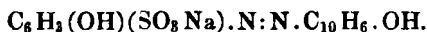


sulfosauren Salzes; man kann ohne Gefahr bis auf ca. 40° erwärmen. Beim Eingiessen dieser Lösung in 1 Mol. Natriumnaphtholat erhält man eine blauviolette Lösung, aus welcher der Azofarbstoff durch Kochsalz ausgesalzen wird. Aus Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure gewinnt man das Mononatriumsalz in Form von glänzenden, schwärzlichen Nadeln, deren Lösung in conc. Schwefelsäure sehr blauviolett ist. Die Analyse stimmt auf die Formel



Ber. N 7.65, S 8.74.

Gef. » 7.39, » 8.92.

Es ist also die Nitro- und nicht die Sulfo-Gruppe durch Hydroxyl ersetzt worden.

Auf Wolle färbt die Verbindung ein lebhaftes Roth, welches alkaliempfindlich ist und durch Chromiren in ein echtes Dunkelviolett übergeht.

Mülhausen i./E., Chemieschule.

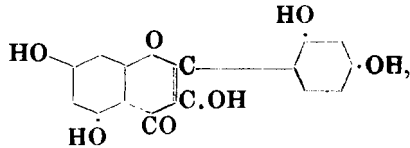
15. E. Bonifazi, St. v. Kostanecki und J. Tambor:
Synthese des 2.2'.4'-Trioxy-flavonols.

(Eingegangen am 21. December 1905.)

Während bei den Oxy-flavonen nur diejenigen gebeizte Baumwolle anfärben, welche zwei Hydroxylgruppen in der *o*-Stellung enthalten, sind die Oxy-flavonole wegen der Anwesenheit der tinctogenen Gruppe $\begin{array}{c} \text{C}:\text{O} \\ \text{C}:\text{OH} \end{array}$ sämtlich im Stande, Färbungen auf metallischen Beizen zu erzeugen.

Die Atomgruppierung $\begin{array}{c} \text{C}:\text{O} \\ \text{C}:\text{OH} \end{array}$ ist, wie die Färbeversuche mit dem Flavonol selbst, sowie mit zahlreichen Methoxy-flavonolen gezeigt haben, an sich eine schwache tinctogene Gruppe, wird aber bei Anwesenheit von freien Hydroxylen immer kräftiger, sodass wir mit mehreren Monoxy-flavonolen, sowie mit Dioxy- und Trioxy-Flavonolen (auch ohne *o*-ständige Hydroxyle), schöne, gelbe Färbungen auf Thonerdebeize erhalten haben.

Wenn auch dieser Befund für die Aufklärung des Färbevermögens des Morins (1.3.2'.4'-Tetraoxy-flavonols),

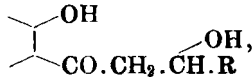


welches ebenfalls keine Hydroxylgruppen in der *o*-Stellung enthält, von Bedeutung war, so haben wir bisher doch unter denjenigen Oxyflavonolen, welche frei von orthoständigen Hydroxylen waren, kein vollständiges Analogon dieses bekanntlich sehr kräftigen Farbstoffes aufgefunden. Erst jetzt berichten wir über die Synthese des 2.2'.4'-Trioxyflavonols, welches nicht nur auf der Thonerdebeize intensiv gelbe Färbungen erzeugt, sondern auch die Eisenbeize olivenbraun, ganz ähnlich wie das Morin, anfärbt.

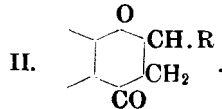
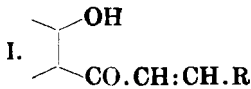
Der Aufbau dieses Trioxy-flavonols liess sich nach der allgemeinen Methode von Kostanecki, Lampe und Tambor aus Chinacetophenon und Resorcinaldehyd bewerkstelligen.

Einwirkung des 1.3-Dimethoxy-benzaldehyds auf Chinacetophenon-monomethyläther.

Bei der Einwirkung von aromatischen Aldehyden auf *o*-Oxyacetophenone bei Gegenwart von starker Natronlauge entstehen zuerst aldolartige Verbindungen:



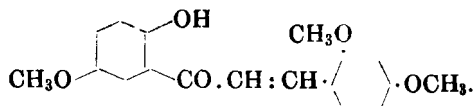
welche sofort 1 Mol. Wasser abspalten und zwar entweder aus der Seitenkette [Bildung eines Chalkons (I)], oder unter Ringschliessung [Bildung eines Flavanons (II)]:



In welchem Sinne die Anhydrisirung der Aldole erfolgt, schien, nach unseren bisherigen Versuchen, von der Natur des angewandten *o*-Oxyacetophenons abhängig zu sein. Aus *o*-Oxyacetophenon, Resacetophenonmonomethyläther, Phloracetophenondimethyläther haben wir stets Chalkone erhalten, aus Gallacetophenondimethyläther entstanden Chalkone neben geringen Mengen von Flavanonen, und aus Chinacetophenonmonomethyläther resultirten in allen bisher studirten Fällen die entsprechenden Flavanone.

Erst das Studium der Einwirkung des 1.3-Dimethoxybenzaldehyds auf den Chinacetophenonmonomethyläther hat uns belehrt, dass auch die Natur des Aldehyds für den Verlauf der Reaction maassgebend sein kann. Wir haben in diesem Falle nur Spuren des erwarteten 2.2'.4'-Trimethoxy-flavanons, hingegen als Hauptproduct der Reaction das 2'-Oxy-5'.2.4-trimethoxy-chalkon erhalten.

2'-Oxy-5'.2.4-trimethoxy-chalkon,



Setzt man zu einer warmen Lösung von 5 g 1.3-Dimethoxy-benzaldehyd und 5 g Chinacetophenonmonomethyläther in 50 ccm Alkohol 7.5 g 50-procentiger Natronlauge hinzu und lässt die Reactionsflüssigkeit an einem warmen Orte stehen, so erstarrt sie nach einiger Zeit zu einem intensiv gelb gefärbten Brei, welcher aus dem Natriumsalze des 2'-Oxy-5'.2.4-trimethoxy-chalkons besteht. Dasselbe wird nach dem Abfiltriren in verdünnte Salzsäure eingetragen und der abgeschiedene Niederschlag mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so feine, orangegefärbte Nadelchen, welche bei 118° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe aufgenommen werden.

$C_{18}H_{18}O_5$. Ber. C 68.78, H 5.73.

Gef. » 68.81, » 5.84.

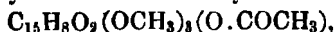
Interessant ist das Verhalten des 2'-Oxy-5'.2.4-trimethoxy-chalkons beim Acetyliren mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Es wird hierbei zum Theil acetylirt, zum Theil in das 2.2'.4'-Trimethoxy-flavanon umgelagert. Da das Flavanon in Alkohol schwerer löslich ist als das 2'-Acetoxy-5'.2.4-trimethoxy-chalkon, so lassen sich die beiden Körper durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel ohne Schwierigkeiten von einander trennen.

Es sei hier erwähnt, dass wir verschiedene Versuche angestellt haben, ob auch andere 2'-Oxy-chalkone durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat in die zugehörigen Flavanone übergeführt werden könnten, da wir immer noch nach einer bequemen Methode zur Umwandlung der 2'-Oxy-chalkone in Flavanone suchen ¹⁾.

¹⁾ Die bisherige Methode — Kochen der alkoholischen Lösung eines 2'-Oxy-chalkons mit verdünnten Mineralsäuren — liefert zuweilen schlechte Ausbeuten und ist mühsam, da man sehr häufig das gebildete Flavanon von dem unangegriffenen Chalkon durch umständliche, fractionirte Krystallisation

Es hat sich jedoch gezeigt, dass nur das oben beschriebene, einen Hydrochinonkern enthaltende Chalkon auf diesem Wege in das entsprechende Flavanon umgelagert werden kann.

Das 2'-Acetoxy-5',2,4-trimethoxy-chalkon,

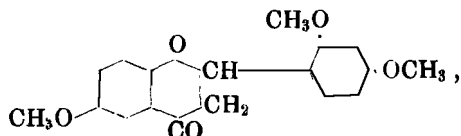


krystallisirt aus Alkohol in schwach gelben Nadeln, welche bei 87° schmelzen.

$C_{20}H_{20}O_7$. Ber. C 67.41, H 5.61.

Gef. » 67.38, » 5.81.

Das 2,2',4'-Trimethoxy-flavanon,



bildet aus Alkohol schwach gelbe Prismen vom Schmp. 160°, welche von concentrirter Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe aufgenommen werden.

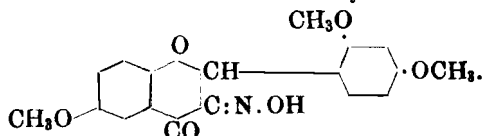
$C_{18}H_{18}O_5$. Ber. C 68.78, H 5.73.

Gef. » 68.63, » 5.90.

Die Umwandlung des 2'-Oxy-5',2,4-Trimethoxy-chalkons in das 2,2',4'-Trimethoxy-flavanon lässt sich auch durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Mineralsäuren bewerkstelligen.

Eine Lösung von 10 g Chalkon in 50 ccm Alkohol wird mit 160 ccm Salzsäure versetzt und zwei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten der mit Natronlauge neutralisirten Flüssigkeit scheidet sich das gebildete Flavanon neben unverändertem Chalkon aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol lässt sich das Flavanon von dem langsamer ausfallenden Chalkon völlig befreien.

α -Isonitroso-2,2',4'-trimethoxy flavanon,



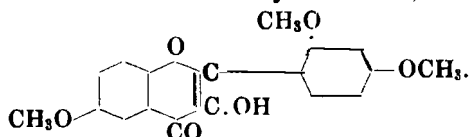
Eine heisse Lösung von 2 g Flavanon in 200 ccm Alkohol wird unter starkem Schütteln mit 5 g Amylnitrit und 20 ccm Salzsäure versetzt. Man lässt dann die Reaktionsflüssigkeit erkalten, giesst sie in

trennen muss. Die Auffindung einer quantitativ verlaufenden Methode würde die Oxy-flavone und Oxy-flavonole zu leicht zugänglichen Verbindungen machen, da die Umwandlung der Flavanone in Oxy-flavone und Oxy-flavonole in den meisten Fällen glatt verläuft.

viel Wasser und löst den abgeschiedenen Niederschlag, behufs Trennung von unangegriffenem Flavanon, in verdünnter Natronlauge. Auf Zusatz von verdünnter Essigsäure zu der alkalischen Lösung fällt das freie Isonitrosoprodukt aus, welches sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren lässt. Es bildet kleine, gelbe Nadelchen vom Schmp. 173—175° (unter Zersetzung), löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe und färbt die Kobaltbeize orange, die Uran-, Cadmium- und Blei-Beizen gelb, die Kupferbeize braun an.

$C_{18}H_{17}NO_6$. Ber. N 4.08. Gef. N 4.13.

2.2'.4'-Trimethoxy-flavonol,



Löst man das eben beschriebene α -Isonitroso-2.2'.4'-trimethoxy-flavanon in Eisessig auf, setzt 10-procentige Schwefelsäure hinzu und kocht kurze Zeit — bei längerem Erhitzen bilden sich braune Nebenproducte, welche die Reinigung des gebildeten Flavonols bedeutend erschweren —, so erhält man beim Wasserzusatz einen Niederschlag, der nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Benzol und dann aus Alkohol in blasgelben Spiessen vom Schmp. 193° krystallisirt.

$C_{18}H_{16}O_6$. Ber. C 65.85, H 4.88.

Gef. » 65.91, » 5.37.

Das 2.2'.4'-Trimethoxy-flavonol liefert beim Erwärmen mit Natronlauge ein hellgelbes, schwer lösliches Natriumsalz. Es färbt Thonerdebeize hellgelb an. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure erscheint grünlichgelb gefärbt und wird nach einigem Stehen fast farblos, indem eine hellgrüne Fluorescenz auftritt.

Das

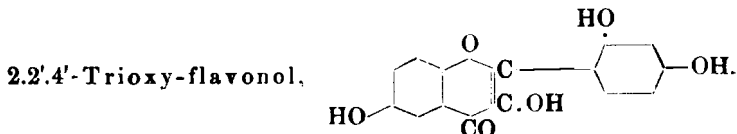
Acetyl-2.2'.4'-trimethoxy-flavonol,

$C_{15}H_6O_2(OCH_3)_3(O.COCH_3)$,

krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prismatischen Nadeln, welche bei 162° schmelzen.

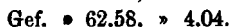
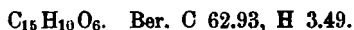
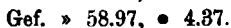
$C_{20}H_{18}O_7$. Ber. C 64.86, H 4.86.

Gef. • 64.50, » 5.24.



Durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure lässt sich das 2.2'.4'-Trimethoxy-flavonol vollständig entmethylieren. Der nach dem

Eingiessen in Natriumbisulfidlösung erhaltene Niederschlag wurde im Alkohol gelöst und die eingeengte, alkoholische Lösung mit heissem Wasser versetzt. Es schieden sich blaessgelbe Nadeln aus, welche, bei 130° getrocknet, ein Molekül Krystallwasser verlieren.



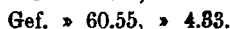
Das 2.2'.4'-Trioxy-flavonol schmilzt bei 285°, löst sich in verdünnter Natronlauge mit grünlichgelber Farbe und ziemlich starker, grünlicher Fluorescenz. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist schwach gelb gefärbt und fluorescirt schwach grünlich. Es zieht kräftig auf gebeizte Stoffe; auf Thonerdebeize werden gelbe, auf Eisenbeize, je nach der Stärke der Beize, olivenbraune bis fast schwarze Färbungen erhalten. Dieser Befund zeigt uns, dass die tinctogene

Gruppe $\begin{matrix} \text{C:O} \\ | \\ \text{C.OH} \end{matrix}$ bei Anwesenheit von freien Hydroxylgruppen in den

Stellungen 2' und 4' sehr bedeutend an Stärke gewinnt, und dass das Morin (s. o.) sehr wohl das 1.3.2'.4'-Tetraoxy-flavonol sein kann¹⁾.

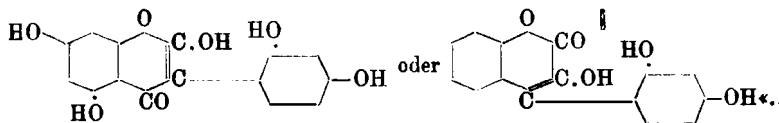
Acetyl-2.2'.4'-triacetoxy-flavonol, $C_{15}H_6O_2(O.COCH_3)_4$.

Während wir bei einigen Oxy-flavonolen mit *anchi*-ständigen Hydroxylgruppen Schwierigkeiten hatten, [gut krystallisirende Acetylverbindungen zu erhalten, lässt sich aus dem 2.2'.4'-Trioxy-flavonol durch kurzes Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat ein Tetraacetylproduct gewinnen, welches aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 163° krystallisirt.



Bern, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Herzig hat die Ansicht ausgesprochen (Monatsh. für Chem. 18, 702 [1897]), dass eine ganze Reihe von Constitutionsformeln den, bisher beim Morin gefundenen Thatsachen Genüge leisten, wie z. B.



Unserer Ansicht nach kommen diese Formeln für 'das Morin nicht in Frage.