

**Zeitschrift:** Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali

**Herausgeber:** Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

**Band:** 94 (1911)

**Nachruf:** Kostanecki, Stanislas de

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 01.05.2026

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

**Le Prof. Dr. St. de Kostanecki.**

1860—1910.

La vie et les travaux de Stanislas de Kostanecki.  
Conférence faite devant la Société suisse de chimie à sa réunion  
de Soleure, le 1<sup>er</sup> août 1911.

Par *E. Noetting*.

*Mes chers Collègues,*

La Société suisse de chimie a bien voulu me demander de lui donner un aperçu sur la vie et les travaux de son président, Stanislas de Kostanecki, qu'une mort impitoyable vient de lui enlever si inopinément. Je me suis chargé volontiers de cette tâche qui me faisait revivre le dernier quart de siècle, pendant lequel j'avais suivi assidûment les travaux de notre illustre collègue et ami. Dans le court espace d'une conférence, il n'est évidemment pas possible d'étudier à fond une œuvre aussi considérable que celle qu'a laissée le défunt. J'espère toutefois, en me bornant aux grandes lignes, vous donner une idée générale de ce que cet homme remarquable a fait pour le progrès de la science.

Stanislas de Kostanecki naquit le 16 avril 1860 à Myszakow, Pologne russe. Il fit ses études secondaires au Realgymnasium de Posen (enseignement moderne avec latin). En 1880 il entra comme étudiant en sciences naturelles à l'Université de Berlin et se voua tout particulièrement à la chimie pour laquelle il avait dès le collège montré un goût marqué. Il suivit les cours de A. W. Hofmann, Rammelsberg, Finkener, Liebermann et devint en 1884 l'assistant de ce dernier. En 1886, sur la recommandation de



STANISLAS DE KOSTANECKI

1860 — 1910

mon beau-frère Witt, qui avait remarqué au laboratoire de Berlin les brillantes qualités de Kostanecki, je l'engageai pour l'Ecole de Chimie de Mulhouse, comme chef des travaux de chimie organique. Pendant trois ans et demi il remplit ces fonctions avec autant d'intelligence que de zèle et se fit hautement apprécier par les professeurs et les élèves de notre établissement, aussi bien que par les chimistes industriels de Mulhouse avec lesquels il eut des relations suivies. Quant à moi, vu son caractère loyal et agréable, son amour passionné pour la science et une communauté de goûts et d'idées sur beaucoup de points, je ne tardai pas à me lier avec lui d'une amitié qui ne fut jamais troublée par le moindre nuage et qui restera parmi les plus chers souvenirs de ma vie. Après le départ de Kostanecki de Mulhouse, il ne se passa pas d'année, sans que nous nous soyons rencontrés à plusieurs reprises, et toujours j'ai été le confident de ses idées et de ses projets. Il savait combien je m'intéressais à ses travaux et voyait que ses succès me rendaient aussi heureux que lui-même. Fallait-il, hélas, que ces liens fussent rompus si tôt et que le plus jeune des deux partît le premier!

Déjà à Berlin, à côté des recherches faites en commun avec son maître Liebermann, Kostanecki avait commencé, soit seul, soit en collaboration avec ses amis Bistrzycki et Niementowski, une série de travaux originaux. A Mulhouse il put donner un libre essor à son initiative personnelle et publier une série de mémoires remarquables sur les dérivés nitrosés et disazoïques de la résorcine, sur le styrogallol, sur la synthèse de l'acide euxanthique et en particulier sur la théorie des colorants à mordants.

En 1890, suivant le conseil de Nencki, qui avait su apprécier la haute valeur de son jeune compatriote, l'Université de Berne offrit à Kostanecki la chaire de chimie organique, bien qu'il n'eut pas été précédemment Privat-docent. Il y commença son enseignement dans un laboratoire des plus rudimentaires, une vieille caserne transformée, où il n'y avait place que pour peu d'élèves. Cela ne

l'empêcha pas d'y produire divers travaux intéressants. En 1893 fut inauguré un nouvel Institut de Chimie, tout à fait à la hauteur des besoins modernes. Kostanecki en dirigea la partie organique et fut bientôt entouré d'un nombre toujours croissant d'élèves, auxquels il sut communiquer son ardeur scientifique et qu'il associa à ses recherches. Près de deux cents travaux y furent achevés par lui et ses collaborateurs, dont quelques-uns, comme Tambor et Lampe, sont devenus des maîtres à leur tour.

En 1910 il fut appelé à l'Université de Cracovie et il aurait probablement saisi l'occasion de rentrer dans sa patrie polonaise, à laquelle il était passionnément attaché, s'il n'avait pas été fauché par la mort.

Jusqu'en 1909 il avait en général joui d'une bonne santé. Vers l'automne de cette année il commença à souffrir d'une maladie des intestins qui le contraignit de suspendre ses cours à Noël et de garder le lit pendant de longues semaines. En été 1910, il put, quoique très-faible encore, reprendre son enseignement; en automne il se décida à se soumettre à Würzbourg à une opération chirurgicale, qui malheureusement ne put le sauver. Il mourut le 15 novembre. Son corps fut inhumé en Pologne dans la tombe familiale.

La carrière scientifique de Kostanecki fut, comme nous venons de le voir, courte mais brillante. Son succès est dû, en dehors de ses capacités hors ligne, à son travail acharné et à une persévérance, que rien ne pouvait rebuter. En outre il avait le talent d'intéresser à ses travaux ses élèves et ses collaborateurs et de leur communiquer une parcelle de son enthousiasme. Il ne se maria point, craignant sans doute, que la famille ne lui prit une partie de son temps qu'il entendait consacrer entièrement à la science. Non seulement il ne recherchait point les honneurs, mais il les évitait plutôt. Il y a quelques années, ses collègues voulaient l'appeler au Rectorat de l'Université, poste honorifique ambitionné généralement par les professeurs. Il refusa. „Tout ce travail officiel aurait trop retardé la synthèse de la morine“, me dit-il.

Néanmoins les distinctions ne lui manquèrent point. L'Académie de Cracovie l'appela très-jeune dans son sein. La Société industrielle de Mulhouse lui décerna une médaille d'honneur, la plus haute récompense dont elle dispose, pour ses synthèses de colorants naturels. La Société chimique de Paris l'invita en 1903 à faire une conférence sur les „Synthèses dans les groupes de la Flavone et de la Chromone“ et lui offrit la médaille Lavoisier. En 1905, lors du Cinquantenaire de cette société, il fut nommé Chevalier de la Légion d'honneur par le Gouvernement de la République française. En 1907 la Société chimique allemande l'appela à siéger dans son Comité de direction; enfin pour 1910 il avait été nommé président de la Société suisse de chimie, mais la maladie l'empêcha malheureusement de se trouver à notre tête aux réunions de Bienne et de Bâle.

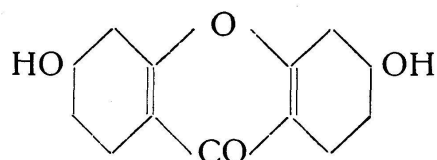
Les travaux de Kostanecki se meuvent entièrement dans le domaine de la chimie organique et sont même spécialisés dans la série aromatique. Les premières recherches sur certains dérivés azoïques et sur les oxyanthraquinones furent effectués sous l'inspiration de Liebermann à Berlin. Dès ce moment Kostanecki montra déjà un intérêt particulier pour les matières colorantes naturelles, dans l'étude desquelles il dut remporter plus tard de si beaux triomphes et qui l'ont surtout fait connaître. Ce serait cependant une erreur de ne voir en lui qu'un spécialiste occupé à éclaircir la constitution et à réaliser la synthèse d'un groupe déterminé de corps. Son ambition allait plus loin; ce qu'il cherchait surtout, c'était d'établir des relations entre la constitution chimique, la couleur et les propriétés tinctoriales des corps. C'est là l'idée maîtresse qu'on peut suivre à travers tous ses travaux.

Nous allons donner dans ce qui suit un aperçu succinct sur toutes ses recherches; nous les traiterons, non par ordre chronologique, mais d'après leurs relations entre elles, en un certain nombre de chapîtres. Dans beaucoup de ces travaux Kostanecki eut des collaborateurs dont les noms sont cités dans la Notice bibliographique annexée à cette conférence.

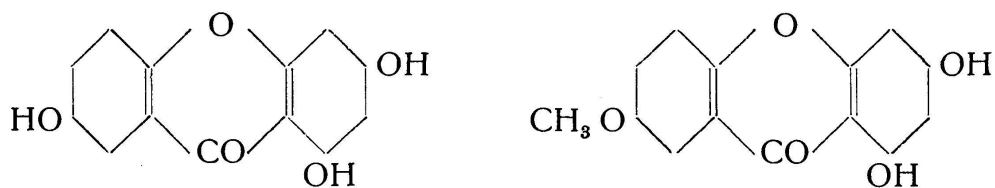
### Xanthones.

*Berichte*: 18, 1983, 3202; 19, 2018; 24, 1894, 3930; 25, 1640, 1648, 1654; 26, 71; 27, 1989, 1994; 28, 2310; 29, 221. *Monatshefte für Chemie*: 12, 205, 318; 15, 1; 16, 919.

H. W. Perkin, le père, avait obtenu la xanthone en distillant l'acide salicylique avec l'anhydride acétique. En appliquant cette réaction à l'acide  $\beta$ -résorcylique Kostanecki obtint l'isoeuxanthone.

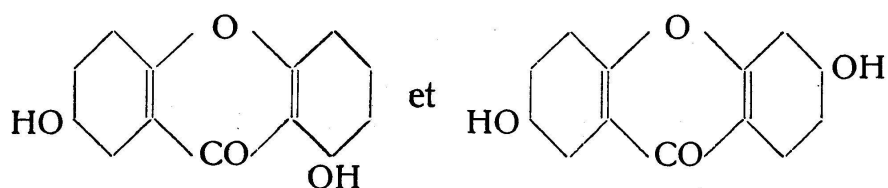


En remplaçant une molécule de cet acide par une molécule de résorcine, le résultat est le même, et, en général les xanthones peuvent se préparer par distillation d'une molécule d'acide salicylique (ou d'un acide oxy-salicylique) avec une molécule d'un phénol mono ou polyhydroxylique en présence d'anhydride acétique. Cette méthode générale appliquée à l'acide hydroquinone-carboxylique et la phloroglucine a donné la gentiséine, et celle-ci par méthylation la gentisine.



C'était la première synthèse d'une matière colorante jaune naturelle.

L'étude des oxyxanthonnes isomères montra que toutes celles qui ont un hydroxyle voisin du carbonyle, CO, forment des sels de sodium jaunes, peu solubles et que cet hydroxyle en ortho n'est pas méthylé en opérant dans les conditions habituelles. Cette constatation permet de décider parmi les deux formules possibles de l'euxanthone

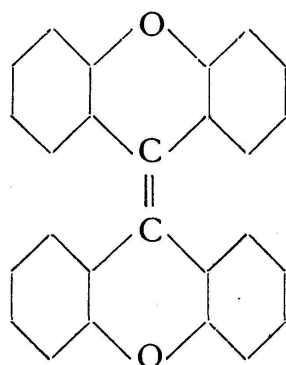


en faveur de la première.

Une synthèse physiologique de l'acide euxanthique fut effectuée en faisant ingérer l'euxanthone à des lapins; elle se combine dans leur organisme à l'acide glycuronique et est éliminée dans l'urine sous forme d'acide euxanthique.

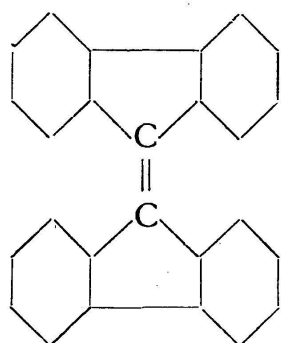
### Di-Xanthylène.

En réduisant la xanthone par le zinc et l'acide chlorhydrique en solution acétique, l'auteur obtint le Di-Xanthylène



qui est coloré en jaune clair.

Le Bis-phénylène -éthène



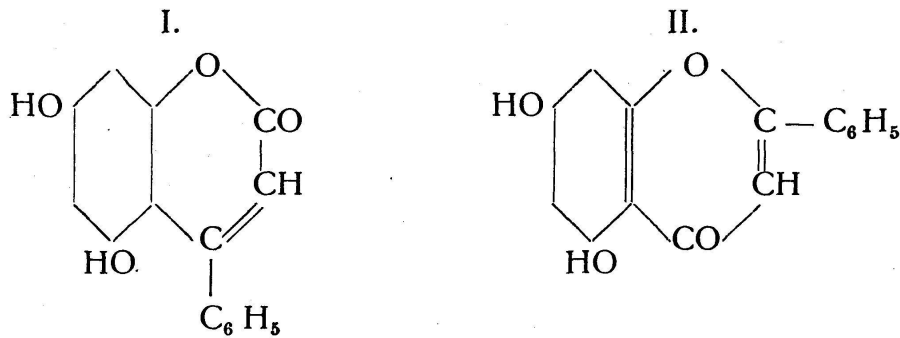
par contre est rouge. La coloration est donc sensiblement diminuée quand, dans la molécule, les deux noyaux benzoliques sont réunis par un atome d'oxygène au lieu de l'être directement.

**Flavones — Flavonols.**

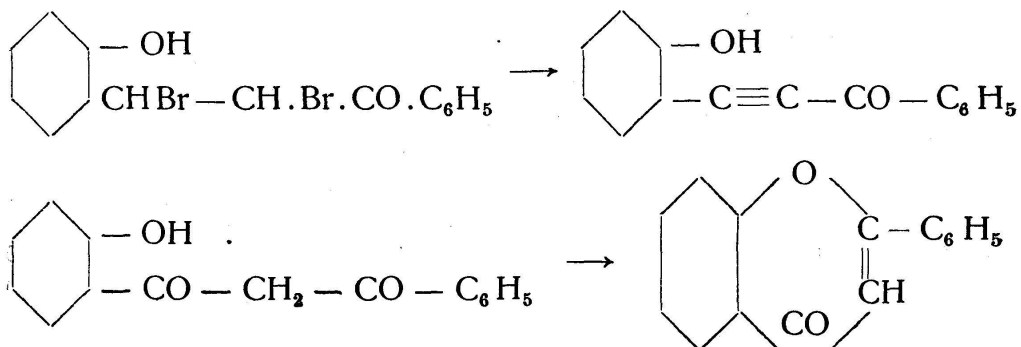
*Berichte:* **26**, 2901, 2906; **28**, 2302; **31**, 696, 705, 710, 1757, 2951; **32**, 321, 326, 1030, 1034, 1037, 1926, 2260, 2448; **33**, 322, 326, 330, 1449, 1478, 1483, 1988, 2509, 2515, 3410; **34**, 109, 1454, 1690, 3719, 3721; **35**, 1679, 2544, 2885; **36**, 4235; **37**, 773, 779, 781, 784, 792, 957, 1180, 1402, 2096, 2346, 2625, 2627, 2631, 2634, 2803, 2806, 2819, 3167, 4155, 4159, 4161; **38**, 931, 933, 935, 1507, 2177, 2748, 3587; **39**, 86, 92, 625, 4034; **40**, 3669; **41**, 783.

L'étude de ce groupe extrêmement intéressant, dont font partie la plupart des colorants jaunes naturels, a été inauguré par les travaux sur la constitution de la Chryisine. Ce corps avait été découvert en 1873 par Jules Piccard et soumis par ce savant à un examen approfondi. Piccard a montré qu'elle possède la formule  $C_{15}H_{10}O_4$ ; qu'elle se décompose par les alcalis à chaud, en fournissant une molécule de phloroglucine, une molécule d'acide benzoïque, une molécule d'acide acétique ainsi qu'une petite quantité d'acétophénone; qu'elle fournit un dérivé monométhylé et en général des éthers monoalcoylés. Le dérivé méthylé est identique avec la tectochryisine contenue à côté de la chryisine dans les bourgeons de peuplier. Comme la tectochryisine est insoluble dans les alcalis, Piccard croyait qu'elle ne contenait pas d'hydroxyle libre et attribua par suite à la chryisine la formule  $C_{15}H_9O_3(OH)$ . Kostanecki, en se basant sur les observations faites avec les dérivés ortho-hydroxyliques de la xanthone, pensa que la tectochryisine pouvait tout de même contenir un hydroxyle et il démontra l'exactitude de cette hypothèse en préparant un dérivé acétylé et un sel de sodium très peu soluble, qui se forma par addition de soude à la solution alcoolique. Du moment qu'il en était ainsi, la chryisine devait contenir deux hydroxyles, ce qui fut confirmé par la préparation d'un dérivé diacétylique. La chryisine donnant par scission à côté de phloroglucine, d'une part de l'acide benzoïque et de l'acide acétique, d'autre part de l'acétophénone et de l'acide carbonique, doit contenir une chaîne de carbone telle qu'elle existe dans l'acide benzoylacétique  $C_6H_5COCH_2$

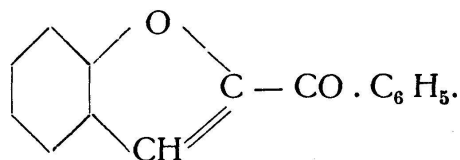
COOH. Elle doit donc se composer des éléments de cet acide et de la phloroglucine moins deux molécules d'eau. La combinaison peut donner lieu aux deux schémas suivants



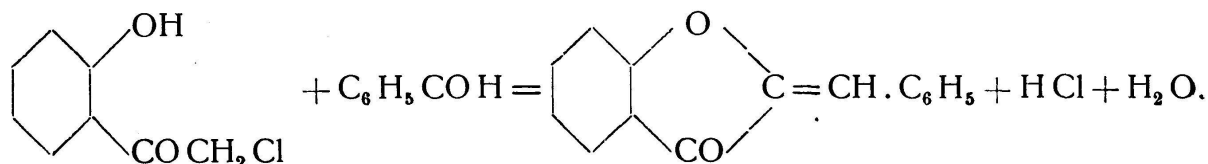
L'impossibilité de la première formule fut démontrée en réalisant la synthèse de ce corps par condensation de la phloroglucine avec l'éther benzoylacétique en présence de chlorure de zinc. Le corps ainsi obtenu la *m*-dioxy- $\beta$ -phénylcoumarine diffère complètement de la chryisine. Il ne reste donc pour la chryisine que le schéma II, celui d'une *m*-dioxy-phéno- $\gamma$ -pyrone phénylée. Pour la substance-mère, le dérivé non hydroxylé, Kostanecki propose le nom de *flavone* et pour le dérivé hydroxylique dans la chaîne pyronique celui de *flavonol*, Kostanecki supposa dès lors que le noyau de la flavone et du flavonol devait se trouver dans un grand nombre de colorants jaunes naturels. Les synthèses qu'il effectua dans la suite montrèrent l'exactitude de cette manière de voir. En premier lieu il s'efforça de réaliser la synthèse de la flavone même. En bromant la chalcone orthohydroxylée dans le noyau aldéhydique et traitant ensuite par la potasse, ce corps aurait pu se former,



mais en réalité la réaction ne s'effectue pas dans ce sens; il se forme de la benzoyl-coumarone, décomposable par les alcalis en acide benzoïque et coumarone.

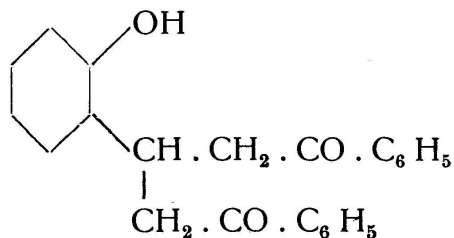


En condensant l'ortho-oxyacétophénone chlorée avec la benzaldehyde, Friedländer crut réaliser la synthèse de la flavone, mais Kostanecki démontra que dans ce cas il se forme, non ce dérivé, mais la benzal-coumaranone

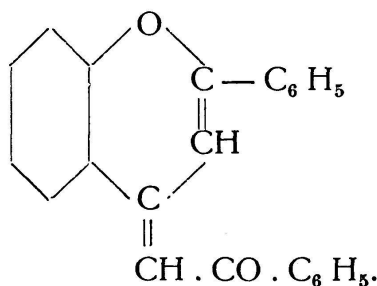


une ox-indogénide.

En chauffant la dicétone

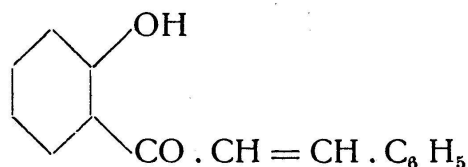


avec l'acide chlorhydrique, il se forme du phénacylidène-flavène

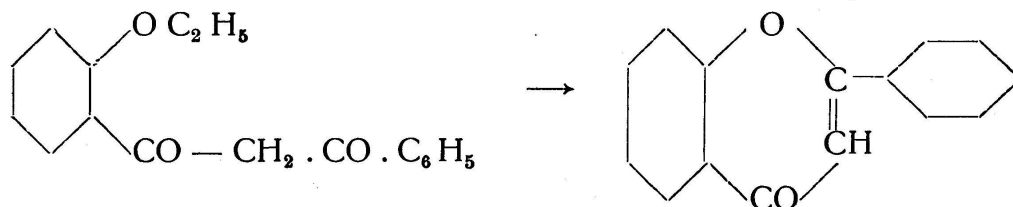


Traitée par les alcalis celui-ci donne de l'acétophénone, et comme second produit non pas la flavone, comme on l'espérait, mais les produits de dédoublement de celle-ci, l'ortho-

oxyacétophénone et l'acide benzoïque. La synthèse de la flavone réussit enfin en prenant comme point de départ l'oxychalkone, hydroxylée dans le noyau cétonique

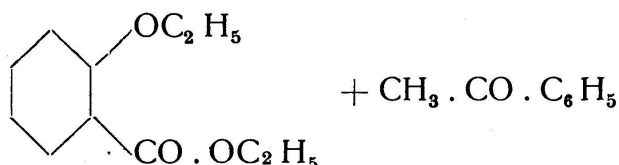


bromant et traitant par la potasse alcoolique (Méthode I). Un second procédé pour obtenir la flavone consiste à chauffer avec l'acide iodhydrique l'ortho-éthoxybenzoylacétophénone.

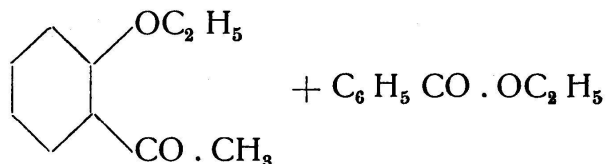


Quant à celle-ci elle peut être obtenue de deux manières.

a) En condensant l'éther éthoxysalicylique avec l'acétophénone



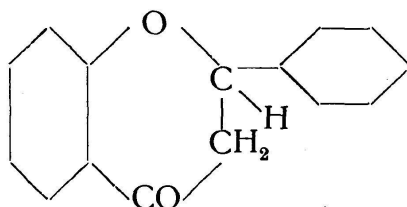
b) En condensant l'ortho-éthoxy-acétophénone avec l'éther benzoïque,



dans les deux cas au moyen du sodium métallique (Méthode II).

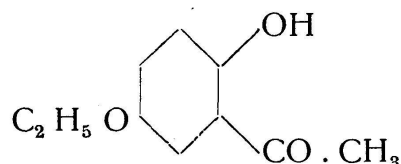
En employant au lieu des dérivés simples leurs produits de substitution hydroxylés on arrive à réaliser la synthèse de nombreuses oxyflavones dont une partie est identique aux colorants naturels, tandis que d'autres sont entièrement nouvelles. Une troisième méthode de synthèse des flavones

prend comme point de départ les flavanones, les produits de réduction des flavones, contenant deux atomes d'hydrogène en plus, tels que

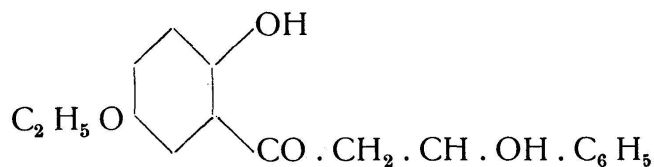


Les flavanones peuvent s'obtenir de deux manières différentes

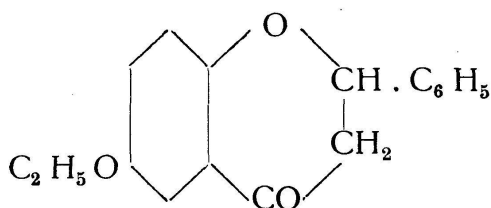
a) Quand on condense les monoéthers de l'hydroquinacétophénone, par exemple



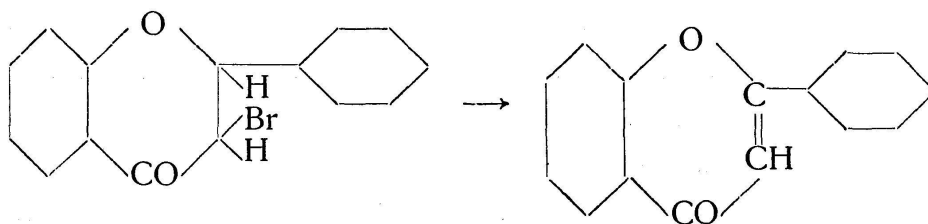
avec les aldéhydes aromatiques, il se forme non une chalcone, mais une  $\omega$ -oxy-cétone saturée



qui, par élimination d'eau, donne la flavanone.

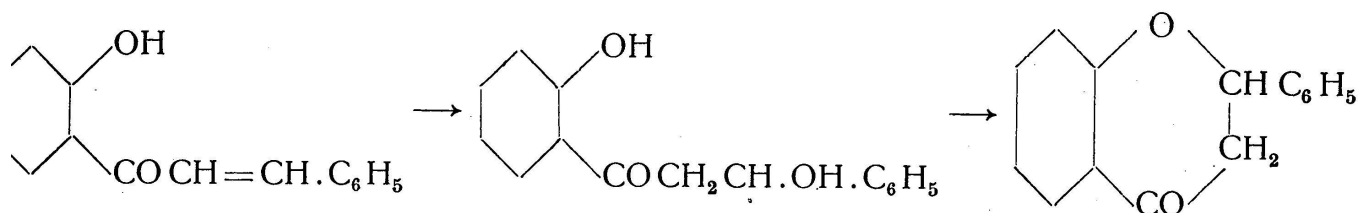


Celle-ci traitée par le brome, puis par la potasse donne la flavone.

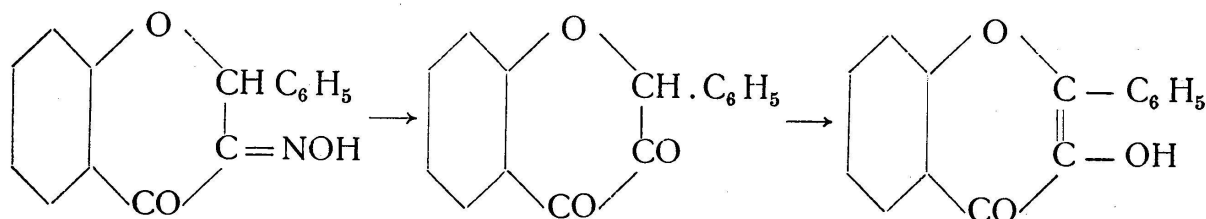


Cette méthode n'est applicable que dans certains cas, mais la méthode b est tout-à-fait générale.

b) Les chalcones chauffées en solution alcoolique avec les acides minéraux étendues, se transforment en flavanones, sans doute d'après le schéma suivant, avec addition des éléments de l'eau et élimination ultérieure des mêmes dans un autre sens.



Les flavanones sont ensuite traitées comme sous a. Avec la flavanone on peut obtenir le flavonol, dont dérivent beaucoup de colorants naturels, en la transformant en dérivé isonitrosé et décomposant celui-ci au moyen d'un acide.



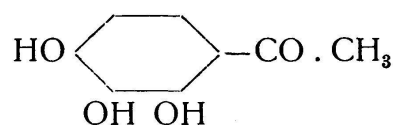
Parmi les produits naturels obtenus ainsi par synthèse nous citerons en particulier la *chryisine*, la *lutéoline*, l'*apigénine* (flavones) et la *fisétine*, la *galangine*, la *quercétine* et la *morine* (flavonols).

### Cétones aromatiques.

*Berichte* : **27**, 1994, 1997; **29**, 233, 237, 240, 244, 1488, 1495, 1886, 1891, 2245, 2248; **30**, 2947; **31**, 726; **32**, 309, 315, 318, 1921, 2257, 2260; **39**, 4014, 4022, 4027, 4031; **43**, 2157.

Les cétones aromatiques ont été de la part de Kostanecki l'objet d'études poursuivies pendant de longues années, d'une part à cause de l'intérêt qu'elles présentent en elles-mêmes, d'autre part surtout à cause de leurs relations avec les colorants naturels et d'autres classes de matières colorantes.

Le caractère chromophore des groupes CO avait été reconnu en 1889 par R. Bohn qui montra que le gallacétophénone

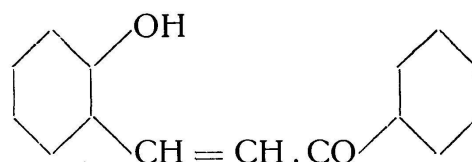


et les oxybenzophénones, ayant des hydroxyles en position ortho, sont des colorants à mordants.

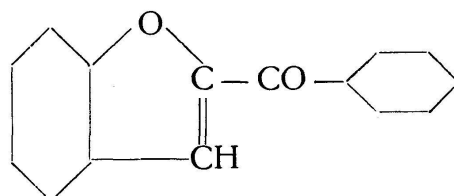
Lors de l'étude des cétones non saturées, Kostanecki montra que le groupement  $\text{CO} - \text{C} = \text{C} -$  est un chromophore plus fort que CO, en d'autres termes que le groupement  $\text{C} = \text{C}$  est aussi un chromophore. Les dérivés de la cinnamyl - phényl - cétone  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} . \text{CH} = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$  qu'il appelle chalkone, sont toujours sensiblement plus colorés que ceux de la benzophénone.

Les ortho-oxy-chalkones sont susceptibles de transformations variées et fort intéressantes, différentes suivant la position de l'hydroxyle dans le groupe phényle ou cinnamyle et les conditions opératoires.

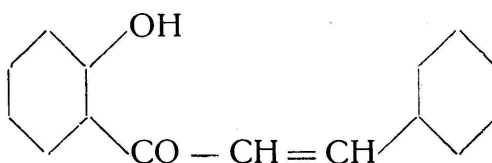
**1.** Ainsi la cétone



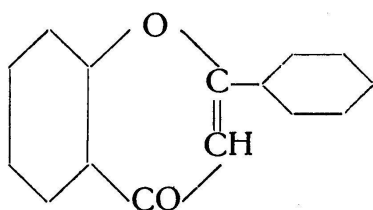
bromée et traitée ensuite par la potasse alcoolique donne la benzoyl-coumarone



tandis que **2.** la cétone

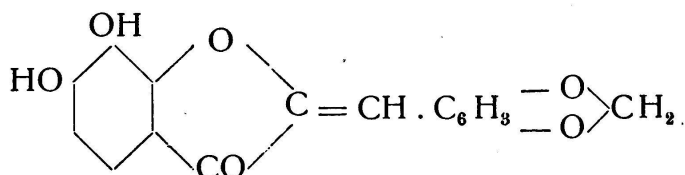


est transformée en flavone



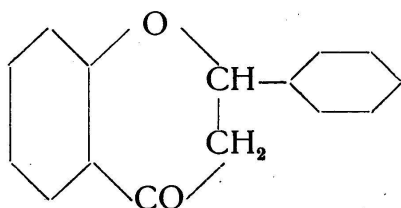
comme nous l'avons déjà mentionné ci-dessus.

3. Les chalcones de la formule 2 ne donnent pas toutes des flavones, certaines d'entre elles, soumises au même traitement perdent les éléments de l'acide bromhydrique dans un autre sens et donnent des aldéhyde-coumaranones. Il est ainsi de celle dérivée du pipéronal, qui donne



tandis qu'avec le dérivé de la benzaldéhyde on obtient la 3. 4. di-oxyflavone. Dans certains cas la réaction fournit les flavones, dans d'autres les coumaranones, sans qu'il ait été possible jusqu'à présent d'établir des règles à ce sujet.

Enfin 4. les chalcones chauffées en solution alcoolique avec l'acide chlorhydrique fournissent des flavanones

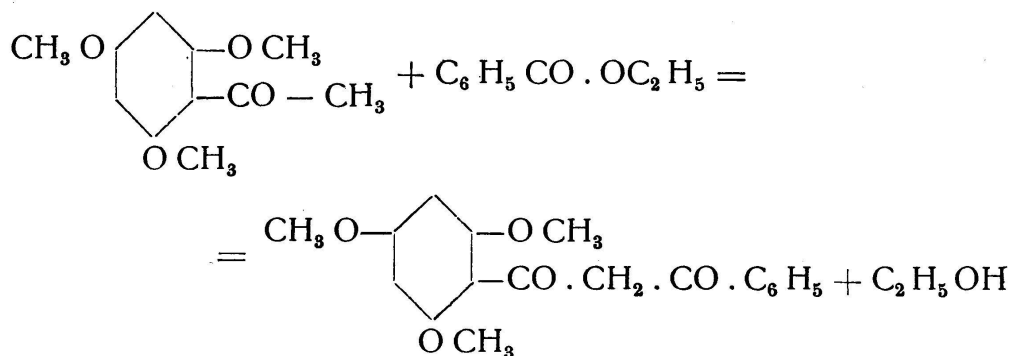


lesquelles peuvent à leur tour être transformées en flavones ou flavanols.

Les oxycétones ont aussi été transformées en hydrols correspondants. Ces corps présentent de l'intérêt à cause de leurs relations avec la catéchine, qui est l'hydrol dérivé d'une coumarane-oxy-cétone. (Voir plus bas.)

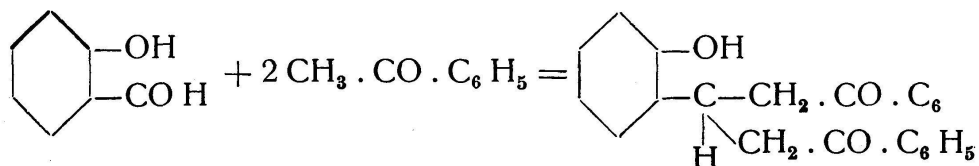
## Dicétones et Tricétones.

Les  $\beta$ -dicétones hydroxyliques ont été obtenues par l'action des éthers des acides aromatiques sur les acétophénones hydroxy-méthyliques en présence de sodium métallique, par exemple



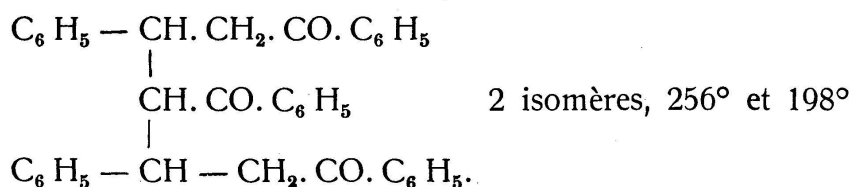
Par ébullition avec l'eau elles s'anhydrirent parfois en se déméthylant en même temps et donnent les flavones.

Les  $\gamma$ -dicétones se forment par l'action de deux molécules d'acétophénone sur une molécule d'aldéhyde (par exemple d'aldéhyde salicylique) à côté des oxychalkones, par exemple



Cette dicétone est soluble dans la soude et se scinde par chauffage avec les alcalis en ses composants.

On peut même obtenir des tricétones avec la benzaldéhyde et l'acétophénone.

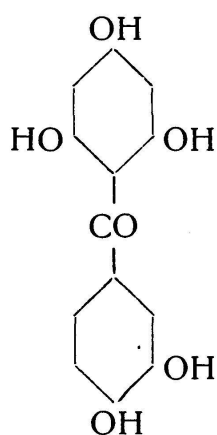


Par ébullition avec l'acide chlorhydrique la dicétone donne le phénacylidène-flavène à côté de  $\begin{array}{c} - \text{OH} \\ \text{C}_6 \text{H}_4 - \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \\ \text{CO C}_6 \text{H}_5 \end{array}$ . La substance mère  $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{ C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} = (\text{CH}_2 \text{ CO} - \text{C}_6 \text{H}_5)_2$

est blanche, fond à  $85^{\circ}$  et donne par distillation  $C_6H_5CO - CH=CH.CO.C_6H_5$  et  $C_6H_5CO.CH_3$ . Les chalkones se dissolvant dans l'acide sulfurique en orange, les 1.5 dicétones en jaune faible ou blanc, les tricétones en rouge.

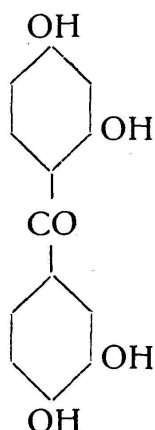
### Maclurine.

La constitution probable de la maclurine comme



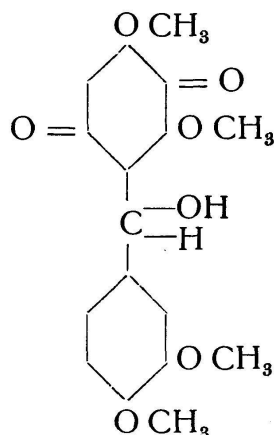
fut appuyée par la préparation du dérivé pentabenzoylique et par la synthèse de l'éther pentaméthylrique.

On prépara aussi le benzo-résorcine et la 2.4.3' 4' tetraoxybenzophénone



colorant à mordant analogue à la maclurine. Les hydrols correspondants à ces corps furent préparés et étudiés à cause de leurs relations avec la catéchine et les tannins. L'hydrol de la maclurine pentaméthylrique montre la plus grande ana-

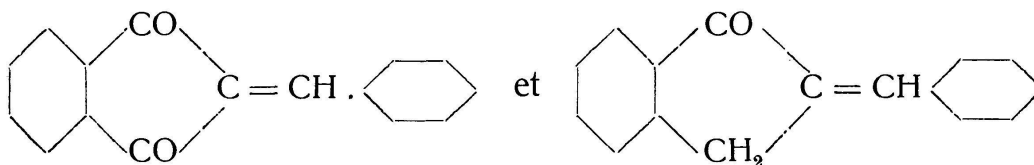
logie avec la catéchine tétraméthylée et donne par oxydation, comme celle-ci, un dérivé quinonique.



### Dérivés aldéhydiques de l'indanedione, de l'indanone et de la flavone.

*Berichte*: 30, 1183, 2138; 31, 720; 37, 3169; 42, 827.

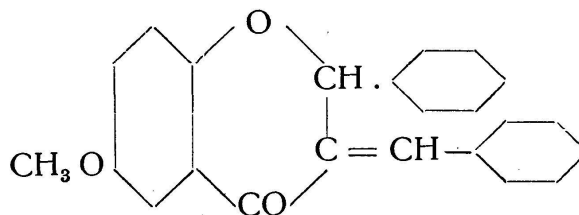
En introduisant des hydroxyles voisins dans la benzal-indanedione et la benzal-indanone



on obtient des colorants à mordants, teignant l'alumine, le premier en rouge-orangé, le second en orangé.

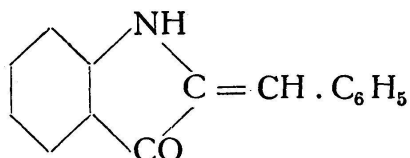
La benzal-indanedione est jaune, la cinnamylidène-indanedione orange; la première se dissout dans l'acide sulfurique concentré en orange, la seconde en rouge. Les dérivés aldéhydéniques de la série cinnamique sont toujours plus fortement colorés que ceux de la série benzylique.

La flavanone qui, comme l'indanedione et l'indanone, a un  $\text{CH}_2$  voisin d'un  $\text{CO}$ , se condense aussi avec les aldéhydes en donnant les flavindogénides, par exemple

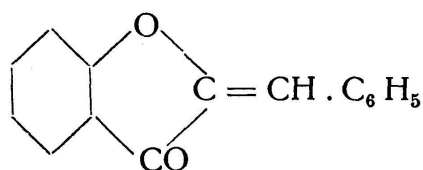


généralement colorées en jaune clair. Dans l'acide sulfurique elles se dissolvent en rouge comme les chalcones.

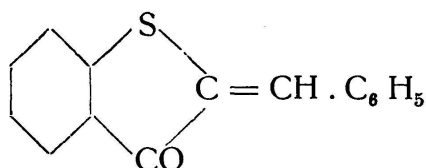
Kostanecki fait ressortir l'analogie des trois classes de corps mentionnées ci-dessus avec les indogénides



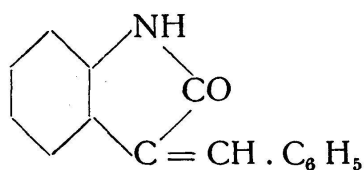
et les oxindogénides



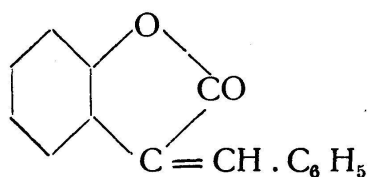
(aldéhydène-coumaranones). Depuis ce temps Friedländer, comme on le sait, a ajouté encore à ce groupe les thioindogénides.



Il existe une classe de dérivés isomères des indogénides les iso-indogénides.



Kostanecki a préparé les analogues oxygénés de ceux-ci, les aldehydène-iso-coumaranones, par exemple

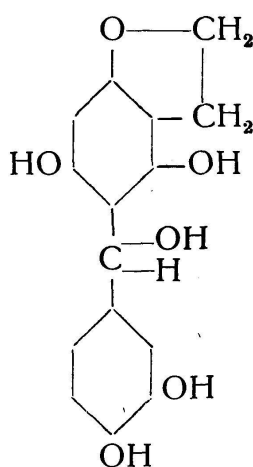


qui est colorée en jaune.

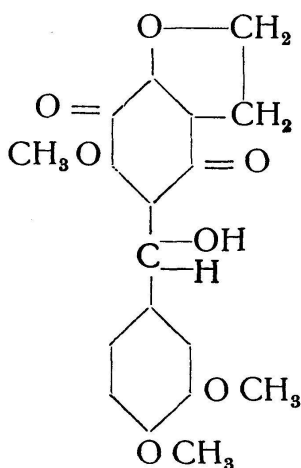
**Catéchine.**

*Berichte*: **35**, 1867, 2410; **39**, 4007, 4027; **40**, 720, 3660, 4910; **41**, 1327, 1330, (1324); **42**, 901, 911; **43**, 2155, 2157.

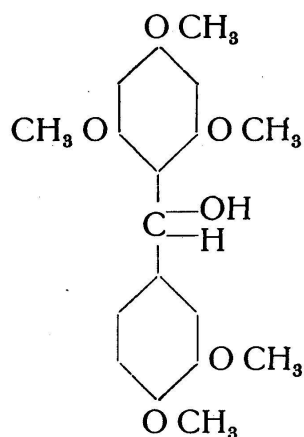
La composition de la catéchine comme  $C_{15}H_{14}O_6 + 4H_2O$  est établie par de nombreuses analyses. La préparation d'un dérivé pentacétylique, d'un éther tétraméthylique, d'un éther pentaméthylique conduisent à la formule de structure



Par oxydation l'éther tétraméthylique donne un corps quino-  
nique, la triméthyl-catéchone

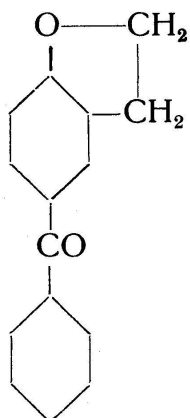


Une étude comparative montre une grande analogie entre la  
leucomaclurine pentaméthylée



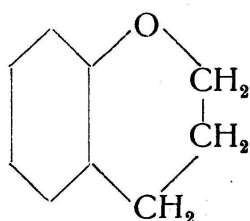
et la catéchine tétraméthylée.

La substance mère de la catéchine est la coumaranyl-phénylcétone



pour laquelle Kostanecki propose le nom de depsanone, le dérivé méthanique correspondant étant nommé depsane.

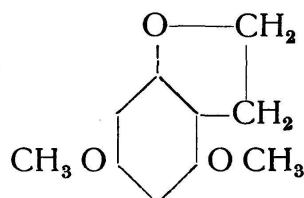
La depsanone et un certain nombre de ses produits de substitution ont été obtenus synthétiquement, en faisant réagir le chlorure de benzoyle (et d'autres chlorures acides) sur la coumarane en présence de chlorure d'aluminium. Comme la coumarane, la chromane



fournit aussi des cétones avec les chlorures d'acides. Ces dérivés pourront avoir de l'intérêt pour l'étude du groupe

des tannins. Par réduction ces cétones donnent les hydrols correspondants.

Si l'on réussissait à préparer la diméthoxycoumarane



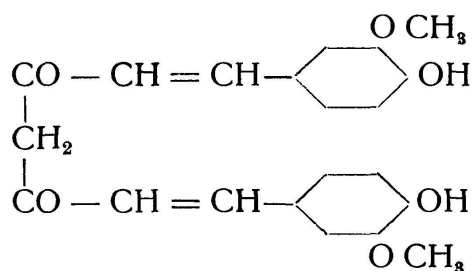
la synthèse de la catéchine ne présenterait sans doute plus de difficulté. A cause de ses relations étroites avec la catéchine le groupe de la coumarone et de la coumarane devinrent l'objet d'études synthétiques variées que nous nous contentons de signaler ici.

### Curcumine.

*Berichte*: 43, 2163.

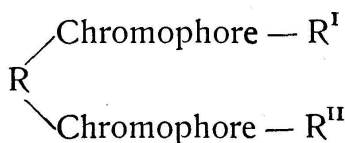
La formule  $C_{19}H_{12}O_2(OH)_2(OCH_3)_2 = C_{21}H_{20}O_6$  donnée par Ciamician et Silber fut confirmée par la préparation d'éthers dicarboalcoyliques — COO R.

La décomposition de la curcumine par l'alcali donnant de l'acide férulique, et l'hydroxylamine la transformant en un isoxazol, réaction caractéristique des  $\beta$ -dicétones, la formule de constitution suivante peut être adoptée avec certitude.



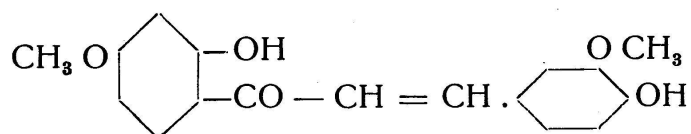
Cette structure symétrique explique l'affinité de ce colorant pour le coton non mordancé.

C'est un cas particulier de la formule générale



Suivant que les groupements atomiques CO; C = C; CO, C = C; C = N et N = N, y figurent, il résulte de nombreuses classes de matières colorantes nouvelles. Le fait que la curcumine teint les mordants métalliques concorde avec l'observation de Werner que les  $\beta$ -dicétones jouissent de cette propriété.

Les chalkones telles que

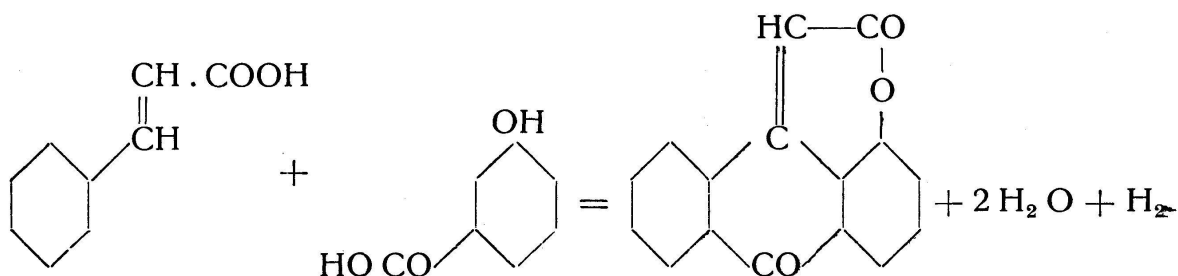


teignent aussi certains mordants, mais n'ont aucune affinité pour le coton.

### Coumarines.

*Berichte*: 20, 3137; 26, 2906.

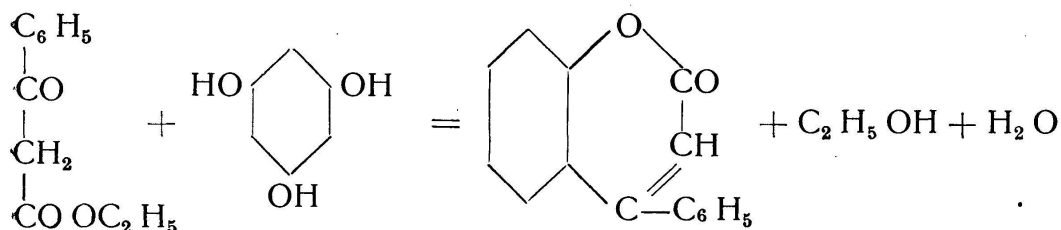
Jacobsen et Julius avaient obtenu par condensation de l'acide gallique avec l'acide cinnamique, en présence d'acide sulfurique concentré, un colorant brun, le styrogallol, dont Kostanecki entreprit l'étude scientifique. Il étendit la réaction à la condensation des acides *m*-oxybenzoïque et 1. 3. 5. dioxybenzoïque avec l'acide cinnamique et obtint avec le premier un corps insoluble qui, d'après sa composition et ses réactions, ne pouvait être que l'anthracoumarine, formée d'après l'équation



Les deux atomes d'hydrogène sont oxydés par l'acide sulfurique. Le dérivé de l'acide dioxybenzoïque est alors la *m*-oxy-anthracoumarine et le styrogallol la 2. 3 dioxy. Cette dernière, bien que ne contenant pas les deux hydroxyles

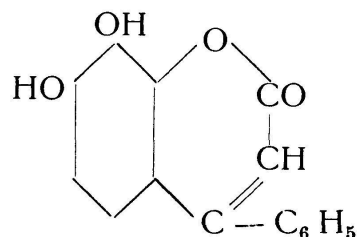
dans la position de l'alizarine, est une couleur à mordant; la constatation de ce fait a contribué à l'extension de la première théorie de Liebermann et Kostanecki.

La synthèse de la dioxy- $\beta$ -phényl-coumarine par l'action de l'éther benzoylacétique sur la phloroglucine en présence d'acide sulfurique



fut effectuée pour comparer ce corps avec la chryisine dont il montre la composition. Les propriétés sont toutefois très différentes, la chryisine étant, comme il fut démontré plus tard, un dérivé de la flavone.

La dioxy- $\beta$ -phényl-coumarine

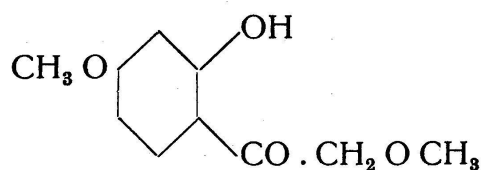


fut aussi préparé à cette occasion, en substituant à la phloroglucine le pyrogallol, et reconnue comme une couleur à mordants.

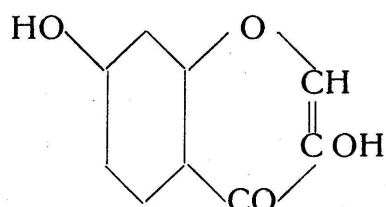
### Brésiline et Hématoxyline.

*Berichte*: **32**, 1024; **35**, 1667, 1675, 4285, 2608; **36**, 2193, 2199, 2202; **38**, 939, 941, 943, 1548; **41**, 2373, 2800; **42**, 822, 825, 827; **43**, 2157.

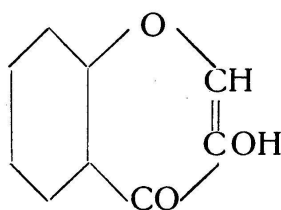
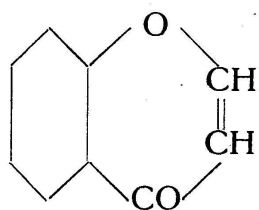
La clé de la constitution de la brésiline fut trouvée par l'étude d'un produit d'oxydation de celle-ci, qu'avaient obtenu Schall et Dralle. Ce corps de la formule  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2(\text{C}_3\text{HO}_2)_2$ , transformé en éther diméthylque,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2(\text{C}_3\text{HO}_2)_2$ , fut scindé par l'éthylate de sodium en acide formique et diméthylfisétole. Comme la formule



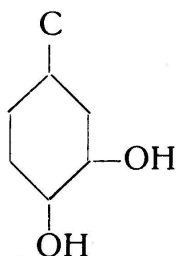
avait été établie précédemment pour ce dérivé, la formule



devenait très probable pour le dérivé de Schall et Dralle. La scission par l'alcali était absolument analogue à celle des flavonols, avec la seule différence que ceux-ci donnaient l'acide benzoïque au lieu d'acide formique. La substance-mère, une flavone sans noyau benzolique dans la chaîne latérale fut appelée *chromone* et son dérivé hydroxylique *chromonol*.

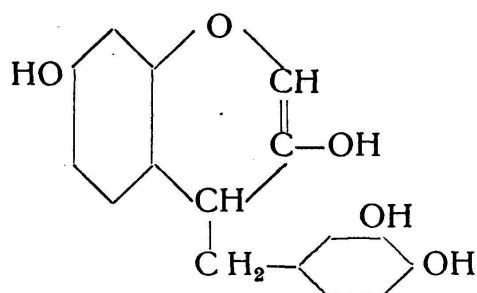


Ces deux corps devinrent plus tard l'objet d'une étude approfondie. Comme d'autre part la brésiline avait donné à la fusion alcaline de l'acide protocatéchique, elle devait contenir le groupement

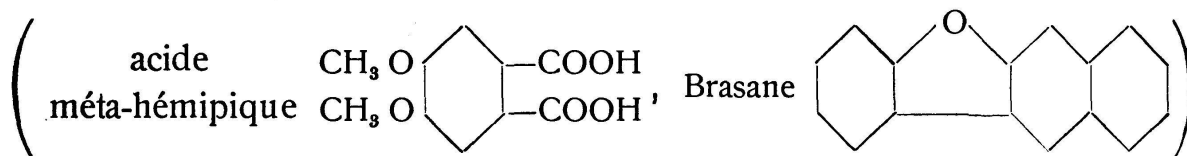


réuni au complexe  $\gamma$ -pyronique de la chromone. Cette union peut naturellement avoir lieu de plusieurs manières.

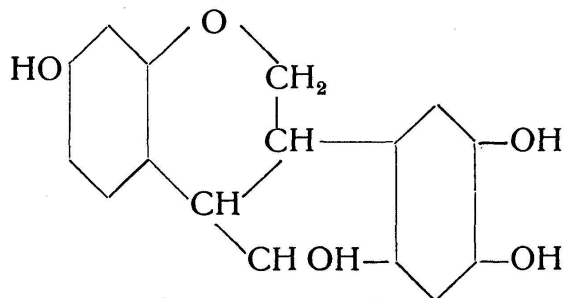
Kostanecki et Feuerstein considèrent en 1899 la formule



comme la plus probable, et malgré les objections faites par d'autres chimistes, tels que Herzig, Perkin, Pfeiffer, Kostanecki ne l'abandonne jamais complètement. En tenant compte de la constitution de certains autres produits de décomposition de la brésiline

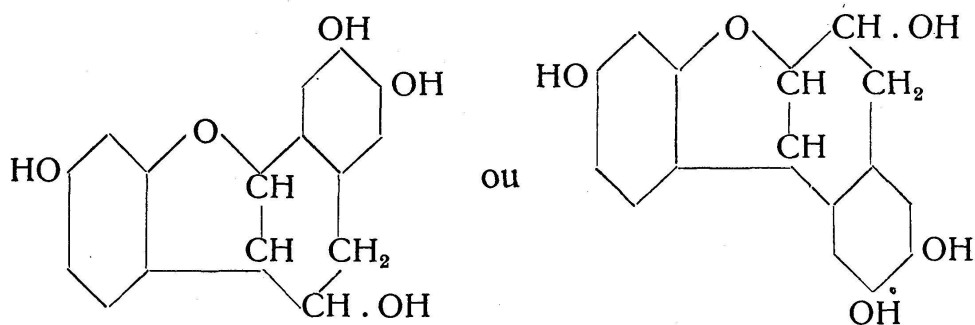


Kostanecki et Lampe prirent en considération le schéma



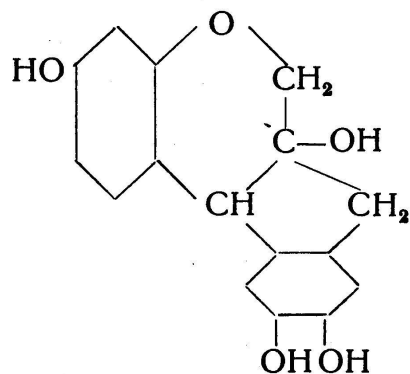
qui est adopté aussi par Herzig.

Enfin en 1910 Kostanecki examina l'hypothèse d'une isobrasane comme substance-mère de la brésiline, à laquelle aurait pu alors revenir l'une ou l'autre des deux formules suivantes

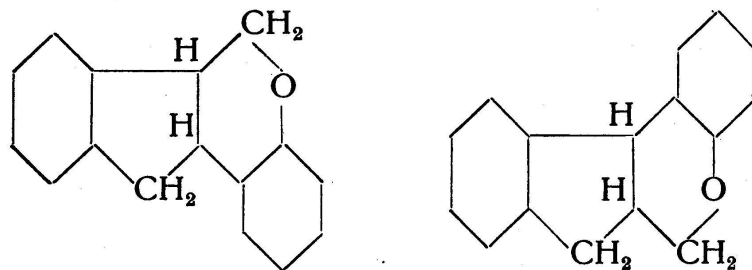


dérivant de la tétrahydronaphtaline. Il est à noter toutefois que jusqu'à présent la préexistence d'un noyau naphtylique dans la brésiline n'a pu être démontrée.

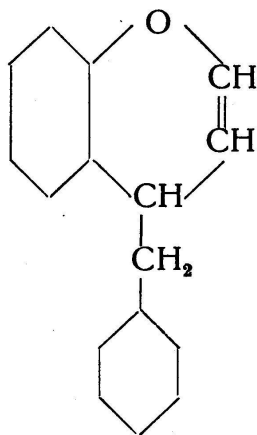
W. H. Perkin et Robinson, qui ont également fait une étude approfondie de la brésiline et qui ont réalisé la synthèse d'un certain nombre de ses produits de décomposition, proposent la formule



qui avait été autrefois préconisée par Pfeiffer. Cette formule, comme celle de Herzig, dérive d'une substance-mère, contenant un noyau  $\gamma$ -pyronique et un noyau indanique, et n'en diffère que par le mode d'union de ces deux noyaux.

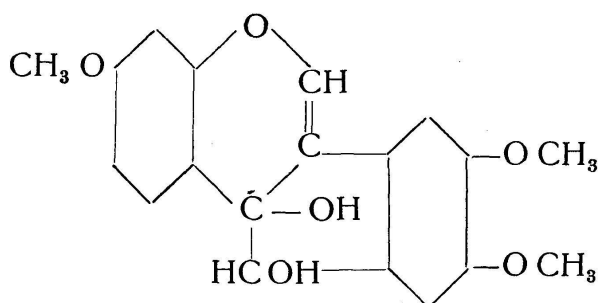


tandis que la formule primitive de Kostanecki se rapporte à une substance-mère

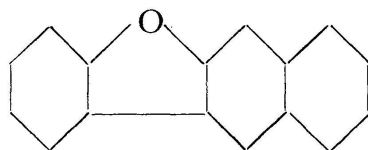


à laquelle il a donné le nom de rufène.

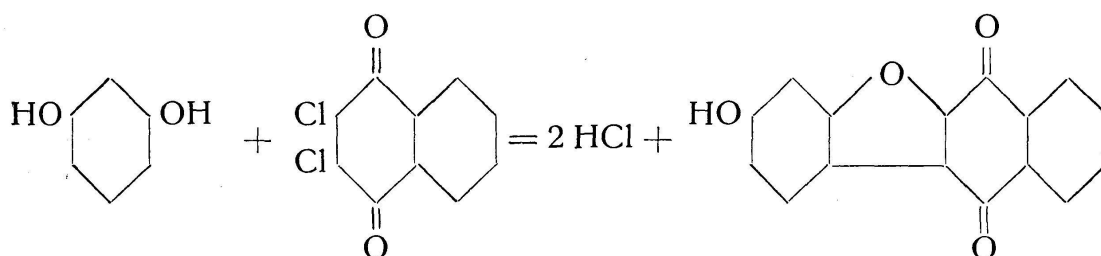
Par méthylation de la brésiline on obtient un éther triméthylique qui sous l'influence des oxydants donne un produit contenant un atome d'oxygène en plus et deux atomes d'hydrogène en moins, la triméthylbrésilone  $C_{19}H_{18}O_6$ , de la formule de constitution probable



Si l'on chauffe ce corps avec précaution avec l'acide iodhydrique il est déméthylé et en même temps par déshydratation transformé en tétraoxybrasane, un dérivé du  $\beta$ - $\beta$ -phénylène-naphtylène-oxyde

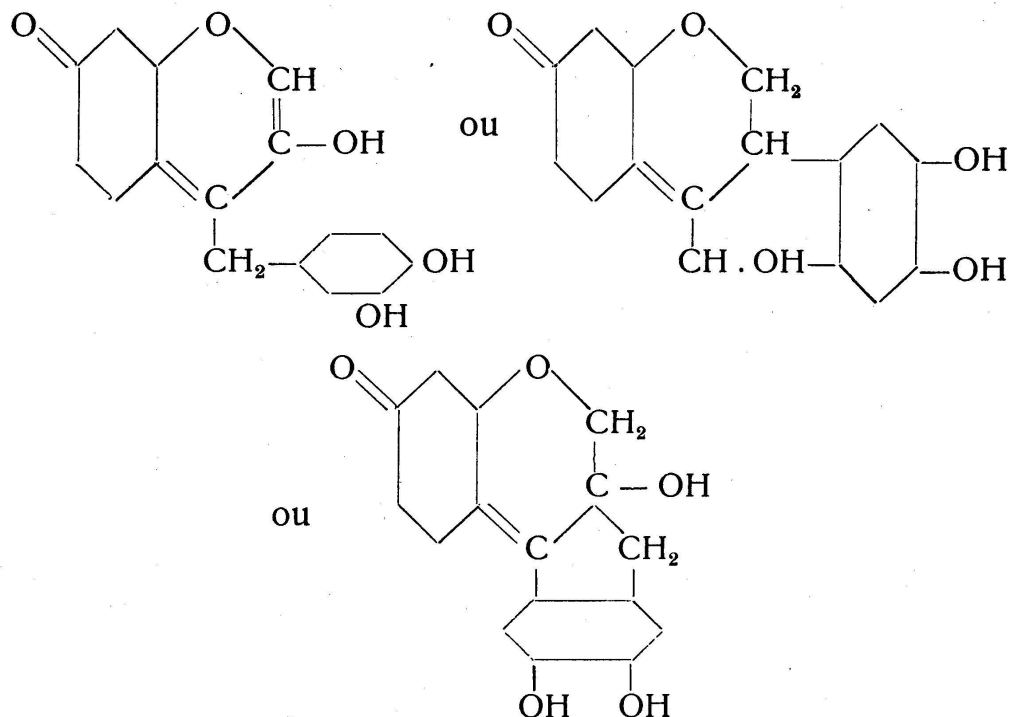


Par distillation avec la poudre de zinc on obtient la substance-mère, la brasane, dont la constitution fut confirmée par synthèse. Le produit de réaction de la dichloro- $\alpha$ -naphtoquinone sur la résorcine, étudié autrefois par Liebermann et formé d'après la réaction

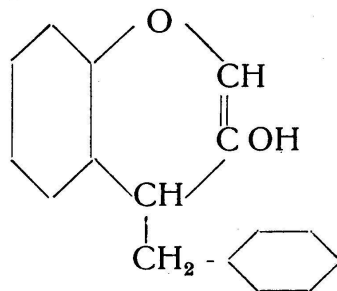


donne en effet par distillation avec la poudre de zinc un corps identique avec la brasane. Lors du traitement à l'acide iodhydrique le noyau indanique s'est donc ouvert et il s'est renfermé ensuite en donnant un noyau naphtylique. L'héma-

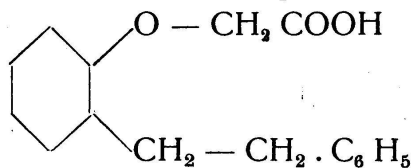
toxyline est, comme on le sait, l'analogue complet de la brésiline et ne se distingue de celle-ci qu'en ce qu'elle dérive dans le noyau phéno-pyrone du pyrogallol au lieu de la résorcine. Les colorants correspondants à ces deux leuco-dérivés ont certainement une structure quinonique et sont, suivant les formules admises pour la brésiline



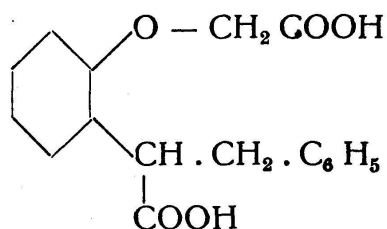
En se basant sur sa formule de la brésiline, Kostanecki fit diverses tentatives pour obtenir la substance-mère, le rufénol le dérivé hydroxylique du rufène, de la constitution



et dans ce but il réalisa la synthèse de l'o-oxydibenzyle qui par traitement à l'acide chloracétique donna le dérivé

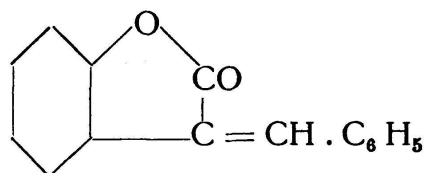


Celui-ci par déshydratation devrait se transformer en rufénol mais cette synthèse n'a pas encore pu être réalisée. D'autre part la même synthèse doit être essayée avec le dérivé carboxylique correspondant

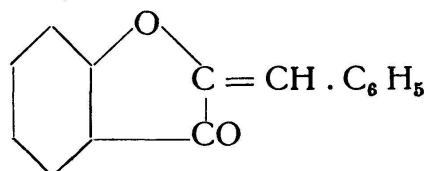


dans l'espoir qu'ici la fermeture de la chaîne s'opérera peut être plus facilement.

Dans le courant de ces études a été obtenue aussi la benzal-iso-coumarane



colorée en jaune, chromogène isomère de la benzal-ox-indogénide (coumaranone)

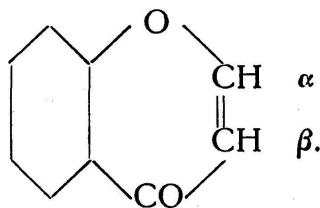


ainsi que quelques-uns de ses produits de substitution.

### Chromone.

*Berichte*: **33**, 471, 1988, 2512; **34**, 102, 1693, 2475, 2942; **35**, 859, 861, 866, 2547, 2887; **36**, 125, 2191; **37**, 2099; **42**, 827.

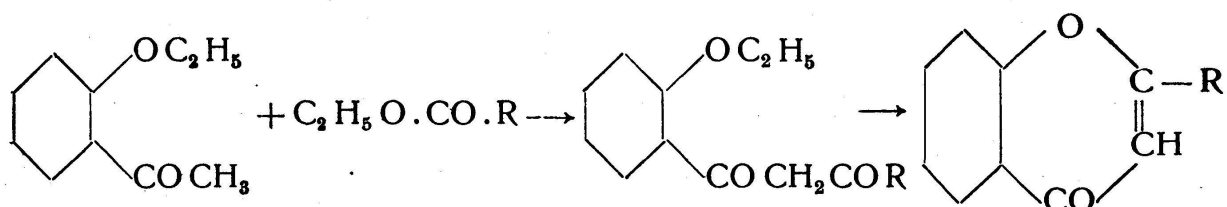
Le produit d'oxydation de la brésiline obtenue par Schall et Dralle avait été caractérisé par Kostanecki et Feuerstein comme produit dihydroxylé d'une phéno- $\gamma$ -pyrone



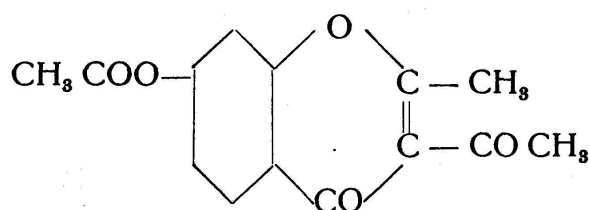
pour laquelle Kostanecki proposa le nom de chromone. C'est, comme on le voit, une flavone, contenant au lieu du radical phénylique latéral un atome d'hydrogène. Son dérivé  $\beta$ -hydroxylique, analogue au flavonol, est appelé chromonol. En remplaçant l'H en  $\alpha$  par des radicaux R, on obtient les chromones substituées, dont la flavone est un cas particulier.

Plusieurs méthodes générales furent élaborées pour obtenir les chromones simples et substituées.

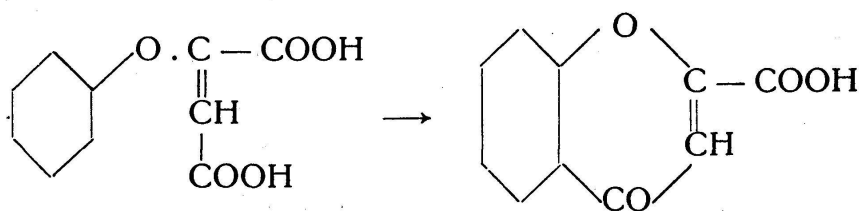
1. En traitant un mélange d'éthers des ortho-oxyacétophénonés et d'éthers des acides par le sodium et chauffant ensuite avec l'acide iodhydrique, tout comme pour la préparation de la flavone.



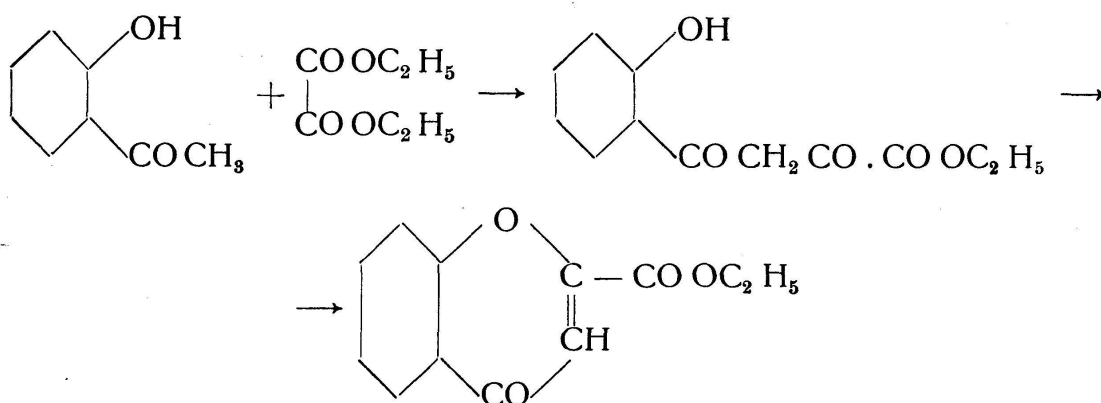
2. L'étude du produit qu'avaient obtenu Nagai et Tahara en faisant réagir l'anhydride acétique et l'acétate de sodium sur la résacétophénone, montre que c'était une  $\alpha$ -acétyle,  $\beta$ -méthyl-chromone acétylée.



3. Ruhemann obtint par déshydratation de l'acide phenoxyfumarique l'acide chromonocarbone et par élimination du carboxyle de celui-ci, la chromone elle-même.



4. En faisant réagir les ortho-oxyacétophénonnes libres sur l'éther oxalique en présence du sodium, il se forme l'éther d'un acide cétonique qui sous l'influence de l'acide chlorhydrique donne un éther chromonecarboxylique, au moyen duquel on peut préparer la chromone.



La chromone est un chromogène analogue à la flavone, mais plus faible.

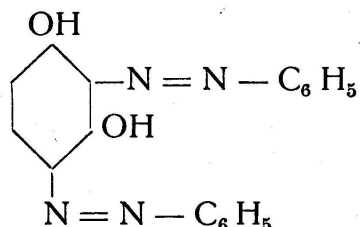
Les synthèses dans le groupe de la flavone et de la chromone ont été résumées par Kostanecki lui-même dans une conférence faite devant la Société chimique de Paris le 2 mai 1903 et imprimée in extenso (41 pages) dans le Bulletin de cette même année. Nous ne saurions trop recommander la lecture de cet intéressant mémoire, où l'auteur montre la genèse et la progression de ses recherches. La synthèse des flavonols ne s'y trouve naturellement pas encore parce qu'elle n'a été réalisée qu'à une date ultérieure.

#### Dérivés azoïques.

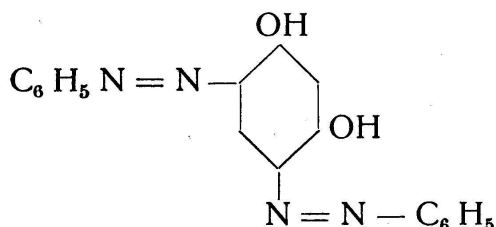
*Berichte*: 17, 130, 876; 21, 3109, 3114; 22, 3163; 24, 1695, 3976; 26, 2897.

Le premier travail scientifique de Kostanecki fut exécuté sous les auspices de Liebermann et en collaboration avec celui-ci. Il comprend une étude des dérivés azoïques du paracrésylol et du pseudocuménol. Dans ce même mémoire les auteurs reconnaissent aussi la formation d'une phényl-disazorésorcine formée quelquefois à côté du dérivé mona-

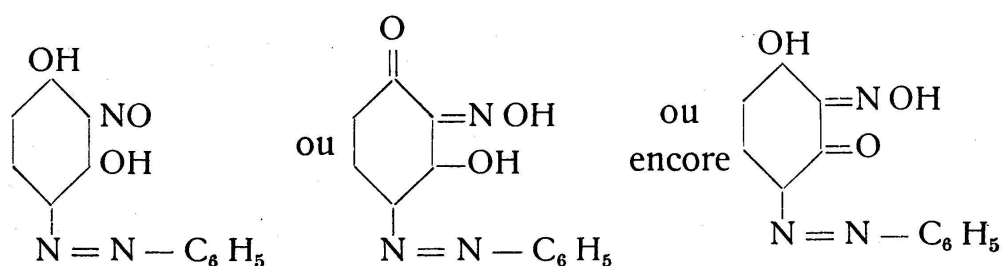
zoïque. Dans un travail ultérieur Kostanecki seul caractérise ce disazo comme dérivé voisin



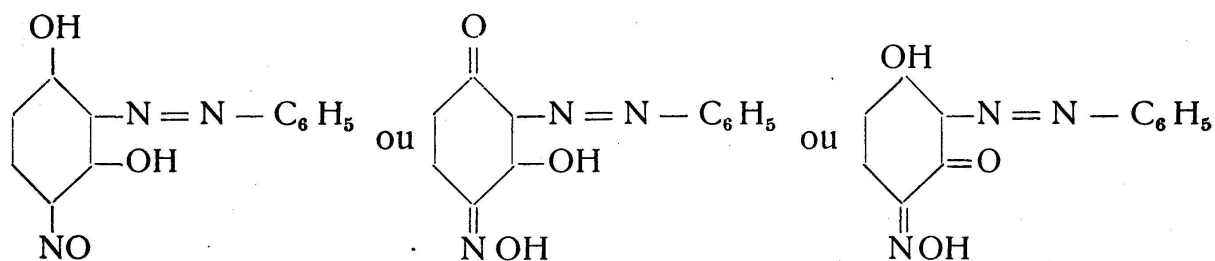
et donne en même temps un procédé pratique pour obtenir à volonté ce dérivé ou bien son isomère symétrique.



En faisant réagir l'acide nitreux sur la phényl-azo-résorcine, il obtient le dérivé nitrosé

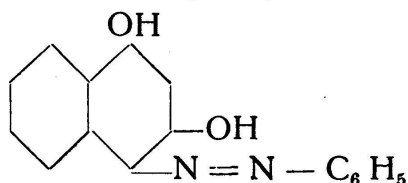


et en copulant la mononitrosorésorcine avec le diazobenzol un isomère

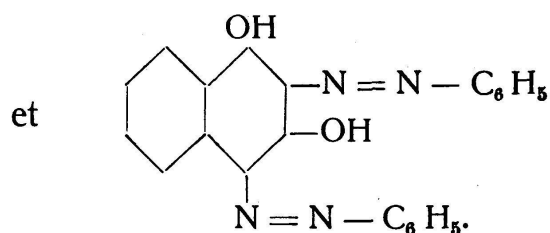
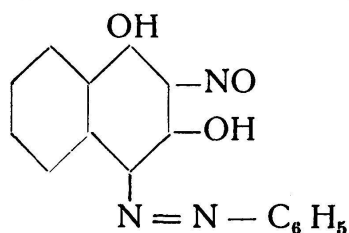


L'une et l'autre teignent les mordants métalliques, particulièrement le fer, mais le premier d'une manière plus intensive.

Le produit de réaction de la phénylhydrazine sur l'oxynaphtoquinone, caractérisé comme phényl-azo-naphto-résorcine,

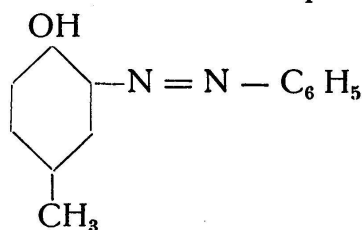


est transformé en dérivé nitrosé, tirant sur mordants, ainsi qu'en dérivé disazoïque.

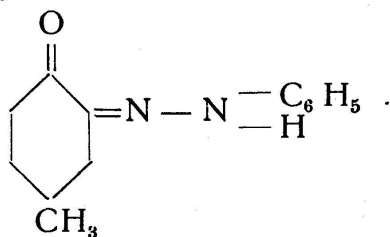


A la suite de ses recherches sur les colorants à mordants et des travaux de Nietzki sur les colorants azoïques dérivés de l'acide salicylique, qui sont des couleurs à mordants excellentes (D. R. P. 46203 du 25 février 1888), Kostanecki prépara les dérivés azoïques de l'acide m-oxybenzoïque et montra qu'ils ne tirent pas sur mordants. Il fit voir en outre que, contrairement à l'opinion de Griess, les azoïques de l'acide para-oxybenzoïque n'existent pas, mais que les dérivés que cet auteur avait considérés comme tels sont des disazo du phénol formés avec élimination d'acide carbonique.

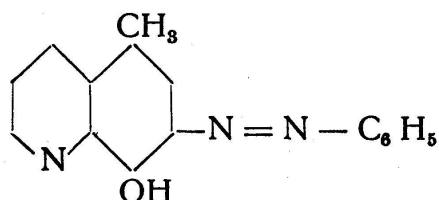
Les dérivés ortho-azoïques avaient été regardés par plusieurs auteurs, non comme des azoïques



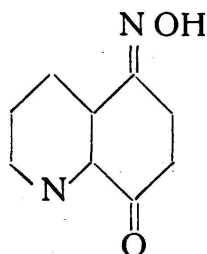
mais comme des hydrazones.



Kostanecki conteste cette manière de voir et apporte comme argument, entre autres, le fait que les azoïques de l'ana-méthyl-ortho-oxyquinoléine, par exemple

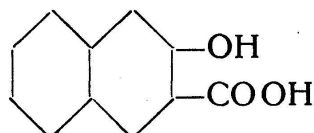


sont des couleurs à mordants, comme l'oxy-quinoléine elle-même, tandis que les o-ortho-oxy-quinoléine-oximes, telles que



ne tirent pas, vu qu'elles ne contiennent plus le OH voisin de l'azote.

Le dernier travail sur les dérivés azoïques se rapporte à ceux de l'acide oxynaphtoïque 2. 3.

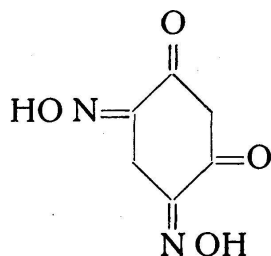


qui sont caractérisés comme colorants à mordants.

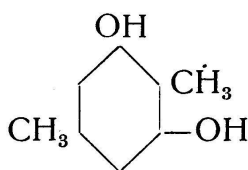
### Dérivés nitrosés.

*Berichte*: 20, 3133; 21, 3109; 22, 1342; 24, 150, 156.

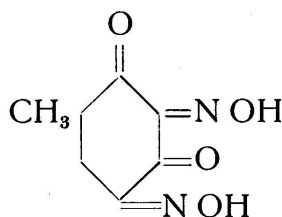
La dinitrosorésorcine avait été toujours considérée, sans preuves à l'appui, il est vrai, comme un dérivé symétrique.



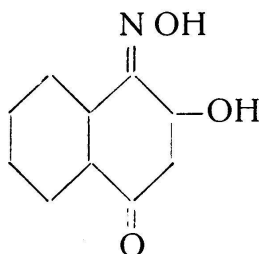
Le fait que la  $\beta$ -orcine



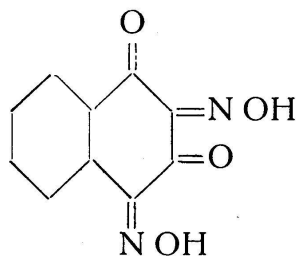
ne fournit qu'un mononitrosé, tandis que la crésorcine donne nettement un dérivé dinitrosé,



ressemblant absolument à la dinitrosorésorcine et montrant les mêmes propriétés tinctoriales, porte Kostanecki à revendiquer pour celle-ci également la constitution voisine. Par l'action de l'hydroxylamine sur l'oxynaphtoquinone, il obtient la mononitroso-naphtorésorcine

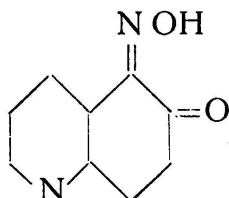


colorant à mordant, ressemblant beaucoup à la monitroso-résorcine. Traitée par l'acide nitreux elle se transforme en dinitroso

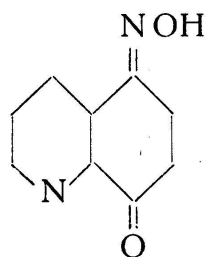


ressemblant en tous points à la dinitrosorésorcine, mais teignant les mordants encore plus fortement.

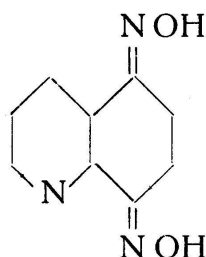
Les dérivés nitrosés des oxyquinoléines ont donné également des résultats intéressants. La nitroso-p-oxyquinoléine



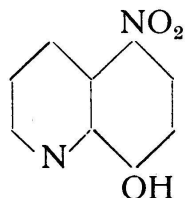
teint les mordants, tandis que la ana-nitroso-ortho-oxyquinoléine



ne les teint pas. Par contre la dioxime

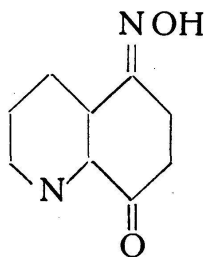


possède de nouveau ces propriétés tinctoriales. La nitro-ortho-oxyquinoléine



teint également. Tous ces faits concordent bien avec l'observation de Noelting et Trautmann, d'après laquelle l'ortho-oxyquinoléine elle-même est déjà une couleur à mordant, devant cette propriété au voisinage de l'OH avec le N quino-

léique. Si le groupe OH disparaît comme dans le cas de



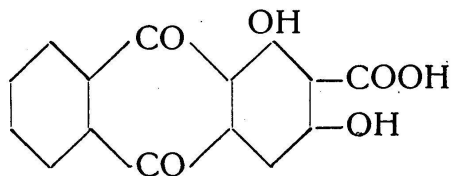
le pouvoir de tirer sur mordant disparaît également.

### Dérivés de l'antraquinone.

*Berichte*: 18, 2138, 2142; 19, 329, 2327; *Liebigs Annalen*: 240, 245  
Travail exécuté sous la direction et avec la collaboration de M. Liebermann (*Annales de Liebig*: 240, 245–304).

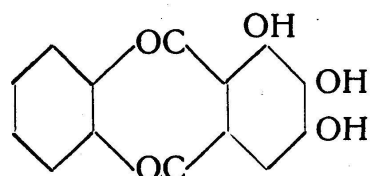
Dans cet important mémoire les auteurs étudient la constitution de toutes les oxyantraquinones connues à l'époque et de beaucoup d'autres préparées par eux-mêmes et arrivent à la conclusion que seules celles qui possèdent deux groupes hydroxyle dans la même position que l'alizarine sont des couleurs à mordants. L'isomère de l'alizarine, 2. 3, l'hystazarine (découverte plus tard par Liebermann et Schoeller) n'était pas encore connue à ce moment; il a été montré plus tard qu'elle aussi tire sur mordant, mais bien plus faiblement que l'alizarine et en des nuances se rapprochant de l'anthagallol.

Il est établi aussi dans ce travail qu'un carboxyle voisin d'un hydroxyle donne dans la série anthraquinonique une couleur à mordant; la xanthopurpurine en effet ne tire pas, tandis que la munjistine



se fixe en brun sur le fer, en orange sur l'alumine. Les

nuances sont donc peu différentes de celles de l'antragallol

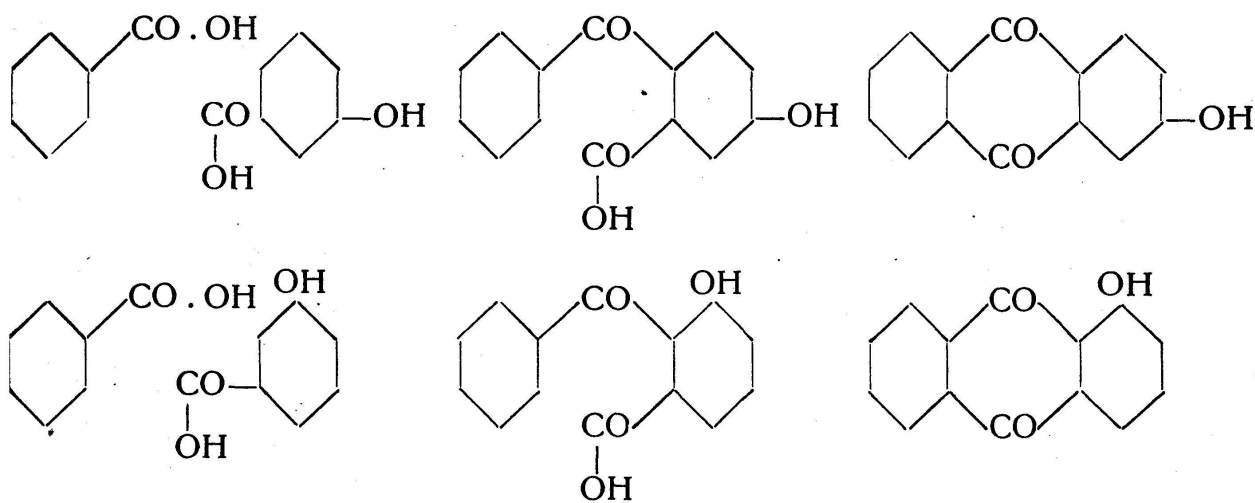


qui donne du brun sur les deux mordants.

Les auteurs étudient aussi les spectres de tous ces dérivés et montrent qu'ils sont très caractéristiques. Ils sont déterminés par la position et le nombre des hydroxyles et se reproduisent sans grande modification dans les homologues.

C'est dans ce mémoire que se trouve la base de la théorie générale des colorants à mordants développée plus tard par Kostanecki. Enfin les auteurs examinent systématiquement la condensation des acides oxybenzoïques, soit seuls, soit mélangés à des acides non hydroxylés, en dérivés anthraquinoniques. Ils établissent le fait que pour que cette formation ait lieu, il faut qu'il y ait au moins dans une des molécules un hydroxyle en méta vis-à-vis du carboxyle. Cette particularité s'explique facilement: il y a certainement d'abord condensation à l'état d'acide oxy-benzoylo-benzoïque et celle-ci ne pouvant avoir lieu qu'en ortho ou para vis-à-vis de l'hydroxyle, il faut, pour que la formation d'anthraquinone puisse s'effectuer, que le carboxyle se trouve en méta.

Le schéma ci-dessous donne le mécanisme de la réaction



On voit facilement qu'avec la position para ou ortho du carboxyle le noyau anthraquinonique ne pourrait se former.

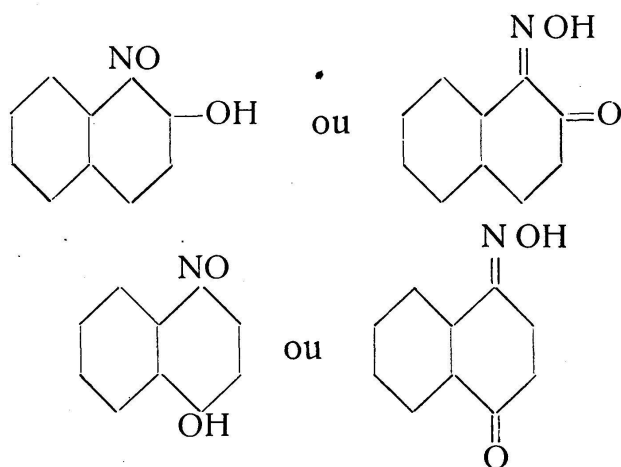
### Théorie générale des couleurs à mordants.

*Berichte*: 20, 3146; 22, 1347.

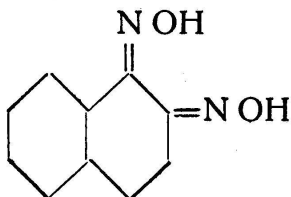
Il existe de nombreuses matières colorantes qui, tout en n'ayant pas d'affinité directe pour les fibres textiles, se fixent très-bien sur celles-ci par l'intermédiaire d'oxydes métalliques qu'on a appelés mordants. On ne connaissait jusqu'en 1886 aucune relation entre la constitution chimique et cette faculté de tirer sur mordants. A ce moment Liebermann et Kostanecki établirent pour les dérivés hydroxyliques de l'antraquinone une règle que nous avons mentionnée ci-dessus.

En poursuivant ses recherches sur les colorants en général, en groupant les faits connus jusqu'alors et en y ajoutant beaucoup d'autres, Kostanecki parvient de 1887 à 1889 à constater une série de régularités fort intéressantes que nous allons résumer brièvement.

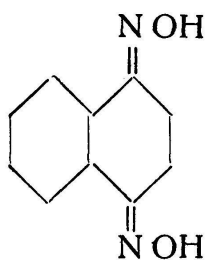
1. Les dérivés nitrosés des phénols tirent sur mordants quand les groupes OH et NO se trouvent en ortho, ils ne tirent pas si ces groupes sont en para. Les nitrosophénols peuvent aussi être considérés comme des quinones-oximes. Si l'on adopte cette dernière manière de voir, il faut énoncer la loi comme suit: Les quinone-oximes tirent quand le groupe oxime NOH et l'O quinonique sont en ortho.



## 2. Les quinone-dioximes ortho par exemple

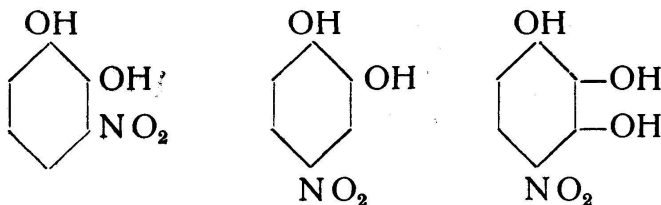


tirent sur mordants, les isomères para, par exemple



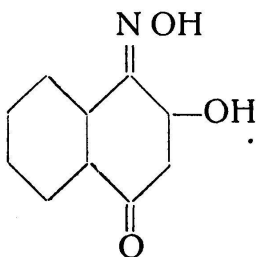
ne tirent pas.

3. Les matières colorantes phénoliques tirent quand elles contiennent deux (ou trois) hydroxyles en position ortho; tel est le cas pour les nitropyrocatechines et le nitropyrogallol.

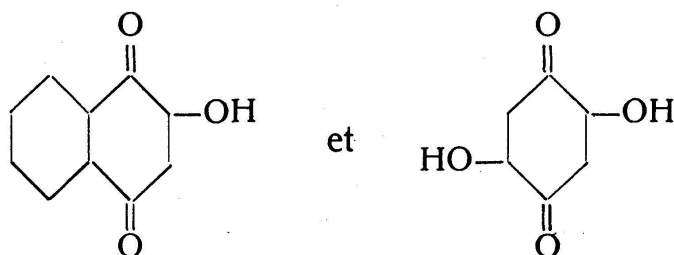


4. Les matières colorantes phénoliques naturelles, les colorants des bois de teinture, doivent probablement leur pouvoir de tirer sur mordants à la présence d'hydroxyles voisins. En effet parmi leurs produits de décomposition on constate fréquemment la pyrocatechine et le pyrogallol.

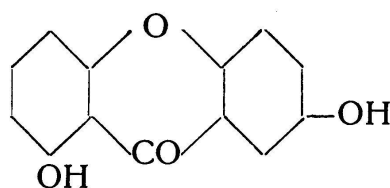
5. Les ortho-oxy-oximes tirent, par exemple



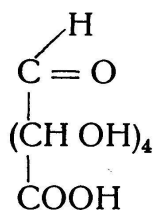
et il en est de même, quoiqu'à un degré pas très prononcé des ortho-oxy-quinones, telles que



6. Un fait particulièrement intéressant est que l'euxanthone



qui en elle-même ne tire pas, devient couleur à mordants lorsqu'à l'état d'acide euxanthique, elle est combinée à l'acide glycuronique. C'est donc ce dernier



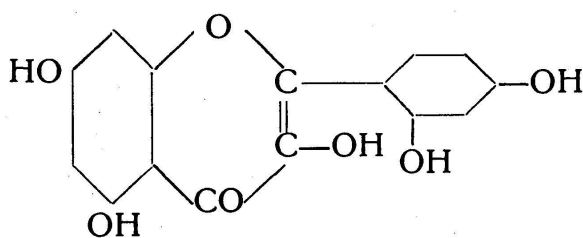
qui grâce à ses hydroxyles et son carboxyle, est sans doute l'intermédiaire de la fixation.

Plus tard Kostanecki montre encore que d'une façon générale le voisinage de OH et COOH, provoque cette même affinité pour mordants, fait signalé pour la première fois pour les dérivés azoïques de l'acide salicylique par Nietzki.

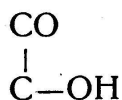
Ces idées concernant la teinture sur mordants ont été ensuite appliquées par de nombreux savants et industriels à d'autres classes de colorants. Elles ont été étendues et élargies et ont certainement eu une répercussion très considérable sur le développement de la théorie et aussi de l'industrie des matières colorantes.

On peut dire en thèse générale que la présence de deux OH voisins, d'un OH et d'un COOH, d'un OH et d'un NO, de deux NOH enfin de O et OH dans un chromogène, le transforme en colorant à mordant. Dans la série naphtylique la position péri 1.8 est équivalente à la position ortho (Badische Anilin- und Sodafabrik). Dans la quino- léine un OH en péri vis-à-vis de l'azote quinoléique donne aussi le caractère tinctogène (Noelting & Trautmann) et dans la série anthraquinonique il est provoqué aussi par OH et NH<sub>2</sub> en ortho et même en para (Noelting). Les règles de Liebermann et Kostanecki et de Kostanecki ne souffrent pas d'exception, c'est-à-dire toutes les fois que les conditions sont remplies, il y a couleur à mordant. Elles ne sont pourtant pas absolues, et il y a parfois fixation, surtout sur certains mordants spéciaux, sans que le colorant y obéisse. Möhlau émet l'opinion qu'il suffit qu'un seul OH soit voisin d'un groupe chromophore, pour qu'il y ait fixation sur mor- dants et donne de nombreux exemples de ce fait. C'est évidemment exact, mais souvent la teinture est faible, tandis que dans les cas spécifiés par Kostanecki (sauf pour O et OH) elle est toujours intense.

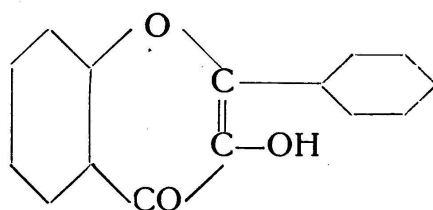
Dans ses recherches ultérieures sur les flavones Kostanecki constata que la morine,



qui est un fort colorant à mordant, ne contient pas d'hydro- xyles voisins. Des études systématiques lui montrèrent que le groupement

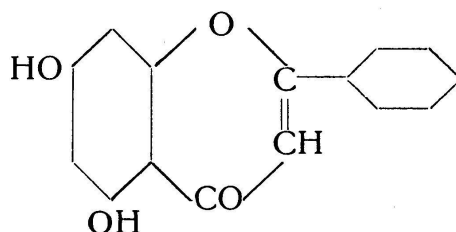


qui se trouve dans le flavonol



est en lui-même déjà „tinctogène“ c'est-à-dire facilitant la fixation sur oxydes métalliques, mais que son pouvoir est augmenté considérablement par la présence d'autres hydroxyles dans la molécule.

D'autre part la position ortho d'un OH vis-à-vis du groupe CO, tel qu'il existe par exemple dans la chryisine



n'a pas grande influence tinctogène; ce colorant ne tire pour ainsi dire pas.

### Théories générales sur la coloration.

*Berichte*: **24**, 150, 156, 1695; **29**, 1492, 1886; **30**, 1183, 2138, 2947; **31**, 726; **32**, 1029; **39**, 88; 92, 4037; **41**, 1335.

*Centralblatt*: 1897 I. 693 et passim dans un grand nombre de travaux.

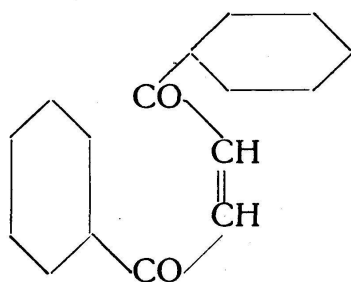
Dans beaucoup de ses mémoires Kostanecki donne des aperçus généraux sur ce qui, d'après lui, donne la coloration aux corps, c'est-à-dire sur les groupements chromophoriques. Il appuie en particulier sur le fait que tous les chromophores contiennent de doubles liaisons et que le carbone doublement lié,  $C=C$ , est un chromophore, tandis que triplement lié,  $C\equiv C$ , il ne l'est plus. Le pouvoir chromophorique de  $C=C$  est toutefois moindre que celui de CO. Quand dans une molécule il y a plusieurs chromophores leur effet s'additionne.

Ainsi la benzyl-acétophénone  $C_6H_5CH_2 \cdot CH_2CO \cdot C_6H_5$  est blanche tandis que la benzylidène-acétophénone  $C_6H_5CH=CH-CO \cdot C_6H_5$ , qui contient en outre de CO encore le chromophore  $C=C$  est jaune. Les dérivés de l'aldéhyde cinnamique  $C_6H_5CH=CH-COH$  sont toujours plus colorés que ceux de la benzaldéhyde  $C_6H_5-COH$ .

La cétone  $C_6H_4OH \cdot CH=CH \cdot CO-CH=CH \cdot C_6H_5$  a une coloration plus marquée que les deux cétones  $C_6H_4OH-CH=CH-COC_6H_5$  et  $C_6H_4OH \cdot CO-CH=CH \cdot C_6H_5$ .

Les oxycétones simples se dissolvent dans les alcalis en jaune et teignent les mordants d'aluminium en jaune; les oxycétones non saturées se dissolvent en orange ou rouge et teignent l'alumine en orange, par exemple  $C_6H_5CO \cdot CH=CH-C_6H_3(OH)_2$  (les OH en ortho). Quand il y a encore un chromophore CO en plus, comme dans l'indanedione, la teinture devient rouge,  $C_6H_4 \begin{matrix} -CO \\ -CO \end{matrix} \rangle C=CH-CH_2-C_6H_3(OH)_2$ . Un groupe  $CH_2$  acide est auxochrome. L'anhydrodiindanedione est colorée en rouge.

La dicétone



la substance-mère du groupe indigotique est une espèce de  $\alpha$ -naphtoquinone dont le noyau s'est ouvert.

Les cétones  $R-CO-CH=CH-CH=CH-R$  et  $R-CO-CO-CH=CH-R$  sont analogues aux orthoquinones; les cétones  $R-CH=CH-CO-CH=CH-R$  et  $R-CO-CH=CH-CO-R$  le sont aux paraquinones.

Dans une conférence faite devant la Société Helvétique des Sciences naturelles à Zurich en 1896 l'auteur donne un essai de classification des matières colorantes organiques d'après le nombre et la nature des chromophores.

a) Matières colorantes avec un seul chromophore.

$C = C$  Di-bi-phénylène-éthène.

$C = O$  Oxycétones, Oxycoumarines, Oxyxanthonés, Oxyflavones.

$C = N$  Auramine, Thioflavine, Colorants quinoléiques.

$N \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}$  Colorants nitrés.

$N = N$  Colorants azoïques.

$N - N$  Colorants azoxy.  
 $\parallel$   
 $O$

b) Matières colorantes avec plusieurs chromophores.

$\alpha$ ) Chromophores streptostatiques (en chaîne ouverte).

$C = C$  Oxycétones non saturées, Indogénides, Oxindogénides.

$C = O$

$C = O$  Oxydicétones, Oxydixanthonés.

$C = O$

$C = N$  Colorants hydrazoniques.

$C = N$

$N = N$  Colorants disazoïques.

$N = N$

$C = O$  Indigo.

$C = C$

$C = O$

$\beta$ ) Chromophores cyclostatiques  
(en chaîne fermée, du type de la quinone).

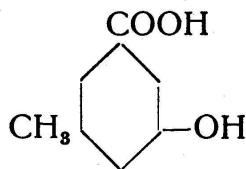
	C = C	C = O	C = N
C = O	Aurines Benzéines Phtaléines	Oxycétones	—
C = N	Dérivés de la Rosaniline Pyronines	Indophénols Nitrosophénols	Indamines Azines Safranines Indulines

**Travaux divers.**

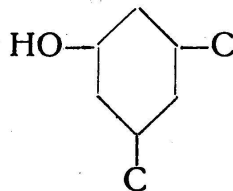
*Berichte*: 18, 250; 19, 2318; 21, 3119.

**Synthèse de l'acide nitrococcussique.**

En nitrant l'acide oxy-méta-toluique symétrique



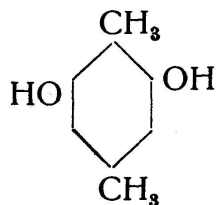
il se forme nettement un dérivé trinitré dont l'identité avec l'acide nitrococcussique obtenu par Warren de la Rue au moyen de l'acide carminique de la cochenille fut établie avec certitude. Ce fait démontre que l'acide carminique contient le squelette



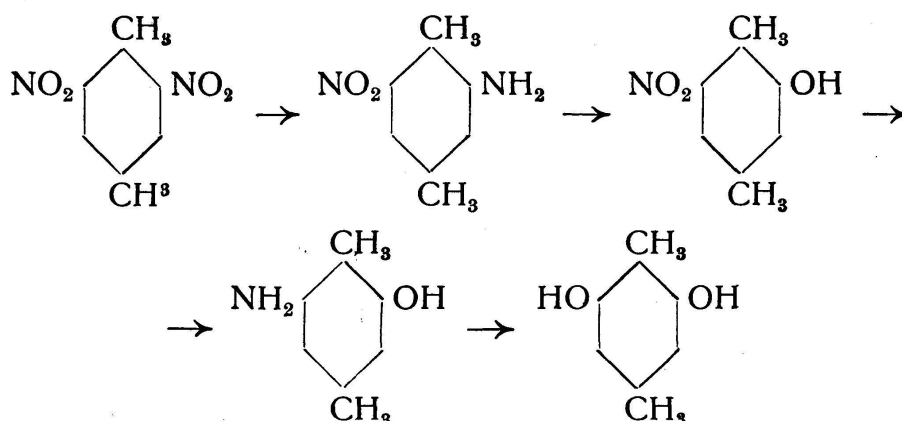
L'acide m-oxytoluique soumis à l'action de l'acide sulfurique donne, comme l'acide m-oxybenzoïque, un mélange de diméthyl-dioxy-anthraquinones.

### Synthèse de la $\beta$ -Orcine.

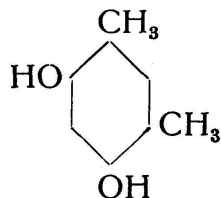
La méthyl-orcine



fut préparée par le cycle de réactions ci-dessous



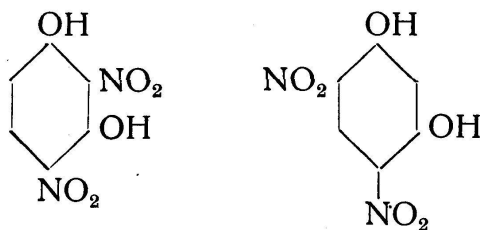
elle était identique avec la  $\beta$ -orcine de Stenhouse et Groves. Chauffé avec le bicarbonate de potasse la  $\beta$ -orcine ne fournit pas l'acide correspondant, tandis que la m-Xylorcine



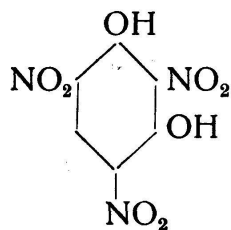
se laisse carboxyler à la température de 130°.

### Sur la constitution de l'acide styphnique.

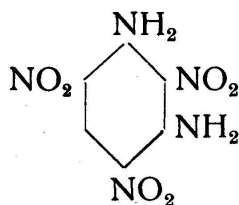
L'acide styphnique, le trinitrorésorcine, fut obtenu par nitration des deux dinitrorésorcines, la voisine et la symétrique.



Sa constitution ne peut donc être que



formule que Noelting et Collin avaient déjà déduite de sa transformation en trinitrophénylène-diamine.



Les résumés succincts ci-dessus montrent l'étendue de l'œuvre accomplie dans un espace de 26 ans par Kostanecki et nous font sentir à nouveau quelle perte a été pour la science la mort prématurée de ce travailleur infatigable. Que de beaux travaux étions-nous encore en droit d'attendre de celui qui avait déjà tant produit! A ces regrets voués au savant disparu s'ajoutent, encore plus profonds, ceux que nous occasionne la perte de l'ami dont le souvenir ne s'effacera jamais de notre cœur.

*Liste des travaux de Stanislas de Kostanecki  
par ordre chronologique.*

(Presque tous ces travaux ayant paru dans les *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin*, nous ne répéterons pas chaque fois le nom de cette publication, même en abréviation; nous ne mettrons que le chiffre du volume en caractère gras et les pages en petits caractères.)

**1884.** Ber. 17.

1. Ueber p. Azokresole. Mit C. Liebermann. 130.
2. Einiges über Azoverbindungen. Mit C. Liebermann. 876.

**1885.** Ber. 18.

3. Synthese der Nitrocococussäure. Mit St. Niementowski. 250.
4. Ueber ein neues Isomeres des Euxanthon. Mit A. Bistrzycki. 1983.
5. Ueber die isomeren Dioxydimethylantrachinone. Mit St. Niementowski. 2138.
6. Ueber einige von der Stellung bedingte Reactionen. Mit C. Liebermann. 2142.
7. Zur Einführung der Carboxylgruppe in die Phenole. 3202.

**1886.** Ber. 19.

8. Ueber Oxyanthrachinonsynthesen aus m - Oxybenzoesäure und Benzoesäure. Mit C. Liebermann. 329.
9. Ueber die Spectra der methylierten Oxyanthrachinone. Mit C. Liebermann. 2327.
10. Ueber die Synthese des  $\beta$ -Orcins. 2318.
11. Ueber die Bildung von Euxanthinsäure aus Euxanthon mit Hilfe des thierischen Organismus. 2918.

**1887.** Ber. 20.

12. Ueber die Färbeeigenschaften und die Synthesen der Oxyanthrachinone. Mit C. Liebermann. *Liebig's Annalen*. **240**, 245—304.
13. Ueber das Dinitrosocresorcin. 3133.
14. Synthesen von Anthracumarinen mittelst Zimmtsäure und m-Oxybenzoesäuren. 3137.
15. Zur Kenntniss der beizenfärbenden Farbstoffe. 3146.

**1888.** Ber. 21.

16. Ueber nitrosierte Resorcinazofarbstoffe. 3109.
17. Ueber die isomeren Phenyl-disazoresorcine. 3114.
18. Zur Constitution der Styphninsäure. Mit B. Feinstein. 3119.

**1889.** Ber. 22.

19. Ueber das Mononitroso und das Dinitroso-Naphtoresorcin. 1342.
20. Zur Kenntniss der beizenziehenden Farbstoffe. 1347.
21. Ueber einige Azofarbstoffe des Naphtoresorcins. 3163.

**1891.** Ber. 24.

22. Ueber das Gentisin I. Monatshefte für Chemie. 12, 205.
23. Ueber das Gentisin II. Mit E. Schmidt. Ibid. 318.
24. Ueber die Färbeeigenschaften der Nitrosooxychinoline. 150.
25. Ueber Chinolindioxime. Mit M. Reicher. 156.
26. Zur Geschichte der Oxyazofarbstoffe. Mit J. D. Zibell. 1695.
27. Synthesen von Oxyxanthonen. Mit B. Nessler. 1894.
28. Zur Constitution der Orthooxyazofarbstoffe. Mit S. Ganelin. 3976.
29. Ueber einige Oxyxanthane. Mit B. Nessler. 3980.

**1892.** Ber. 25.

30. Ueber Xanthane und Oxyxanthane der Naphtalin- und Chinolinreihe. 1640.
31. Ueber die vier isomeren Monoxyxanthane. Mit R. Rutishauser. 1648.
32. Ueber einige Nebenproducte bei der Darstellung von Oxyxanthonen. Mit S. Seidmann. 1654.

**1893.** Ber. 26.

33. Ueber die Constitution der Monoxyxanthane. Mit E. Dreher. 71.
34. Notiz ueber die 2.3 Oxynaphtoësäure. 2897.
35. Ueber das Chrysin. 2901.
36. Ueber einige Oxy- $\beta$ -Phenylcumarine. Mit C. Weber. 2906.

**1894.** Ber. 27.

37. Ueber die Constitution des Euxanthon. 1989.
38. Ueber einige Derivate der Oxyxanthane und ueber das Maclurin. Mit E. Koenig. 1994.
39. Ueber das Benzoresorzin. Mit A. Kumarowsky. 1997.
40. Synthese des Gentisins. Mit Tambor. Wiener Monatshefte für Chemie 1894. I. 15.

**1895.** Ber. 28.

41. Ueber die Constitution des Fisetins. Mit Tambor. 2302.
42. Ueber ein neues Reductionsproduct des Xanthon. Mit Gurgenzanz. 2310.
43. Ueber einen weiteren synthetischen Versuch in der Gentisinreihe. Mit Tambor. Wiener Monatshefte für Chemie 1895, 16, 919.

**1896.** Ber. 29.

44. Essai de classification des matières colorantes organiques. Arch. d. Sc. phys. Genève [4] 2. Oktober 1896. Versuch zur Klassifizierung organischer Farbstoffe. Centralblatt, 1897. I. 693 (en traduction complète).

45. Ueber Oxybenzalacetophenone. Mit H. Bablich. 233.
46. Ueber  $\alpha$ -Cumaryl-phenylketon. Mit Tambor. 237.
47. Zur Einwirkung der Aldehyde auf Ketone. Mit Cornelson. 240.
48. Ueber Derivate des 2.-Oxybenzalacetophenons. Mit E. Oppelt. 244.
49. Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Acetophenon. Mit G. Rossbach. 1488.
50. Ueber die Einwirkung von Alkalien auf Benzalacetophenon und Benzaldiacetophenon. Mit Tambor. 1495.
51. Zur Einwirkung des Benzaldehydes auf Chloracetypyrogallol. Mit L. Kesselkaul. 1886.
52. Ueber die Aether einiger ungesättigter Oxyketone. Mit M. Schneider. 1891.
53. Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Methyl-p.-tolylketon. Mit G. Rossbach. 2245.
54. Ueber die Einwirkung des Furoles auf Acetophenon. Mit L. Podrajansky. 2248.

**1897.** Ber. 30.

55. Ueber das Dioxy 3'-4'-benzalindandion. 1183.
56. Ueber Monooxybenzalindandione. Mit L. Laczkowski. 2138.
57. Ueber das Cinnamyliden-3'-4'-dioxy-cumaranon. Mit R. Haller. 2947.

**1898.** Ber. 31.

58. Synthese des Oxy-3-flavons. Mit T. Emilewicz. 696.
59. Ueber das  $\alpha$ -Naphtoflavon. 705.
60. Synthese von Flavonderivaten. Mit W. Feuerstein. 710.\*
61. Ueber Oxybenzalbromindanone. Mit W. Klobski. 720.
62. Ueber das 2-Oxy-Dibenzalacetone. Mit D. Maron. 726.
63. Synthese des Flavons. Mit W. Feuerstein. 1757.
64. Ueber das 2-Brom Flavon. Mit A. Ludwig. 2951.

**1899.** Ber. 32.

65. Ueber das Aethoxy-3'-piperonalcumaranon. Mit T. Emilewicz. 309.
66. Ueber das Piperonalcumaranon. Mit W. Feuerstein. 315.
67. Ueber das 4'-Methoxy-benzalcumaranon. Mit F. Herstein. 318.
68. Ueber das 3'-4'-Dioxy-flavon. Mit F. Osius. 321.
69. Synthese des 2-Oxy-flavons. Mit Levy und Tambor. 326.
70. Zur Kenntniss des Brasilins. Mit W. Feuerstein. 1024.
71. Ueber das 3-2'-Dioxy-flavon. Mit R. v. Salis. 1030.
72. Ueber das 4'-Oxy-naphtoflavon. Mit E. Keller. 1034.
73. Ueber das 2'Aethoxy- $\alpha$ -naphtoflavon. Mit D. Alperin. 1037.
74. Die sechs isomeren Monooxybenzalacetophenone (Monooxychalkone). Mit Tambor. 1921.
75. Ueber das 2'-4'-Dioxy-flavon. Mit S. Oderfeld. 1926.

76. Ueber einige Alkylaether des 3-3'-4'-Trioxy-benzalcumaranons. Mit A. Rózycki. 2257.
77. Versuche zur Synthese von Chrysinderivaten. Mit Tambor. 2260.
78. Synthese des Chrysin. Mit Emilewicz und Tambor. 2448.

**1900. Ber. 33.**

79. Ueber das 3-3'-Dioxy-flavon. Mit B. v. Harpe. 322.
80. Ueber das 2-3'-4'-Trioxy-flavon. Mit Th. Schmidt. 326.
81. Aufbau des Flavons aus seinen Spaltungsproducten. Mit Tambor. 330.
82. Ueber das 3- $\beta$ -Methyl-oxy-Pheno- $\gamma$ -pyron ( $\beta$  methyl-oxy-3-chromon). Mit M. Bloch. 471.
83. Ueber das 2-3'-Dioxy-flavon. Mit J. Blumstein. 1478.
84. Ueber die Oxime einiger Flavone. 1483.
85. Synthese des 1, 3, 4'-Trioxy-flavons. (Apigenin.) Mit Czajkowski und Tambor. 1988.
86. Ueber das  $\beta$ -Methyl-chromon. Mit M. Bloch. 1998.
87. Ueber das 2-2'-Dioxy-flavon. Mit A. Seifart. 2509.
88. Ueber das  $\beta$  Methyl-2-oxy-chromon. Mit C. Crivelli. 2512.
89. Ueber das 4'-Oxy-flavon. Mit S. Grossmann. 2515.
90. Synthese des Luteolins. Mit Rózycki und Tambor. 3410.

**1901. Ber. 34.**

91. Ueber eine Bildungsweise von Chromonderivaten. Mit Rózycki. 102.
92. Ueber das 1, 3, 4'-Trioxy-flavon. Mit J. Steuermann. 109.
93. Zur Synthese des Luteolins. Mit E. Diller. 1449.
94. Ueber ein Isomeres des Apigenins. Mit F. Webel. 1454.
95. Ueber das 3'-Oxy-flavon. Mit Tambor. 1690.
96. Synthesen in der Chromongruppe. Mit Tambor. 1693.
97. Synthese des Oxy-3-chromons. Mit L. Paul und Tambor. 2475.
98. Studien in der Chromongruppe. Mit L. Lloyd. 2942.
99.  $\alpha$ -Aethyl-luteolin. Mit Rózycki. 3719.
100. Ueber das 3-3'.4'-Trioxy-flavon. Mit Rózycki. 3721.

**1902. Ber. 35.**

101. Ueber das  $\alpha$  Naphtochromon. Mit Froemsdorff. 859.
102. Ueber das 1, 3-Dioxy-chromon. Mit Ruijter de Wildt. 861.
103. Synthese des 3-Oxy  $\beta$  benzylchromons. Mit Hannach. 866.
104. Studien über das Brasilin. Mit V. Lampe. 1667.
105. Studien über das Brasilin. Mit E. Bollina und Tambor. 1675.
106. Versuche zur Synthese von Oxy-flavonolen. Mit Tambor. 1679.
107. Zur Kenntnis des Catechins. Mit Tambor. 1867.
108. Zur Kenntnis des Catechins. Mit R. Krembs. 2410.

109. Ueber ein beizenziehendes 3. 3' 4' 5' Tetraoxy-flavon. Mit E. Plattner. 2544.
110. Ueber das 2-Oxy-chromon. Mit E. David. 2547.
111. Ueber den Abbau des Brasilins. Mit L. Paul. 2608.
112. Ueber das 3. 3' 5'. Trioxy-flavon. Mit P. Weinstock. 2885.
113. Ueber das Chromon. Mit R. Heywang. 2887.
114. Zum Abbau des Brasilins. 4285.

**1903. Ber. 36.**

115. Synthese des 3. 4. Dioxy-chromons. Mit E. David. 125.
116. Ueber das 3. 4. Dioxy- $\beta$ -methylchromon. Mit M. Blumberg. 2191.
117. Ueber ein Umwandlungsproduct der Muttersubstanz des Brasilins. Mit L. Lloyd. 2193.
118. Ueber gefärbte Umwandlungsproducte des Brasilins. Mit L. Lloyd. 2199.
119. Naphtalin aus Umwandlungsproducten des Haematoxylin. Mit A. Rost. 2202.
120. Synthese des 3. 4.-Dioxy-flavons. Mit G. Woker und Tambor. 4235.

**1904. Ber. 37.**

121. Synthese des 2-Oxy-flavonols. Mit V. Lampe. 773.
122. Synthese eines Isomeren des Fisetins (2. 3'-4'-Trioxy-flavonol). Mit S. Kugler. 779.
123. Synthese des 2-4'-Dioxy-flavonols. Mit M. L. Stoppani. 781.
124. Synthese des Fisetins. Mit Lampe und Tambor. 784.
125. Versuche zur Synthese gelber Pflanzenfarbstoffe. Mit Tambor. 792.
126. Synthese des 2-3'-Dioxy-flavonols. Mit A. Ottmann. 957.
127. Synthese des 3-Oxy-flavonols. Mit M. L. Stoppani. 1180.
128. Synthese des Quercetins. Mit Lampe und Tambor. 1402.
129. Synthese des Kämpferols. Mit Lampe und Tambor. 2096.
130. Ueber das 1. 3. Dioxy- $\beta$ -Methyl-chromon. Mit E. Jochum. 2099.
131. Synthese des 2. 2'-Dioxy-flavonols. Mit A. Katschalowsky. 2346.
132. Eine zweite Synthese des Luteolins. Mit S. Fainberg. 2625.
133. Ueber das 3. 4. 2'-Trioxy-flavonol. Mit S. S. Cohen. 2627.
134. Ueber das 3. 4. 3'-Trioxy-flavonol. Mit O. Schleifenbaum. 2631.
135. Synthese des Flavanons. Mit W. Szabranski. 2634.
136. Synthese des Galangins. Mit Lampe und Tambor. 2803.
137. Ein Isomeres des Galangins. Mit F. Dobrzynski. 2806.
138. Synthese des Flavonols. Mit W. Szabranski. 2819.
139. Zweite Synthese des Chrysin. Mit V. Lampe. 3167.
140. Ueber Flavindogenide. Mit A. Katscholowsky. 3169.
141. Ueber das 3-2'-Dioxy-flavonol. Mit A. Szlagier. 4155.
142. Ueber das 3-3'-Dioxy-flavonol. Mit A. Widmer. 4159.
143. Ueber das 3. 4'-Dioxy-flavonol. Mit K. Juppen. 4161.

**1905. Ber. 38.**

144. Zweite Synthese des Apigenins. Mit M. Breger. 931.
145. Ueber das 3-Oxy-flavonol. Mit A. Gutzeit. 933.
146. Ueber ein Isomeres des Quercetins. Mit Fr. Rudse. 935.
147. Ueber das 2-Methoxy-stilbern. Mit C. Funk. 939.
148. Ueber einige Stilbenderivate. Mit J. Sulser. 941.
149. Ueber das 2-Oxy-dibenzyl. Mit A. Rost und W. Szabránski. 943.
150. Ueber das 4'-Oxy-flavonol. Mit A. Edelstein. 1507.
151. Berichtigung bezügl. 0-Oxy-dibenzyl. 1548.
152. Ueber hydroxylärmere Vorstufen des Fisetins. Mit J. Berstein und C. Fraschina. 2177.
153. Ueber ein Isomeres des Kämpferols (Trioxy 3. 4. 4' flavonols). Mit B. Schreiber. 2748.
154. Zur Synthese des Fisetins. Mit S. Nitkowski. 3587.

**1906. Ber. 39.**

155. Synthese des 2-2', 4'-Trioxy-flavonols. Mit E. Bonifazi und Tambor. 86.
156. Ueber die Färbeeigenschaften des 3, 2' 4'-Trioxy-flavonols. Mit Lampe und Triulzi. 92.
157. Synthese des Morins. Mit Lampe und Tambor. 625.
158. Zur Kenntnis des Catechins. Mit V. Lampe. 4007.
159. Zur Kenntnis des Maclurins. Mit V. Lampe. 4014.
160. Synthese des Maclurinpentamethyläthers. Mit Tambor. 4022.
161. Zur Kenntniss der Leukoverbindungen von Oxyketonen. Mit B. Koenig. 4027.
162. Ueber einige 0.-Oxy-fural-acetophenone. Mit St. Courant. 4031.
163. Ueber das 3'-4'-Dioxy  $\alpha$  naphthoflavonol. Mit P. Bigler. 4034.

**1907. Ber. 40.**

164. Aufspaltung des sauerstoffhaltigen Ringes im Catechin. Mit V. Lampe. 720.
165. Synthesen von Leuko-cumaranketonen. Mit Lampe und Marschalk. 3660.
166. Weitere Synthesen in der Flavongruppe. 3669.
167. Zur Kenntnis des Catechins. Mit V. Lampe. 4910.

**1908. Ber. 41.**

168. Ueber zwei Mono-oxy- $\alpha$ -naphthoflavonole. 783.
169. Einwirkung von Benzoylchlorid auf Xanthen. Mit J. Heller. 1324.
170. Ueber eine Eliminierung der Methoxylgruppe. Mit V. Lampe. 1327.
171. Studien in der Cumarangruppe. Mit V. Lampe. 1330.
172. Ueber die Funktionen des Doppelchromophors — CO — C = C —. Mit F. Zwyer. 1335.

173. Brasan aus Naphtalin. Mit V. Lampe. 2373.  
174. Zur Kenntnis der Brasanchinone. Mit V. Lampe. 2800.

1909. Ber. 42.

175. Synthesen in der Brasangruppe. Mit A. Grafmann. 822.  
176. Ueber das 2-Oxy-stilben. Mit Tambor. 825.  
177. Versuche zur Synthese des Chromenols und seiner Derivate. Mit Czaplicki und Lampe. 827.  
178. Studien in der Cumarangruppe. Mit Tambor. 901.  
179. Zur Kenntnis der Cumarangruppe. Mit H. Dumont. 911.

1910. Ber. 43.

180. Zur Kenntnis der Cumarongruppe. Mit A. v. Graffenried. 2155.  
181. Ueber einige Derivate des 2-Styrylcumarons. Mit J. Abelin. 2157.  
182. Zur Kenntnis des Curcumins. Mit Milobedzka und Lampe. 2163.

---

**Conférences traitant des sujets d'ensemble.**

183. Les synthèses dans les groupes de la flavone et de la chromone. Conférence faite devant la Société chimique de Paris le 2 mai 1903. (Bulletin de la Société chimique de Paris, 1903, Supplément.)  
184. Ueber die Constitution des Brasilins und des Hämatoxylin. (Zeitschrift für Farben und Textil-Chemie III, 4. 1904.)
-