanon (Formel III).

Durch Einwirkung von Amylnitrit und Salzsäure auf eine siedende alkoholische Lösung des 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-flavanons bildet sich das Isonitroso-flavanon, welches aus Alkohol in blassgelben Nadeln vom Schmp. 172° (unter Zersetzung) krystallisirt. Es löst sich in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe und färbt die Kobaltbeize orange an.

$C_{19}H_{19}O_7N$ . Ber. N 3.75. Gef. N 3.71.

## 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-flavonol (Formel IV).

Diese Verbindung scheidet sich in schönen, hellgelben Nadeln ab, wenn man eine essigsaure Lösung des Isonitroso-3.4.3'.4'-tetramethoxy-flavanons mit 10-procentiger Schwefelsäure kocht. Sie ist in Alkohol schwer, in heissem Eisessig leicht löslich. Beim Umkrystallisiren aus viel Alkohol oder aus Eisessig-Alkohol erhält man schöne, hellgelbe Nadeln, welche bei 217° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe aufgenommen werden.

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

Gef. » 63.64, » 5.16.

Wie alle Flavonole liefert auch dieses ein schwer lösliches, gelbes Natriumsalz und färbt Beizen an. Auf Thonerdebeize werden hellgelbe Färbungen erzielt.

Das Acetyl-3.4.3'.4'-tetramethoxy-flavonol,

$C_{15}H_5O_2(OCH_3)_4(O.CO.CH_3)$ ,

krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, feinen Nadeln vom Schmp. 176°.

$C_{21}H_{20}O_5$ . Ber. C 61.85, H 5.15.

Gef. » 61.81, » 5.00.

## 3.4.3'.4'-Tetraoxy-flavonol (Formel V).

Trägt man das fein pulverisirte 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-flavonol in warme Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.9) ein, so geht es bald in Lösung, und nach einigem Kochen scheidet sich das gebildete 3.4.3'.4'-Tetraoxy-flavonol als sandiges Krystallpulver aus. Man trägt nun den Kolbeninhalt in Natriumbisulfitlösung ein, löst den erhaltenen Niederschlag in Alkohol auf und setzt zu der eingeengten Lösung siedendes Wasser hinzu.

Das 3.4.3'.4'-Tetraoxy-flavonol krystallisirt unter diesen Bedingungen, täuschend ähnlich dem Fisetin, in hellgelben, voluminösen Nadelchen. Dieselben schmelzen bei 308° unter Zersetzung und enthalten lufttrocken ein Molekül Krystallwasser.

$C_{15}H_{10}O_7 + H_2O$ . Ber. C 56.25, H 3.75,  $H_2O$  5.62.  
Gef. » 56.09, » 3.98, » 5.94.

$C_{15}H_{10}O_7$ . Ber. N 59.60, H 3.31.  
Gef. » 59.46, » 3.44.

Da dieser Farbstoff zweimal orthoständige Hydroxylgruppen und ausserdem noch die tinctogene Gruppe  $\begin{matrix} C \cdot OH \\ | \\ C : O \end{matrix}$  enthält, so ist es sehr wohl erklärlich, dass er sich beim Ausfärben als ein vorzüglicher Beizenfarbstoff erweist. Auf Thonerdebeize werden je nach der Stärke der Beize orangegelbe oder gelbe Färbungen erzielt. Eisenbeize wird grau bis schwarz angefärbt. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sich das 3.4.3'.4'-Tetraoxy-flavonol wie sein Tetramethyläther. Von verdünnter Natronlauge wird es mit rothgelber Farbe aufgenommen.

Acetyl-3.4.3'.4'-tetraacetoxy-flavonol,  $C_{15}H_5O_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_5$ .

Weisse Nadelchen (aus Alkohol). Schmp. 172—173°.

$C_{25}H_{20}O_{12}$ . Ber. C 58.89, H 3.90.  
Gef. » 58.54, » 3.97.

Bern, Universitätslaboratorium.