

toček (Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen 27, 708) sollen, entgegen bisherigen Erfahrungen, zwar nicht die Aldosen, wohl aber deren Phenylhydrazone mit secundären aromatischen Hydrazinen Osazone ergeben(?).«

Die citirte Stelle lautet wie folgt: »Schliesslich wurde die Einwirkung secundärer, aromatischer Hydrazine auf aldehydische Zuckerarten, resp. deren stickstoffhaltige Abkömmlinge studirt und dabei die überraschende Thatsache gefunden, dass, obwohl die Aldosen selbst nicht reagiren, dies sofort geschieht, sobald vorher eine Phenylhydrazingruppe in das Molekül eingeführt wurde. Aus Zucker-Phenylhydrazonen erhält man durch Einwirkung von secundären Hydrazinen, besonders Methylphenylhydrazin, leicht gemischte, primär-secundäre Osazone. Selbstverständlich bilden sich bei Anwendung von primären Hydrazinen gemischte, diprimäre Osazone.«

Votoček scheint demnach die von ihm dargestellten gemischten Osazone bisher nicht näher beschrieben zu haben; dessen Beobachtungen verdienen jedoch, wie aus den im Vorstehenden mitgetheilten Ergebnissen meiner Untersuchungen hervorgeht, das von Lippmann beigesetzte Fragezeichen nicht.

Unentschieden ist vorläufig noch die Frage, ob bei Einwirkung von secundären Hydrazinen auf primäre Hydrazone eines Zuckers dasselbe gemischte Osazon entsteht, wie durch Einwirkung eines primären Hydrazins auf das secundäre Hydrazone desselben Zuckers.

Im Anschluss an diese Zeilen will ich noch bemerken, dass es mir gelungen ist, festzustellen, dass Glucose auch mit Methylphenylhydrazin unter Osazonbildung reagirt, worüber ich demnächst Näheres mittheilen will.

### 390. S. Fainberg und St. v. Kostanecki: Eine zweite Synthese des Luteolins.

(Eingegangen am 24. Juni 1904.)

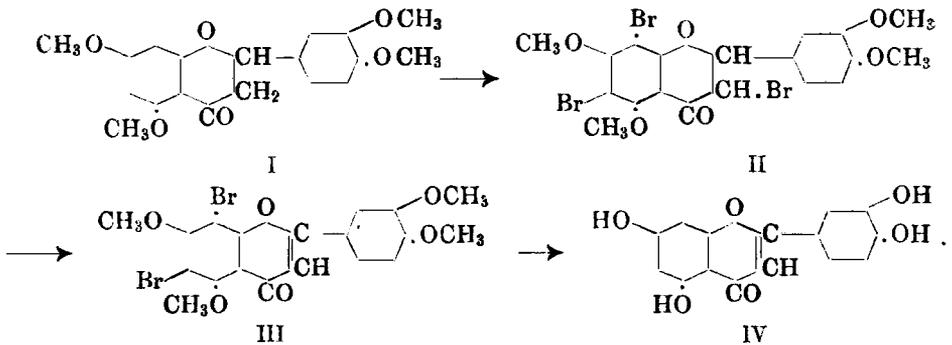
Vor kurzem haben Kostanecki, Lampe und Tambor<sup>1)</sup> über die Ueberführung des 1.3.3'.4'-Tetramethoxy-flavanons (1) in das Quercetin (1.3.3'.4'-Tetraoxy-flavonol) berichtet. In der heutigen Mittheilung soll gezeigt werden, dass man von demselben Flavanon ausgehend, auch zum Luteolin (1.3.3'.4'-Tetraoxy-flavon) gelangen kann.

Der hierbei von uns befolgte Weg ist im Princip derselbe, wie ihn Kostanecki, Levi und Tambor<sup>2)</sup> bei der Ueberführung des 2-Aethoxy-flavanons in das 2-Oxy-flavon eingeschlagen haben, nur

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 1402 [1904].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 326 [1899].

gelang es beim Bromiren des in Rede stehenden Flavanons nicht, ein Bromatom in die  $\alpha$ -Stellung einzuführen, ohne zuerst die Wasserstoffatome des Phloroglucinrestes durch Brom zu ersetzen. Man muss hier auf 1 Mol. des 1.3.3'.4'-Tetra-methoxy-flavanons 3 Mol. Brom einwirken lassen, dann bildet sich das 2.4- $\alpha$ -Tribrom-1.3.3'.4'-Tetramethoxy-flavanon (II), welches, wie alle  $\alpha$ -Brom-flavanone, beim Behandeln mit alkoholischem Kali ein Molekül Bromwasserstoffsäure abspaltet und in das 2.4-Dibrom-1.3.3'.4'-Tetramethoxy-flavon (III) übergeht.

Der Umstand aber, dass man statt des Luteolintetramethyläthers sein Dibromsubstitutionsproduct erhält, ist für die Gewinnung des Luteolins ohne Nachtheil. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure werden nämlich die beiden Bromatome leicht eliminiert, und es entsteht, nach vollständiger Entmethylierung, das Luteolin (IV).



#### 2.4- $\alpha$ -Tribrom-1.3.3'.4'-tetramethoxy-flavanon (Formel II).

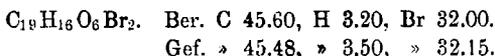
Da das 1.3.3'.4'-Tetramethoxy-flavanon in kaltem Schwefelkohlenstoff fast unlöslich ist, so wurde die Bromirung in Chloroformlösung vorgenommen. Die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückgebliebene, gelblich gefärbte Krystallmasse wird mit heissem Alkohol ausgezogen, wodurch die gelblichen Verunreinigungen in Lösung gehen, während das schwer lösliche 2.4- $\alpha$ -Tribrom-1.3.3'.4'-Tetramethoxy-flavanon als weisses Krystallpulver zurückbleibt. Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol-Alkohol erhält man weisse Nadeln, die bei 200° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{19}H_{17}O_6Br_3$ . Ber. C 39.24, H 2.92, Br 41.30.  
Gef. » 39.29, » 3.04, » 41.13.

#### 2.4-Dibrom-1.3.3'.4'-tetramethoxy-flavon (Formel III).

Löst man das eben beschriebene Tribrom-flavanon in Benzol auf und setzt zu der eingeeengten Lösung heissen Alkohol und starke Kalilauge hinzu, so färbt sich die Lösung vorübergehend röthlich gelb

und alsbald beginnt die Ausscheidung von weissen Nadeln, welche sowohl in Alkohol als auch in Benzol fast unlöslich sind. Zur Analyse wurden sie aus Eisessig-Alkohol umkrystallisirt. Ihr Schmelzpunkt lag bei 261—262°.



#### Luteolin (1.3.3'.4'-Tetraoxy-flavon) (Formel IV).

Um aus dem 2.4-Dibrom-1.3.3'.4'-Tetraoxy-flavon das Luteolin zu erhalten, muss man die fein pulverisirte Substanz 4—5 Stunden mit starker Jodwasserstoffsäure kochen. Der nach dem Eingiessen in Natriumbisulfidlösung erhaltene Niederschlag wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, dann scharf getrocknet und durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat acetylirt. Das entstandene Acetylproduct war bromfrei, schwer löslich in Alkohol und krystallisirte in weissen Nadeln, welche so wie das Tetraacetyl-luteolin bei 222—224° schmolzen. Es wurde durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure verseift und der beim Eintragen in Natriumbisulfidlösung entstandene Niederschlag aus sehr verdünntem Alkohol, unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, umkrystallisirt. Es resultirten schöne, garbenartig gruppirte Nadeln, die genau so wie das früher von Kostanecki, Różycki und Tambor<sup>1)</sup> synthetisch dargestellte Luteolin bei 228—229.5° schmolzen. Ein Gemisch der beiden Präparate schmolz gleichfalls bei 228—229.5°.

Analyse der lufttrockenen Substanz:



Bern, Universitätslaboratorium.

#### 391. S. S. Cohen und St. v. Kostanecki: Ueber das 3.4.2'-Trioxyflavonol.

(Eingegangen am 24. Juni 1904.)

Bei der Paarung des Gallacetophenondimethyläthers mit Salicylaldehydmethyläther entsteht je nach den gewählten Bedingungen das 2'-Oxy-3'.4'.2-trimethoxy-chalkon (I) oder ein Gemenge

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 3410 [1900].