

dem Entfernen des genannten Lösungsmittels aus Ligroin umkrystallisiert, wodurch man die reine Säure als glänzende, bei 90° schmelzende Blättchen erhält.

0.1863 g Subst.: 0.5143 g CO<sub>2</sub>, 0.1188 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.95, H 6.88.

Gef. » 75.29, » 7.15.

Auch der oben genannte Theil des Reaktionsgemisches (29.9 g), welcher als Oel in den Thon aufgesaugt wurde, enthält ein paar Gramme 1.2-Hydrosäure, die man in ähnlicher Weise gewinnen kann. Die Hauptmenge dieses Oels jedoch besteht aus einer bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen, ungesättigten Säure, die unter 0.2 mm Druck bei 122° siedet, in einem Kältegemisch zu einem Krystallbrei erstarrt und deren getrocknetes Calciumsalz der Formel (C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ca entspricht.

Oxydation der 1.2-Hydrocinnamyliden-essigsäure. 0.6 g bei 90° schmelzende Säure wurde in Sodalösung aufgenommen, auf 60 cem verdünnt und allmählich bei 10° 40 cem einer 2-procentigen Kaliumpermanganatlösung zugesetzt. Die erhaltene Lösung wird in bekannter Weise weiter behandelt, wodurch 0.12 g Benzoesäure und 0.22 g Bernsteinsäure, die nach dem Umkrystallisiren bei 182° schmolz, gewonnen wurden. Malonsäure oder Oxalsäure bildet sich dagegen nicht.

Universitätslaboratorium Christiania.

---

#### 484. St. v. Kostanecki und B. Schreiber: Ueber ein Isomeres des Kämpferols.

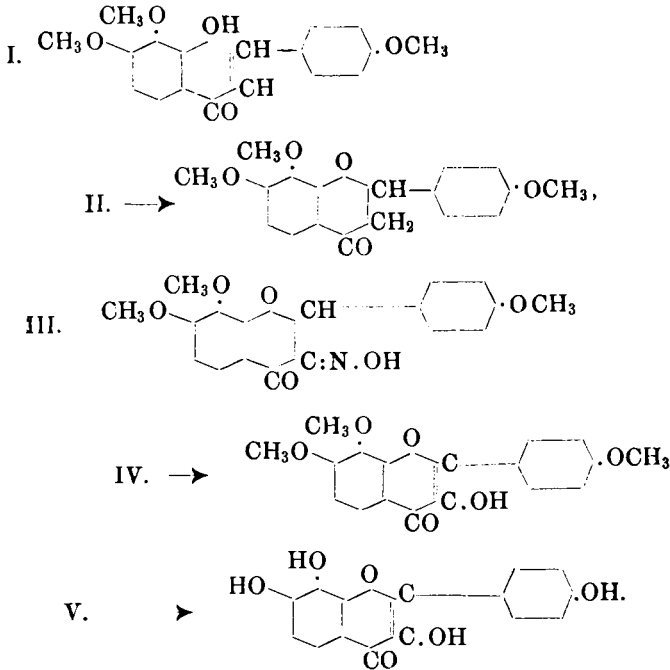
(Eingegangen am 31. Juli 1905.)

Vor kurzem hat der Eine von uns zusammen mit Cohen<sup>1)</sup> über das 3.4.2'-Trioxy-flavonol und zusammen mit Schleifenbaum<sup>2)</sup> über das 3.4.3'-Trioxyflavonol berichtet. In der heutigen Mittheilung referiren wir über die Synthese des 3.4.4'-Trioxy-flavonols, zu welchem wir gelangt sind, als wir den bei der Kämpferolsynthese benutzten Phloracetophenondimethyläther durch den Gallacetophenondimethyläther ersetzt haben.

Durch Paarung dieses Aethers mit dem Anisaldehyd erhielten wir das 2'-Oxy-3'.4'.4'-trimethoxy-chalkon (I), welches dann nach der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 2627 [1904].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 2631 [1904].

allgemeinen Methode von Kostanecki, Lampe und Tambor in das 3.4.4'-Trioxy-flavonol übergeführt wurde.



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

Zu einer heissen Lösung von 10 g Gallacetophenondimethyläther und 7 g Anisaldehyd in 70 ccm Alkohol setzt man 30 g heisser, 50-procentiger Natronlauge hinzu. Die nach einigem Schütteln fest gewordene, intensiv gelb gefärbte Masse, welche aus dem Natriumsalze des 2'-Oxy-3'.4'.4'-trimethoxy-chalkons besteht, trägt man in verdünnte Salzsäure ein und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag aus Alkohol um.

Man erhält so gelbe Tafeln, welche bei 131—132° schmelzen und sich beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure dunkelroth färben, während die Schwefelsäurelösung orangegelb erscheint.

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

Gef. » 68.67, » 5.82.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat liefert es eine aus verdünntem Alkohol in schwachgelben Nadeln krystallisirende Acetylverbindung, welche bei 89—90° schmilzt.

$C_{20}H_{20}O_6$ . Ber. C 67.41, H 5.61.

Gef. » 67.28, » 5.94.

## 3.4.4'-Trimethoxy-flavanon (Formel III).

Die Umwandlung des 2'-Oxy-3'.4'.4'-trimethoxy-chalkons in das 3.4.4'-Trimethoxy-flavanon erfolgt ziemlich schwierig. Die besten Resultate lieferte uns das von Kostanecki und Rudse<sup>1)</sup> bei der Ueberführung des 2'-Oxy-3'.4'.3.4-tetramethoxy-chalkons in das 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-flavanon angegebene Verfahren. Erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren des erhaltenen Rohproductes aus Schwefelkohlenstoff gelang es uns, das gebildete Flavanon von dem bei der Reaction unangegriffen gebliebenen Chalkon zu befreien. In reinem Zustande krystallisirt das 3.4.4'-Trimethoxyflavanon in langen, weissen Nadeln vom Schmp. 115°. Es liefert mit alkoholischer Natronlauge eine orange gefärbte Lösung. Beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure färben sich die Kryställchen orangeroth und gehen mit orangegelber Farbe in Lösung.

$C_{18}H_{18}O_6$ . Ber. C 68.79, H 5.73.  
Gef. » 68.70, » 5.96.

 $\alpha$ -Isonitroso-3.4.4'-Trimethoxy-flavanon (Formel III).

Die Darstellung dieser Verbindung geschah durch Zusatz von Amylnitrit (8 g) und rauchender Salzsäure (35 g) zu einer siedenden, alkoholischen Lösung des 3.4.4'-Trimethoxy-flavanons (2 g).

Das mit Wasser ausgefällte Reactionsproduct wird mit verdünnter Natronlauge ausgezogen, die alkalische Lösung vom unveränderten Flavanon abfiltrirt und mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuert. Der entstandene Niederschlag lässt sich aus Benzol umkrystallisiren. Er bildet schwachgelbe, zu Drusen vereinigte Blättchen, die bei 152° unter Zersetzung schmelzen und von verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe aufgenommen werden.

$C_{18}H_{17}NO_6$ . Ber. N 4.03. Gef. N 4.3).

Wie alle  $\alpha$ -Isonitroso-flavanone färbt auch dieses die Scheurer-schen Streifen an; auf der Kobaltbeize werden bräunlichgelbe Färbungen erzielt.

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

Beim Kochen einer essigsauren Lösung des  $\alpha$ -Isonitroso-3.4.4'-Trimethoxy-flavanons mit 10 procentiger Schwefelsäure scheidet sich das 3.4.4'-Trimethoxy-flavonol in krystallisirtem Zustande ab. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man schöne blassgelbe Nadeln, welche bei 198° schmelzen.

$C_{18}H_{16}O_6$ . Ber. C 65.85, H 4.87.  
Gef. » 65.53, » 5.15.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 931 [1905]

Das 3.4.4'-Trimethoxy-flavonol liefert beim Erwärmen mit Natronlauge ein schwer lösliches, intensiv gelb gefärbtes Natriumsalz. Es färbt die Thonerdebeize hellgelb an. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist hellgelb gefärbt.

Das Acetyl-3.4.4'-Trimethoxy-flavonol,  $C_{15}H_{16}O_9(OCH_3)_3(O.COCH_3)$ , krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln, welche bei  $157^{\circ}$  schmelzen.

$C_{20}H_{18}O_7$ . Ber. C 64.86, H 4.86.  
Gef. » 64.57, » 4.74.

### 3.4.4'-Trioxy-flavonol (Formel V).

Das 3.4.4'-Trimethoxy-flavonol lässt sich durch längeres Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure vollständig entmethylieren. Der nach dem Eingiessen in Natriumbisulfatlösung erhaltene Niederschlag wurde abfiltrirt, scharf getrocknet und durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat acetylirt. Das hierbei entstandene und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigte Acetyl-3.4.4'-Triacetoxo-flavonol ergab beim kurzen Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure völlig reines 3.4.4'-Trioxy-flavonol, welches aus eingengter alkoholischer Lösung in hellgelben Nadelchen krystallisirte. Dieselben enthalten nach dem Trocknen im Exsiccator ein Molekül Krystallwasser, welches sie beim Trocknen bei  $130^{\circ}$  verlieren.

$C_{15}H_{10}O_6 + H_2O$ . Ber. C 59.21, H 3.94.  
Gef. » 59.42, » 4.41.

$C_{15}H_{10}O_6$ . Ber. C 62.93, H 3.49.  
Gef. » 63.07, » 3.87.

Das 3.4.4'-Trioxy-flavonol schmilzt unter Zersetzung bei  $319^{\circ}$ . Seine Lösung in verdünnter Natronlauge ist orange gefärbt; von concentrirter Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe und schwacher, grünlicher Fluorescenz aufgenommen. Es färbt gebeizte Stoffe kräftig an, indem auf Thonerdebeize orangegelbe Färbungen entstehen.

Das Acetyl-3.4.4'-Triacetoxo-flavonol,  $C_{15}H_6O_9(O.COCH_3)_4$ , krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp.  $175^{\circ}$ .

$C_{23}H_{18}O_{10}$ . Ber. C 60.79, H 3.96.  
Gef. » 60.48, » 4.20.

Bern, Universitätslaboratorium.