

## 613. St. v. Kostanecki und S. Nitkowski: Zur Synthese des Fisetins.

(Eingegangen am 18. October 1905.)

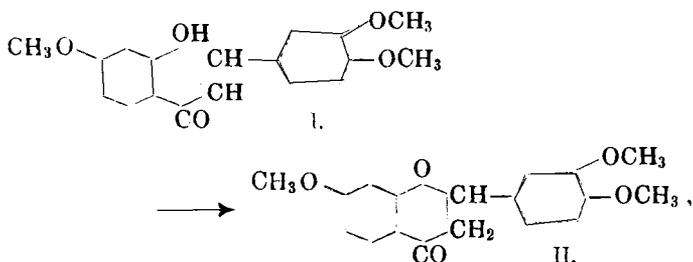
Bei der Synthese des Fisetins sind seiner Zeit Kostanecki, Lampe und Tambor<sup>1)</sup> vom Resacetophenonmonoäthyläther ausgegangen, da früher die partielle Alkylierung des Resacetophenons besser mittels Aethylbromid als mittels Methyljodid ausführbar war. Seitdem wir aber festgestellt haben, dass beim Methylieren des Resacetophenons durch Dimethylsulfat in sehr guter Ausbeute sein Monomethyläther (Paeonol) entsteht, ist es zweckmässig, diesen Aether zum Aufbau des Fisetins zu benutzen.

Das durch Paarung des Paeonols mit Veratrumaldehyd entstehende Chalkon, das 2'-Oxy-4'.3.4-trimethoxy-chalkon (I), ist inzwischen nach der Methode von Emilewicz und Kostanecki<sup>2)</sup> von A. G. Perkin<sup>3)</sup> dargestellt worden. Es ist identisch mit dem Trimethyläther des aus der Butea frondosa erhältlichen Buteins (2'.4'.3.4-Tetraoxy-chalkons). Beim kurzen Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat liefert es eine aus verdünntem Alkohol in hellgelben Nadelchen krystallisierende Acetylverbindung, welche bei 90° schmilzt.

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 67.41, H 5.61.

Gef. » 67.14, » 5.91.

Für die Umwandlung des 2'-Oxy-4'.3.4-trimethoxy-chalkons in das gleichfalls von Perkin bereits dargestellte 3.3'.4'-Trimethoxyflavon (II):

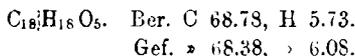


hat uns folgende Vorschrift gute Dienste geleistet: Eine heisse Lösung von 10 g des in Rede stehenden Chalkons in einem Liter Alkohol wird mit 100 ccm starker Salzsäure versetzt und eine Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt. Alsdann setzt man 75 ccm Salzsäure hinzu

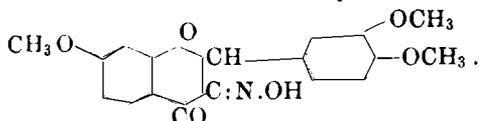
<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 784 [1904].      <sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 696 [1898].<sup>3)</sup> The colouring principle of the flowers of the Butea frondosa, Journal chem. Soc. 85, 1459 [1904].

und erhitzt wiederum ca. eine Stunde. Beim Zusatz von Wasser zu der erkalteten Lösung scheidet sich ein Niederschlag ab, der aus dem gebildeten Flavanon und dem unangegriffenen Chalkon besteht. Durch vorsichtiges Auslaugen mit Alkohol wird nun das Flavanon in Lösung gebracht, während die Hauptmenge des schwerer löslichen Chalkons ungelöst zurückbleibt.

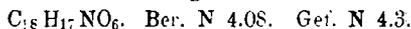
Zur vollständigen Reinigung wird das rohe 3.3'.4'-Trimethoxyflavanon aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert. Man erhält so weisse, zusammengewachsene Tafeln, welche bei 120—121° schmelzen.



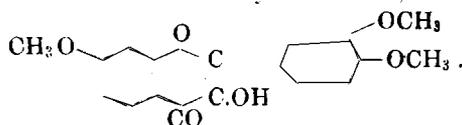
$\alpha$ -Isonitroso-3.3'.4'-trimethoxy-flavanon,



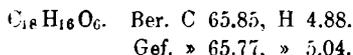
Durch Versetzen einer heissen alkoholischen Lösung des eben beschriebenen Flavanons mit Amylnitrit und starker Salzsäure erhält man das  $\alpha$ -Isonitroso-3.3'.4'-trimethoxyflavanon, welches aus Benzol in fast weissen Nadeln krystallisiert. Es schmilzt bei 183° unter Zersetzung, löst sich in verdünnter Natronlauge mit schwach gelber Farbe und färbt die Kobaltbeize gelb an.



3.3'.4'-Trimethoxy-flavonol,



Löst man das  $\alpha$ -Isonitroso-3.3'.4'-trimethoxyflavanon in Eisessig auf, setzt 10-procentige Schwefelsäure hinzu und kocht, so bildet sich unter Abspaltung von Hydroxylamin das 3.3'.4'-Trimethoxyflavonol, welches aus ziemlich viel Alkohol in hellgelben Nadeln vom Schmp. 186° krystallisiert. Seine alkoholische Lösung fluorescirt grünlich.



Das 3.3'.4'-Trimethoxyflavonol liefert beim Erwärmen mit Natronlauge ein schwer lösliches, gelbes Natriumsalz. Es färbt die Thonerdebeize an, indem hellgelbe Färbungen entstehen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe und schwacher, grünlicher Fluorescenz.

