bisher äusserst schwer zugänglicher, für weitere Synthesen verwendbarer Körper. Ueber die betreffenden Versuche, durch welche ein neues und ausgedehntes Arbeitsfeld erschlossen worden ist, soll demnächst in einer Reihe zusammenhängender Mittheilungen berichtet werden.

424. St. v. Kostanecki und W. Szabrański: Synthese des Flavonols.

(Eingegangen am 11. Juli 1904.)

Im Anschluss an unsere vor kurzem erschienene Mittheilung¹⁾ über die Synthese des Flavanons (I) berichten wir heute über seine Ueberführung in das Flavonol (III), welche Verbindung als Muttersubstanz mehrerer gelber Pflanzenfarbstoffe, wie des Galangins, des Kämpferols, des Fisetins, des Quercetins u. A. von theoretischem Interesse ist.

Der von uns bei der Darstellung des Flavanons befolgte Weg ist derselbe, wie ihn Kostanecki und Lampe²⁾ für die Synthese des 2-Oxy-flavonols gewählt haben. Das Flavanon wurde nitrosirt; das entstandene Isonitrosoflavanon (II) ergab beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren unter Abspaltung von Hydroxylamin das so lange gesuchte³⁾ Flavonol:

Isonitroso-flavanon (Formel II).

Zu einer kochend heissen Lösung von 2 g Flavanon in etwa 150 ccm Alkohol setzt man 2.5 g Amylnitrit und 10 g Salzsäure (1.19) abwechselnd in kleinen Mengen hinzu. Auf Zusatz von Wasser zu der erkalteten Lösung erhält man einen hellgelb gefärbten Niederschlag, der mit verdünnter Natronlauge ausgezogen wird. Hierbei geht das Isonitrosoflavanon in Lösung, während auf dem Filter das unangegriffene Flavanon zurückbleibt. Man säuert nun die alkalische Lösung mit Essigsäure an, filtrirt den ausgeschiedenen Niederschlag ab und löst ihn in ziemlich viel Benzol. Beim Erkalten der Benzol-

¹⁾ Diese Berichte 37, 2634 [1904].   ²⁾ Diese Berichte 37, 773 [1904].

³⁾ Kostanecki und Tambor, diese Berichte 35, 1679 [1902].

lösung fällt das Isonitroso-flavanon als krystallinisches Pulver aus, welches bei 158—159° unter Zersetzung schmilzt.

$C_{15}H_{11}O_3N$. Ber. N 5.52. Gef. N 5.52.

Das Isonitroso-flavanon ist in verdünnter Natronlauge mit schwach gelber Farbe löslich. Es färbt die Scheurer'schen Streifen schwächer an als diejenigen Isonitroso-flavanone, welche einen Hydrochinonkern enthalten, stärker hingegen als die Isonitroso-flavanone mit einem Resorcin-, Phloroglucin- oder Pyrogallol-Kerne. Die Kobaltbeize wird orange angefärbt, auf Uran-, Zink-, Cadmium-, Blei-, Wismuth-, Zirkonium- und Thor-Beizen entstehen gelbe Färbungen.

Der Uebergang des Isonitroso-flavanons in das Flavonol erfolgt mit derselben Eleganz wie in allen analogen bisher studirten Fällen. Man löst das Isonitroso-flavanon in Eisessig auf und setzt zu der kochenden Lösung solange heisse 10-procentige Schwefelsäure in kleinen Portionen hinzu, bis die Flüssigkeit trübe zu werden beginnt. Während des weiteren Kochens scheidet sich das Flavonol in feinen, fast farblosen Nadeln aus, die abfiltrirt und auf Thonteller getrocknet werden. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man hellgelbe, gut ausgebildete Nadeln, die bei 169—170° schmelzen.

$C_{15}H_{10}O_3$. Ber. C 75.63, H 4.20.

Gef. » 75.45, » 4.54.

Das Flavonol ist in kalter Natronlauge nur spurenweise löslich, beim Erwärmen geht es mit gelber Farbe in Lösung, indem ein schwer lösliches Natriumsalz entsteht, welches sich beim Erkalten in gelben Nadelchen ausscheidet. Mit Thonerde gebeizte Baumwolle färbt es hellgelb an. Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen sehr schwach gelblich und liefern eine farblose Lösung, welche eine intensive violette Fluorescenz besitzt.

Das Acetyl-flavonol, $C_{15}H_9O_2(O.CO.CH_3)$, wurde durch kurzes Kochen des Flavonols mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellt. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prachtvollen, glänzenden, zolllangen Nadeln, welche bei 110—111° schmelzen.

$C_{17}H_{13}O_4$. Ber. C 72.85, H 4.28.

Gef. » 72.78, » 4.64.

Bern, Universitätslaboratorium.