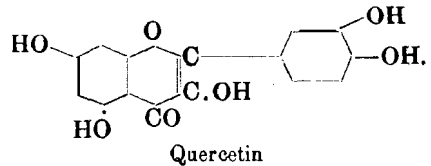
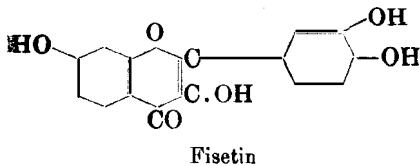
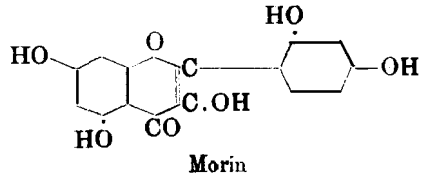
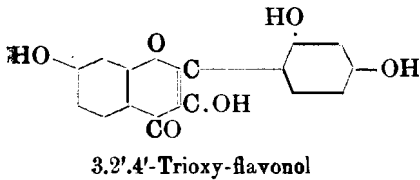


16. St. v. Kostanecki, V. Lampe und S. Triulzi:  
 Ueber die Färbereigenschaften des 3.2'.4'-Trioxy-flavonols.

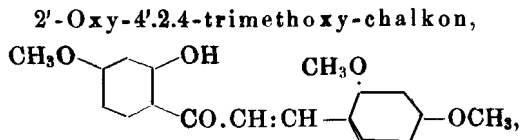
(Eingegangen am 21. December 1905.)

Das 3.2'.4'-Trioxy-flavonol steht in derselben Beziehung zum Morin (1.3.2'.4'-Tetraoxy-flavonol) wie das Fisetin (3.3'.4'-Trioxy-flavonol) zum Quercetin (1.3.3'.4'-Tetraoxy-flavonol).



Da uns die Darstellung des zuerst genannten Farbstoffs, den wir Resomorin nennen wollen, für die Aufklärung des Färbevermögens des Morins wünschenswerth erschien, so haben wir seinen Aufbau nach der allgemeinen Methode von Kostanecki, Lampe und Tambor unternommen. Wider Erwarten gestaltete sich diese Aufgabe zu einer recht mühsamen Arbeit, und es gelang uns nicht, das Resomorin analysenrein zu erhalten wegen seiner Neigung, aus verdünnt-alkoholischer Lösung gelatinös auszufallen. Wir mussten uns bei dieser Verbindung begnügen, ihre Färbereigenschaften festzustellen und sie nur in Form ihrer gut krystallisirten Acetylverbindung zur Analyse zu bringen.

Als Ausgangsmaterial für den Aufbau des Resomorins diente das



welches durch Paarung des 1.3-Dimethoxy-benzaldehyds mit Resacetophenonmonomethyläther (Paeonol) dargestellt wurde.

Zu einer heissen Lösung von 5 g Paeonol und 4 g 1.3-Dimethoxy-benzaldehyd in 50 ccm Alkohol setzt man 10 g heisse, 50-pro-

centige Natronlauge hinzu. Die nach einigem Stehen an einem warmen Orte fest gewordene, intensiv gelb gefärbte Masse, welche aus dem Natriumsalze des 2'-Oxy-4'.2.4-trimethoxy-chalkons besteht, trägt man in verdünnte Salzsäure ein und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag aus Alkohol um. Man erhält so gelbe Nadeln, welche bei 157° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe lösen.

$C_{18}H_{18}O_6$ . Ber. C 68.78, H 5.73.  
Gef. » 68.85, » 5.89.

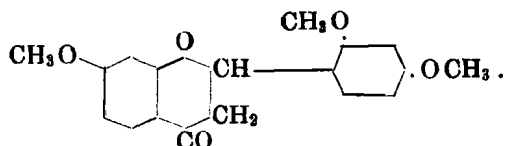
Das 2'-Acet-4'.2.4-trimethoxy-chalkon,

$C_{15}H_8O_2(OCH_3)_3(O.COCH_3)$ ,

krystallisirt aus verdünntem Alkohol in hellgelben Warzen und schmilzt bei 110—112°.

$C_{20}H_{20}O_6$ . Ber. C 67.41, H 5.61.  
Gef. » 67.30, » 5.93.

3.2'.4'-Trimethoxy-flavanon,

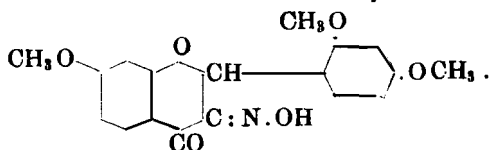


Die Umwandlung des 2'-Oxy-4'.2.4-trimethoxychalkons in das 3.2'.4'-Trimethoxy-flavanon erfolgt schwierig. Die besten, wenn auch wenig befriedigenden Ausbeuten, haben wir beim Arbeiten nach folgender Vorschrift erhalten:

Eine Lösung von 5 g Chalkon in 700 ccm Alkohol wird mit 150 ccm 10-procentiger Salzsäure versetzt und 24 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Beim Erkalten des Kolbeninhaltes scheidet sich zunächst die Hauptmenge des unangegriffenen Chalkons aus, alsdann erhält man ein Gemisch des Chalkons und des gebildeten Flavanons. Man trennt diese beiden Körper durch Auskochen mit viel Wasser und krystallisirt das aus der wässrigen Lösung abgeschiedene Flavanon behufs vollständiger Reinigung aus verdünntem Alkohol um.

Die erhaltenen weissen Nadelchen schmelzen bei 139° und lösen sich in alkoholischer Natronlauge mit gelber, in concentrirter Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe.

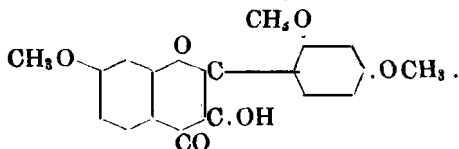
$C_{18}H_{18}O_5$ . Ber. C 68.78, H 5.73.  
Gef. » 68.55, » 5.86.

$\alpha$ -Isonitroso-3.2'.4'-trimethoxy-flavanon,

Das durch Nitrosirung des eben beschriebenen Flavanons in üblicher Weise dargestellte  $\alpha$ -Isonitroso-3.2'.4'-trimethoxy-flavanon krystallisirt aus Alkohol in gelben, kleinen Kryställchen. Es schmilzt unter Zersetzung bei  $172^\circ$  und ist in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe löslich. Kobaltbeize färbt es gelb an.

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_6$ . Ber. N 4.08. Gef. N 4.25.

## 3.2'.4'-Trimethoxy-flavonol,



Die Darstellung dieser Verbindung muss mit derselben Vorsicht wie diejenige des in der voranstehenden Mittheilung beschriebenen 2.2'.4'-Trimethoxy-flavonols geschehen. Das erhaltene Product wird zuerst zwei Mal aus Benzol und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Es stellt schwach gelbe Spiesse vom Schmp.  $205^\circ$  vor und liefert beim Erwärmen mit Natronlauge ein schwer lösliches, gelbes Natriumsalz. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit schwach gelber Farbe und intensiver, bläulich-grüner Fluorescenz aufgenommen. Es färbt Thonerdebeize hellgelb an.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6$ . Ber. C 65.85, H 4.88.

Gef. » 66.26, • 5.15

## Das Acetyl-3.2'.4'-trimethoxy-flavonol,

$\text{C}_{15}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OCH}_3)_3(\text{O.COCH}_3)$ ,

krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kurzen Prismen, welche bei  $189$ — $191^\circ$  schmelzen.

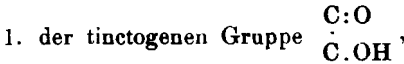
$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_7$ . Ber. C 64.86, H 4.86.

Gef. » 64.74, • 5.05.

Beim Kochen des 3.2'.4'-Trimethoxy-flavonols mit starker Jodwasserstoffsäure bildet sich, wie die Analyse seiner Acetylverbindung zeigt, das Resomorin, indessen ist es schwierig, diesen Farbstoff in krystallisirtem Zustande zu erhalten. Er ist in Alkohol leicht löslich, aus sehr verdünntem Alkohol scheidet er sich gallertartig aus. Beim

Ausfärben verhält er sich ganz ähnlich dem 2.2'.4'-Trioxy-flavonol und dem Morin; auf Thonerdebeize werden schön gelbe, auf Eisenbeize intensiv olivenbraune Färbungen erzielt.

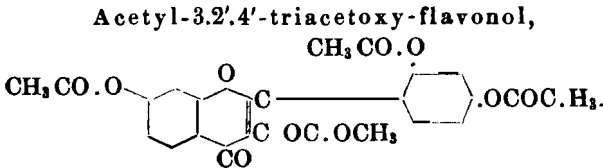
Dieser Befund ist für die Aufklärung des Färbevermögens des Morins insofern von Wichtigkeit, als das Morin der Theorie nach den folgenden zwei Atomgruppierungen:



2. dem in *peri*-Stellung zum Ketonsauerstoff befindlichen Hydroxyl

seine Fähigkeit, auf Beizen zu ziehen, verdanken kann, und man könnte geneigt sein, der letzteren Atomgruppierung eine grössere Bedeutung beizumessen. Die Thatsache aber, dass das Resomorin, als hydroxylärmere Vorstufe des Morins, welche das Hydroxyl in *peri*-Stellung zum Ketonsauerstoff nicht enthält, ähnlich wie das Morin die Beizen anfärbt, zeigt in anschaulicher Weise, dass das Morin seine stark ausgeprägten Färbeeigenschaften nicht dem in Rede stehenden Hydroxyl<sup>1)</sup>, sondern der tinctogenen Gruppe  $\begin{array}{c} \text{C:O} \\ | \\ \text{C.OH} \end{array}$  verdankt.

Diese Gruppe kann nämlich, wie in der voranstehenden Mittheilung dargelegt ist, bei Anwesenheit von freien Hydroxyleen, besonders aber von solchen in den Stellungen 2' und 4', dermassen an Stärke gewinnen, dass sie ein sehr kräftiges Anfärben der Beizen bedingen kann.



Die durch kurzes Kochen des rohen Resomorins mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellte Acetylverbin-

<sup>1)</sup> In guter Uebereinstimmung mit dieser Ansicht stehen unsere früheren Ermittlungen über die Bedeutung eines in *peri*-Stellung zum Ketonsauerstoff befindlichen Hydroxyls für die Beizenfärberei. Ein solches Hydroxyl kann, wie das Färbevermögen des Gentiseins zeigt (Kostanecki, Monatshefte für Chemie 12, 205 [1891]; Katschalowsky und Kostanecki, diese Berichte 37, 2350 [1904]), ein schwaches Anfärben der Beizen verursachen; aber sein Einfluss auf das Färbevermögen des Morins darf schon aus dem Grunde nicht hoch angeschlagen werden, weil diejenigen Oxy-flavone, welche dieses Hydroxyl enthalten (Chrysin, Apigenin, 1.3.2'-Trioxy-flavon, 1.3.3'-Trioxy-flavon), auf gebeizter Baumwolle keine Färbungen erzeugen.

ung lässt sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren. Sie fällt gewöhnlich aus der Lösung zuerst milchig aus, erstarrt aber nach einiger Zeit zu Rosetten, die aus kleinen, dicken Nadeln bestehen. Sie schmilzt bei 129—130°.

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

Gef. » 60.59, » 4.08.

Bern, Universitätslaboratorium.

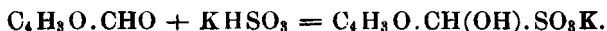
### 17. Adolf Jolles: Ueber eine titrimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung der Pentosen.

[Aus dem chem.-mikroskop. Labor. von Dr. M. und Dr. Ad. Jolles in Wien.]

(Eingegangen am 28. December 1905.)

Anlässlich einer Untersuchung über den Pentosegehalt in Stoffwechselproducten ergab sich das Bedürfniss, die übliche gewichtsanalytische Methode zur Pentosenbestimmung durch eine exacte Titrimethode zu ersetzen. Die Pentosen, bezw. die Pentosen liefernden Substanzen werden zunächst durch Destillation mit Salzsäure in Furfurol übergeführt; da bei der Titration Säuren, bezw. ein Ueberschuss von Salzen schaden, muss gegenüber dem bisherigen Verfahren die Salzsäuremenge wesentlich vermindert werden, und das gebildete Furfurol durch Durchleiten von Wasserdampf übergetrieben werden. So wendet man für 0.2—1 g Pentose 200 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1.06 an, leitet bis zur Beendigung der Furfurolbildung, die mit Bialschem Reagens erkannt wird, Wasserdampf ein und fügt nur noch 100 ccm Salzsäure im Laufe der Destillation hinzu. Im Destillate erforderten 100 ccm ca. 6 ccm 20-proc. Natronlauge zur Neutralisation. Das Destillat enthält also ca. 1.1 pCt. Salzsäure.

Vom Destillat wird ein aliquoter Theil entnommen, neutralisirt und mit einer gemessenen Menge Bisulfit versetzt, mit welchem sich das Furfurol als Aldehyd nach folgender Gleichung condensirt:



Je ein Mol. Furfurol verbraucht also ein Mol. Bisulfit. Nach ca. zweistündigem Stehen titrirt man den Ueberschuss des Bisulfits mit Jodlösung zurück, und da die Umsetzung der Pentosen zu Furfurol quantitativ verläuft, so entspricht ein Mol. Bisulfit auch ein Mol. Pentose oder 2 Mol. Jod. Je 1 ccm Normal-Bisulfit entspricht 75.05 mg Pentose. Bei der Berechnung ist natürlich zu berücksichtigen, dass man die Titration in einem aliquoten Theile des Destillates durchgeführt hat. Ich lasse einige Beleg-Analysen folgen, welche beweisen.