

126. St. v. Kostanecki:
Über zwei Monooxy- α -Naphthoflavonole.

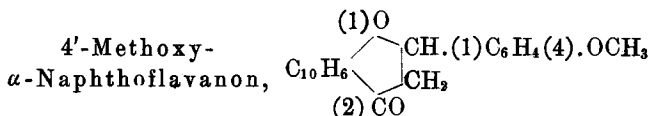
(Eingegangen am 19. Februar 1908.)

Im Anschluß an meine Mitteilung über das 3',4'-Dioxy- α -Naphthoflavonol¹⁾ möchte ich noch zwei hydroxylärmere Vorstufen dieses Farbstoffs — das 4'- und das 3'-Oxy- α -Naphthoflavonol — hier kurz beschreiben.

Über das 4'-Oxy- α -Naphthoflavonol.

(Bearbeitet von Hrn. J. W. Engelsohn.)

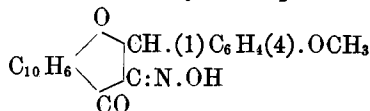
Als Ausgangsmaterial für diese Synthese diente das 2-Anisalaceto-1-Naphthol, welches von Keller und Kostanecki²⁾ durch Paarung des 2-Aceto-1-Naphthols mit Anisaldehyd erhalten wurde. Für seine Umwandlung in das 4'-Methoxy- α -Naphthoflavanon haben wir seine alkoholische Lösung (200 ccm Alkohol auf 3 g Substanz) mit Salzsäure (45 ccm) 24 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die nach dem Erkalten der Flüssigkeit ausgeschiedenen Krystalle bestanden aus unangegriffenem Chalkon und dem gebildeten 4'-Methoxy- α -Naphthoflavanon. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff ließ sich das



rein erhalten. Es krystallisiert in weißen Nadeln, welche bei 148° schmelzen.

$C_{20}H_{16}O_3$. Ber. C 78.94, H 5.26.
 Gef. » 79.16, » 5.60.

Isonitroso-4'-Methoxy- α -Naphthoflavanon,

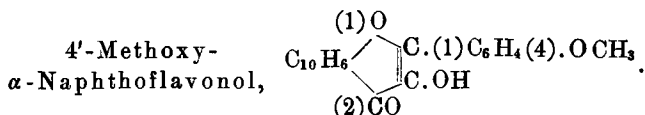


Durch Versetzen einer warmen alkoholischen Lösung des eben beschriebenen Flavanons mit Amylalkohol und Salzsäure erhält man das Isonitroso-4'-Methoxyflavanon, welches durch Lösen in verdünnter Natronlauge und Ausfällen mit Essigsäure von dem unangegriffenen

¹⁾ Diese Berichte **39**, 4034 [1906]. ²⁾ Diese Berichte **32**, 4035 [1899].

Flavanon getrennt wird. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol erhält man gelbe Nadeln, welche bei 169—170° unter Zersetzung schmelzen. Kobaltbeize färbt diese Verbindung orange, Uran-, Cadmium- und Bleibeizen gelb an.

$C_{20}H_{15}NO_4$. Ber. N 4.41. Gef. N 4.50.



Die Überführung des Isonitroso-4'-Methoxy- α -Naphthoflavanons in das 4'-Methoxy- α -Naphthoflavanol geschah durch Kochen seiner Lösung in Eisessig mit 10-prozentiger Schwefelsäure. Das erhaltene Produkt war sehr schwer löslich in Alkohol und bildete gelbe, feine Nadeln, welche bei 249° schmolzen. Es färbte Thonerdebeize hellgelb an, lieferte beim Erwärmen mit Natronlauge ein unlösliches, gelbes Natriumsalz und ergab beim Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure eine intensiv hellgrün fluoreszierende Lösung.

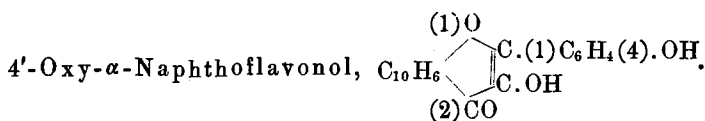
$C_{20}H_{14}O_4$. Ber. C 75.47, H 4.40.
 Gef. » 75.46, » 4.65.

Das

Acetyl-4-Methoxy- α -Naphthoflavanol,
 $C_{19}H_{10}O_2(OCH_3)(O.COCH_3)$,

krystallisiert aus Alkohol in weißen, verfilzten Nadelchen vom Schmp. 196°.

$C_{22}H_{16}O_5$. Ber. C 73.33, H 4.44.
 Gef. » 73.05, » 4.80.



Durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure läßt sich das 4'-Methoxy- α -Naphthoflavanol entmethylieren und liefert das 4'-Oxy- α -Naphthoflavanol, welches beim Kochen mit Alkohol ziemlich schwer in Lösung geht und sich nach dem Einengen der alkoholischen Lösung in hellgelben Täfelchen abscheidet. Es schmilzt bei 293° und färbt Tonerdebeize hellgelb an. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit schwach gelber Farbe und intensiver hellgrüner Fluorescenz auf. Seine Lösung in verdünnter Natronlauge ist gelb gefärbt und fluoresciert grünlich.

$C_{19}H_{12}O_4$. Ber. C 75.00, H 3.95.
 Gef. » 74.71, » 4.30.

Das

Acetyl-4'-Acetoxy- α -Naphthoflavonol,
 $C_{19}H_{10}O_3(O.CO.CH_3)_2$,

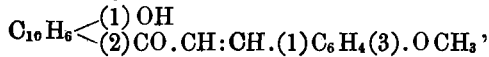
krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen Nadelchen, welche bei 181° schmelzen.

$C_{23}H_{16}O_6$. Ber. C 71.13, H 4.12.
 Gef. » 70.98, » 4.45.

Über das 3'-Oxy-Naphthoflavonol.
 (Bearbeitet von Hrn. M. Wurzelmann.)

In analoger Weise wurde auch das 3'-Oxy-Naphthoflavonol dargestellt. Das durch Paarung des *m*-Methoxy-benzaldehyds mit 2 Aceto-1-Naphthol unter den üblichen Bedingungen erhaltene

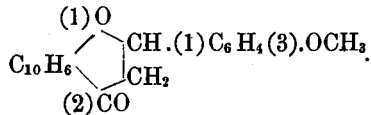
3'-Methoxy-2-Benzalaceto-1-Naphthol,



krystallisiert aus Alkohol in orangeroten Nadeln vom Schmp. 115°. Beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Krystalle dunkel und gehen mit roter Farbe in Lösung.

$C_{20}H_{16}O_3$. Ber. C 78.94, H 5.26.
 Gef. » 78.75, » 5.59.

3'-Methoxy-
 α -Naphthoflavanon,

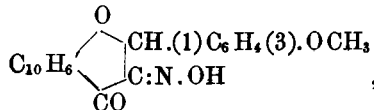


Durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Salzsäure läßt sich das 3'-Methoxy-2-Benzalaceto-1-Naphthol partiell in das 3-Methoxy- α -Naphthoflavanon umwandeln. Die Trennung der letzteren Verbindung von dem unangegriffenen Chalkon geschah durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Ligroin. In reinem Zustande bildet das 3'-Methoxy- α -Naphthoflavanon weiße Nadeln, welche bei 130° schmelzen.

$C_{20}H_{16}O_3$. Ber. C 78.94, H 5.26.
 Gef. » 79.15, » 5.28.

Das

α -Isonitroso-3'-Methoxy- α -Naphthoflavanon,

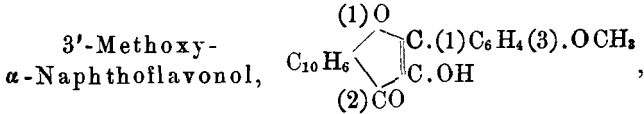


wurde nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol als gelbes, krystallinisches Pulver erhalten, welches bei 151° unter Zer-

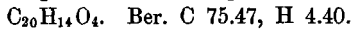
setzung schmolz. In verdünnter Natronlauge war es mit schwach gelber Farbe löslich, Kobaltbeize färbte es orange an.



Das

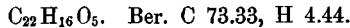


krystallisiert aus Alkohol oder aus wenig Benzol in gelben Nadeln, vom Schmp. 185°. Es liefert ein schwer lösliches, gelbes Natriumsalz, färbt Tonerdebeize hellgelb an und wird von konzentrierter Schwefelsäure mit hellgelber Farbe aufgenommen.

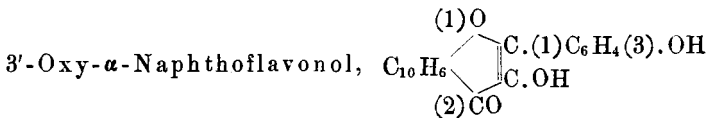


Gef. » 75.44, » 4.81.

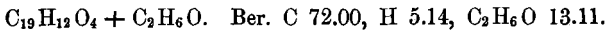
Seine Acetylverbindung bildet weiße Nadeln (aus verdünntem Alkohol), welche bei 165° schmelzen.



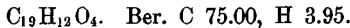
Gef. » 73.16, » 4.77.



Das 3'-Methoxy- α -Naphthoflavonol läßt sich durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure glatt entmethylieren. Der nach dem Eintragen der Reaktionsmasse in Natriumbisulfidlösung erhaltene Niederschlag wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Aus der eingeeengten alkoholischen Lösung krystallisieren glänzende, schwach gelbe, prismatische Nadeln, welche lufttrocken ein Molekül Krystallalkohol enthalten.



Gef. » 71.74, » 5.40, » 12.92.



Gef. » 74.82, » 4.20.

Das 3'-Oxy- α -Naphthoflavonol schmilzt bei 248°, färbt Thonerdebeize hellgelb an und wird von konzentrierter Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe und schwacher grünlicher Fluorescenz aufgenommen. In warmer, verdünnter Natronlauge ist es mit gelber Farbe löslich; beim Erkalten der Lösung krystallisiert das entstandene Natriumsalz in feinen, gelben Nadelchen aus. Eine sehr stark verdünnte alkalische Lösung des 3'-Oxy- α -Naphthoflavonols fluoresciert schwach grünlich.

Bern, Universitätslaboratorium.