

Kochen mit Natronlauge oder alkoholischem Kali immer kleine Mengen Ciuensäure liefert, beim Versuche aber, daraus das Nitril herauszudestilliren, stets das unveränderte Keton quantitativ regenerirt. Aus diesen vorläufigen Versuchen, die jetzt weiter fortgeführt werden sollen, geht also so viel hervor, dass hier ein unbeständiges Nitril in kleiner Ausbeute entsteht.

262. Anna Edelstein und St. v. Kostanecki: Ueber das 4'-Oxy-flavonol.

(Eingegangen am 3. April 1905.)

In ganz analoger Weise wie vor kurzem Gutzeit und Kostanecki¹⁾ das 3'-Oxy-flavonol synthetisirt haben, lässt sich auch das 4'-Oxy-flavonol aus den entsprechenden Componenten aufbauen, nämlich aus *o*-Oxy-acetophenon und *p*-Oxy-benzaldehyd.

Was zunächst die Darstellung des *o*-Oxy-acetophenons anbetrifft, so haben wir dieselbe insofern vereinfacht, als wir die Entmethylierung des *o*-Methoxy-acetophenons nicht wie früher²⁾ durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure im Rohr oder im Autoclaven, sondern durch längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler bewerkstelligt haben. Wenn auch hierbei etwas *o*-Methoxy-acetophenon unangegriffen bleibt, so ist doch diese Methode dem lästigen Arbeiten unter hohem Druck vorzuziehen, um so mehr, als man das unangegriffene Product quantitativ zurückgewinnt und bei der Verarbeitung weiterer Portionen verwerthen kann.

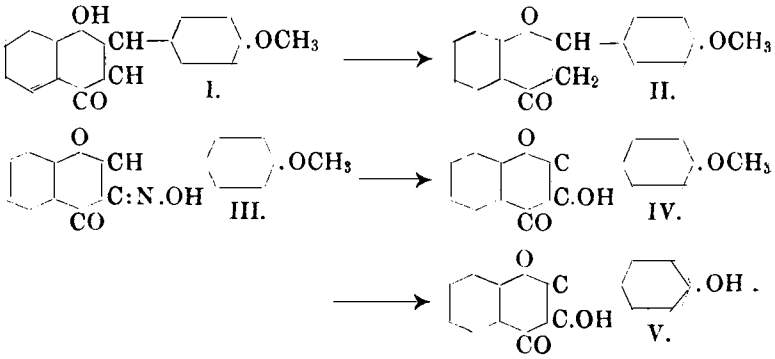
Das *o*-Oxy-acetophenon wurde alsdann mit Anisaldehyd zu dem von Herstein und Kostanecki³⁾ beschriebenen 2'-Oxy-4-methoxy-chalkon (I) gepaart und dieses Chalkon durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure in das 4'-Methoxy-flavanon (II) übergeführt. Durch weitere Einwirkung von Amylnitrit und Salzsäure erhielten wir das α -Isonitroso-4'-methoxy-flavanon (III), welches beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren unter Abspaltung von Hydroxylamin in das 4'-Methoxy-flavonol (IV) überging. Die letztere Verbindung liess sich, wie alle Aether

¹⁾ Diese Berichte 38, 933 [1905].

²⁾ Kostanecki und Szabraniski, diese Berichte 37, 2634 [1904].

³⁾ Diese Berichte 32, 318 [1899].

der Oxy-flavonole, durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure entmethylieren, und es resultirte das 4'-Oxy-flavonol (V):



4'-Methoxy-flavanon (Formel II).

Eine heisse Lösung von 2 g 2'-Oxy-4-methoxy-chalkon in 50 ccm Alkohol wird mit verdünnter Schwefelsäure (2:3) bis zur Trübung versetzt und die durch Zusatz von etwas Alkohol wieder klar gemachte Flüssigkeit 24 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Der nach dem Erkalten abgeschiedene, gelb gefärbte Niederschlag wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol von dem leichter löslichen, unangegriffenen Chalkon befreit.

In reinem Zustande krystallisirt das 4'-Methoxy-flavanon in weissen, langen, dünnen Täfelchen, welche bei 97° schmelzen. Die Lösungsfarbe dieser Substanz in alkoholischer Natronlauge ist hellorange. Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen roth und ergeben eine orangefarbene Lösung.

$C_{16}H_{14}O_3$. Ber. C 75.59, H 5.51.
Gef. » 75.70, » 5.69.

Das in üblicher Weise dargestellte

α -Isonitroso-4'-methoxy-flavanon (Formel III)

wird von verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe aufgenommen und färbt die Kobaltbeize orangegelb an. Es besitzt ein geringes Krystallisationsvermögen. Aus verdünntem Alkohol wurde ein gelbes, krystallinisches Pulver erhalten, welches bei der Analyse die erwarteten Zahlen ergab:

$C_{16}H_{13}NO_4$. Ber. N 4.94. Gef. N 4.96.

Für die Gewinnung des 4'-Methoxy-flavonols ist es nicht nöthig, das Isonitroso-flavanon zu reinigen. Man befreit es nur durch Lösen in verdünnter Natronlauge von dem beim Nitrosiren unangegriffen gebliebenen 4'-Methoxy-flavanon, löst das mit Essigsäure ausgefällte,

rohe Isonitrosoprodukt in Eisessig auf, setzt 10-procentige Schwefelsäure hinzu und kocht. Das gebildete

4'-Methoxy-flavonol (Formel IV)

scheidet sich während des Kochens in schönen Nadeln aus, welche in Alkohol schwer löslich sind. Nach dem Umkrystallisiren aus viel Alkohol erhält man prachtvolle, lange, blassgelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 225°.

$C_{16}H_{12}O_4$. Ber. C 71.64, H 4.47.

Gef. » 71.54, » 4.74.

Wie alle Flavonole, färbt auch das 4'-Methoxy-flavonol die Thonerdebeize hellgelb an. Beim Erwärmen mit Natronlauge bildet es ein intensiv gelbes, schwer lösliches Natriumsalz. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich zuerst mit gelber Farbe und starker, grüner Fluorescenz auf; nach einigem Stehen erscheint die Lösung fast farblos und fluorescirt intensiv blau.

Das Acetyl-4'-methoxy-flavonol, $C_{15}H_8O_2(OCH_3)(O.COCH_3)$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln, welche bei 138—139° schmelzen.

$C_{18}H_{14}O_5$. Ber. C 69.67, H 4.51.

Gef. » 69.66, » 4.64.

4'-Oxy-flavonol (Formel V).

Trägt man fein pulverisirtes 4'-Methoxy-flavonol in warme Jodwasserstoffsäure (1.96) ein, so geht es allmählich in Lösung, und nach einigem Kochen scheidet sich das gebildete 4'-Oxy-flavonol als krystallisirtes Pulver ab. Das Reactionsgemisch wird alsdann in Natriumbisulfidlösung eingetragen und der abfiltrirte Niederschlag aus ziemlich viel Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so schöne, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 276°.

$C_{15}H_{10}O_4$. Ber. C 70.86, H 3.93.

Gef. » 70.68, » 4.04.

Das 4'-Oxy-flavonol ist in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe leicht löslich, die sehr verdünnte Lösung zeigt eine hellgrüne Fluorescenz. Es färbt die Thonerdebeize schön gelb an. Beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure erhält man eine sehr schwach gelbliche Lösung, die nach einigem Stehen schön hellblau fluorescirt.

Das Acetyl-4'-acetoxy-flavonol, $C_{15}H_8O_2(O.COCH_3)_2$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Spiessen, welche bei 158° schmelzen.

$C_{19}H_{14}O_6$. Ber. C 67.45, H 4.14.

Gef. » 67.43, » 4.26.

Bern, Universitätslaboratorium.