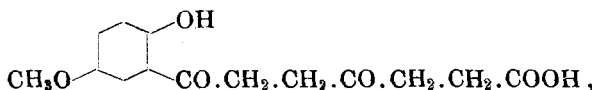


von kalter Natronlauge mit gelber Farbe gelöst werden. Concentrirte Schwefelsäure nimmt sie ebenfalls mit gelbrother Farbe auf.

$C_{14}H_{12}O_4$. Ber. C 68.85, H 4.92.
Gef. » 68.79, » 5.18.

Die

2-Oxy-5-methoxy-phenacyl-Lävulinsäure,



krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln, welche bei 125° schmelzen.

$C_{14}H_{16}O_6$. Ber. C 60.00, H 5.71.
Gef. » 59.85, » 5.80.

Bern, Universitätslaboratorium.

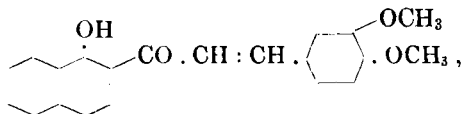
642. P. Bigler und St. v. Kostanecki: Ueber das 3'.4'-Dioxy- α -naphtoflavonol.

(Eingegangen am 2. November 1906.)

Um über den Werth der Oxy-naphtoflavonole für die Beizenfärberei ein Urtheil zu gewinnen, haben wir einen Naphtoflavonol-farbstoff mit zwei orthoständigen Hydroxylgruppen, das 3'.4'-Dioxy- α -naphtoflavonol, synthetisirt und seine Färbeeigenschaften festgestellt.

Als Ausgangsmaterial für diese Synthese diente das

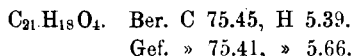
2-Veratral-aceto-1-Naphtol,



welches durch Paarung des Veratrumaldehyds mit 2-Aceto-1-naphtol gewonnen wurde.

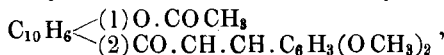
3 g Veratrumaldehyd und 3.4 g Acetonaphtol werden in wenig siedendem Alkohol gelöst und zu der warmen Lösung 8 g 50-procentige Natronlauge zugesetzt. Die roth gefärbte Flüssigkeit wird alsdann auf dem Wasserbade etwa eine Stunde lang erwärmt. Nach beendeter Reaction trägt man den Kolbeninhalt in viel Wasser ein, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit verdünnter Essigsäure aus und krystallisirt ihn aus Alkohol um.

Man erhält so rothe Prismen, welche einen violetten Flächenschimmer besitzen und bei 134.5° schmelzen. Beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure liefern sie eine violettroth gefärbte Lösung.

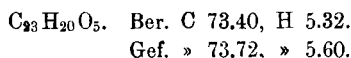


Das

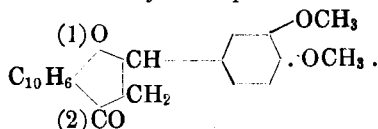
Acetyl-2-Veratral-aceto-1-Naphtol,



krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen, welche bei 139.5° schmelzen.

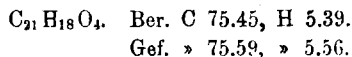


3'.4'-Dimethoxy- α -naphtoflavanon,

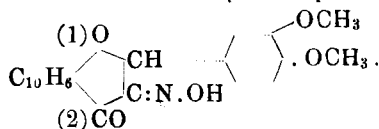


Die Umwandlung des eben beschriebenen Chalkons in das 3'.4'-Dimethoxy- α -naphtoflavanon liess sich auf folgende Weise bewerkstelligen.

Eine Lösung von 3 g Chalkon in wenig siedendem Alkohol wird mit 50 ccm Salzsäure versetzt und 24 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Man verdünnt sie alsdann mit Wasser und lässt erkalten. Das gebildete 3'.4'-Dimethoxy- α -naphtoflavanon krystallisirt aus und wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es bildet weisse Nadeln, welche bei 135° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit Orangefarbe aufgenommen werden.



α -Isonitroso-3'.4'-dimethoxy- α -naphtoflavanon,

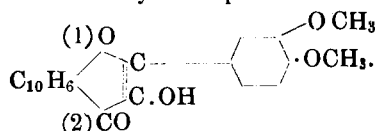


Durch Versetzen einer warmen, alkoholischen Lösung des 3'.4'-Dimethoxy- α -naphtoflavanons mit Amylnitrit (3 g) und Salzsäure (40 g) bildet sich das α -Isonitroso-3'.4'-dimethoxy- α -naphtoflavanon, welches durch Lösen in verdünnter Natronlauge von dem unangegriffenen Flavanon befreit wird. Das mit verdünnter Essigsäure ausgefällte

Product wird aus Benzol, dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es bildet lange, gelbliche Nadeln, welche bei 156° unter Zersetzung schmelzen und sich in verdünnter Natronlauge mit schwach gelber Farbe lösen. Kobaltbeize färbt diese Verbindung orange, dagegen Uran-, Cadmium- und Blei-Beizen gelb an.

$C_{21}H_{17}NO_5$. Ber. N 3.85. Gef. N 3.75.

3'.4'-Dimethoxy- α -naphtoflavonol,



Die Ueberführung des α -Isonitroso-3'.4'-dimethoxy- α -naphtoflavonons in das 3'.4'-Dimethoxy- α -naphtoflavonol geschah durch Kochen seiner essigsäuren Lösung mit 10-procentiger Schwefelsäure. Nach dem Umkrystallisiren aus viel Alkohol erhält man gelbe Nadelchen vom Schmp. 224°, welche von concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz aufgenommen werden.

$C_{21}H_{16}O_5$. Ber. C 72.41, H 4.60.

Gef. » 72.34, » 4.85.

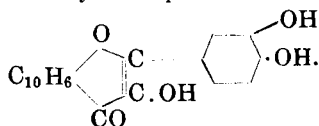
Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge liefert das 3'.4'-Dimethoxy-flavonol ein schwer lösliches, gelbes Natriumsalz. Gebeizte Stoffe färbt es wegen seiner Schwerlöslichkeit schlecht an; es lassen sich aber auf Thonerdebeize hellgelbe Färbungen erzielen.

Das Acetyl-3'.4'-dimethoxy- α -naphtoflavonol, $C_{19}H_{15}O_2(OCH_3)_2(O.COCH_3)$, zeigt in alkoholischer Lösung eine bläuliche Fluorescenz und krystallisiert in weissen Nadeln vom Schmp. 191—192°.

$C_{23}H_{18}O_6$. Ber. C 70.77, H 4.61.

Gef. » 71.00, » 4.74.

3'.4'-Dioxy- α -naphtoflavonol,



Durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure lässt sich das 3'.4'-Dimethoxy- α -naphtoflavonol entmethyliren. Nach dem Eintragen des Reaktionsgemisches in Natriumbisulfidlösung und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man gelbe, glänzende Nadeln, die schon beim Liegen an der Luft ihr Krystallwasser verlieren und matt werden.

$C_{19}H_{12}O_5$. Ber. C 71.25, H 3.75.

Gef. » 71.11, » 4.16.

Das 3'.4'-Dioxy- α -Naphthoflavonol schmilzt bei 286°. Es färbt kräftig gebeizte Streifen an, indessen sind die erhaltenen Färbungen nicht gerade schön; Thonerdebeize wird bräunlichgelb angefärbt. In verdünnter Natronlauge ist dieser Farbstoff mit oranger Farbe leicht löslich, von concentrirter Schwefelsäure wird er mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz aufgenommen.

Das Acetyl-3'.4'-Diacetoxy- α -Naphthoflavonol, $C_{19}H_{13}O_7$ ($OCOCH_3$)₂, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, welche bei 215° schmelzen.

$C_{25}H_{18}O_8$. Ber. C 67.26, H 4.03.

Gef. » 67.00, » 4.30.

Zum Schluss möchten wir noch diejenigen Resultate, welche sich beim Studium der Oxyflavonole als wichtig für die Theorie der beizenfärbenden Farbstoffe ergeben haben, hier als Nachtrag zu den vor kurzem publicirten Mittheilungen¹⁾ in folgenden beiden Sätzen zusammenfassen²⁾.

1. Bei den phenolartigen Farbstoffen können vier Atomgruppierungen als tinctogene Gruppen functioniren:

OH(1)	O (1)
OH(2)	OH(2)
starke tinctogene Gruppe	schwache tinctogene Gruppe.
OH(1)	O (1)
OH (peri)	OH (peri)
ziemlich starke tinctogene Gruppe	sehr schwache tinctogene Gruppe.

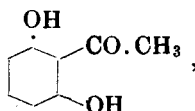
2. Gruppen, die tinctogen schwach wirken, können bei Anwesenheit von freien Hydroxylen bedeutend an Stärke gewinnen.

Bern, Universitätslaboratorium.

643. S. Ludwinowsky und J. Tambor: Synthese des 1-Oxy-3-methyl-flavons.

(Eingegangen am 2. November 1906.)

Von den Monoxyflavonen hat sich bisher das 1-Oxyflavon der Synthese entzogen, weil das zu seinem Aufbau nothwendige Isores-acetophenon,



schwer zugänglich ist. Es erschien uns aber möglich, zu einem

¹⁾ Bonifazi, Kostanecki und Tambor, diese Berichte 39, 86 [1906], Kostanecki, Lampe und Triulzi, diese Berichte 39, 92 [1906].

²⁾ Vergl. Kostanecki, Archives des sciences physiques et naturelles, 1906.