

einigem Stehen eine ganz ähnliche bläuliche Fluorescenz annahm, wie sie bisher als charakteristisch für das Kämpferid angesehen wurde. Erst der Vergleich mit dem 1.3-Dioxy-flavonol belehrte uns, dass das Jahn'sche Präparat reines Galangin war. Es schmolz bei 215—216° und sein Schmelzpunkt wurde durch Zusatz des synthetischen Productes nicht verändert. Es färbte auch genau so wie das 1.3-Dioxy-flavonol die Thonerdebeize nicht allzu kräftig, aber doch schön gelb an. Hiernach war an der Identität des 1.3-Dioxy-flavonols mit dem Galangin nicht mehr zu zweifeln.

Zum Ueberfluss haben wir noch die Acetylverbindungen der beiden Galangine dargestellt. Sie waren in warmem Alkohol leicht löslich und krystallisierten in weissen, seidenglänzenden Nadeln, die den von Jahn's angegebenen Schmelzpunkt 140—142° besasssen. Ein Gemisch beider Präparate schmolz gleichfalls bei 140—142°.

Analyse des Acetyl-1.3-Diacetoxy-flavonols:

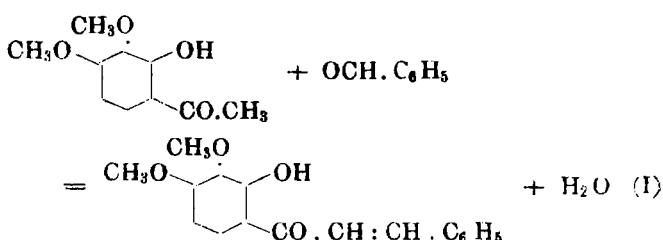
C₂₁H₁₆O₈. Ber. C 63.63 H 4.04.
Gef. » 63.61, 4.13.

Bern, Universitätslaboratorium.

421. F. Dobrzański und St. v. Kostanecki: Ueber ein Isomeres des Galangins.

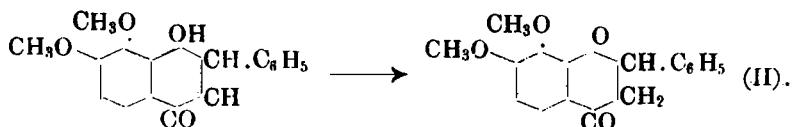
(Eingegangen am 6. Juli 1904.)

Vor kurzem haben Kostanecki, Tambor und Woker über das 3.4-Dimethoxy-flavanon berichtet, welches sie bei der Paarung des Gallacetophenondimethyläthers mit Benzaldehyd in geringer Menge erhalten haben. Bessere Ausbeuten an diesem Flavanon werden erzielt, wenn man durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Gallacetophenondimethyläther das 2'-Oxy-3'.4'-Dimethoxy-chalkon (I) darstellt:



¹⁾ Diese Berichte 36, 4243 [1903].

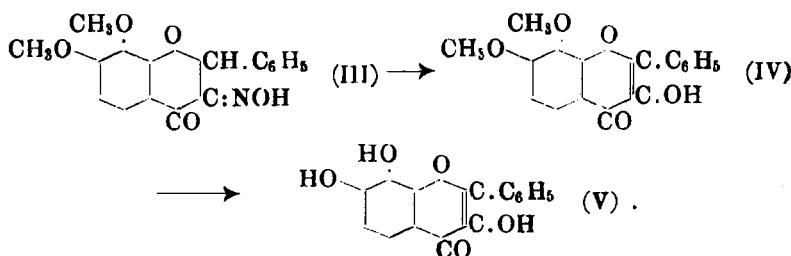
und dieses Chalkon nach der Methode von Kostanecki, Lampe und Tambor¹⁾ in das 3,4-Dimethoxy-flavanon (II) umwandelt:



Die Darstellung des 2'-Oxy-3',4'-Dimethoxy-chalkons haben bereits Kostanecki, Tambor und Woker beschrieben. Für seine Umwandlung in das 3,4-Dimethoxy-flavanon hat uns folgende Vorschrift gute Dienste geleistet.

Eine Lösung von 10 g 2'-Oxy-3',4'-Dimethoxy-chalkon in einem Liter Alkohol wird mit verdünnter Schwefelsäure (50 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 250 ccm Wasser) versetzt und 24 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühlrohr erhitzt. Der auf Wasserzusatz erhaltene Niederschlag besteht aus 3,4-Dimethoxy-flavanon und unverändertem Chalkon. Die Trennung der beiden Körper lässt sich durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff bewerkstelligen, in welchem Lösungsmittel das Flavanon viel schwerer löslich ist als das Chalkon. Die Ausbeute an reinem Flavanon beträgt 65 pCt. des angewandten Chalkons.

Das 3,4-Dimethoxy-flavanon lässt sich wie alle Flavanone leicht nitrosiren. Das entstandene Isonitroso-3,4-Dimethoxy-flavanon (III) spaltet beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren Hydroxylamin ab und geht in das 3,4-Dimethoxy-flavonol (IV) über, welches durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure entmethylirt wird, indem das 3,4-Dioxy-flavonol (V), ein Isomeres des Galangins²⁾, entsteht.

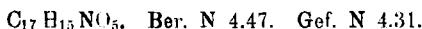


Isonitroso-3,4-Dimethoxy-flavanon (Formel III). Die Darstellung dieser Verbindung geschiebt durch Zusatz von Amylnitrit (6 g) und rauchender Salzsäure (20 g) zu einer auf 70° erwärmten alkoholischen Lösung des 3,4-Dimethoxy-flavanons (2 g). Das mit

¹⁾ Diese Berichte 27, 787 [1904].

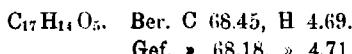
²⁾ s. die vorstehende Mittheilung.

Wasser ausgefällte Reactionsproduct wird mit verdünnter Natronlauge ausgezogen, die alkalische Lösung vom unveränderten Flavanon abfiltrirt und mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuert. Der entstandene Niederschlag lässt sich aus Benzol umkristallisiren. Er bildet weisse Nadeln, die bei 166° unter Zersetzung schmelzen und von verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe aufgenommen werden.

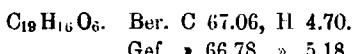


Das Isonitroso-3.4-Dimethoxy-flavanon färbt die Scheurer'schen Beizen schwächer an als diejenigen Isonitroso-flavanone, welche einen Hydrochinonkern enthalten. Auf Kobaltbeize werden bräunlich-gelbe Färbungen erzielt.

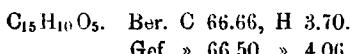
3.4-Dimethoxy-flavonol (Formel IV). Die Ueberführung des eben beschriebenen Isonitroso-flavanons in das 3.4-Dimethoxy-flavonol erfolgt glatt durch Kochen seiner essigsauren Lösung mit 10-prozentiger Schwefelsäure. Das in schönen Nadeln abgeschiedene Reactionsproduct ist chemisch reines 3.4-Dimethoxy-flavonol. Es kristallisiert sehr schön aus ziemlich viel Alkohol, indem es lange, blassgelbe Nadeln bildet, welche bei 203° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit grünlich-gelber Farbe aufgenommen werden. Thonerdebeize färbt diese Verbindung blassgelb an.



Das Acetyl-3.4-Dimethoxy-flavonol, $\text{C}_{15}\text{H}_7\text{O}_2(\text{OCH}_3)_2$, (O.CO.CH_3), krystallisiert aus Alkohol in weissen Täfelchen, welche bei 185° schmelzen.



3.4-Dioxy-flavonol (Formel V). Durch längeres Kochen mit Jodwasserstoffsäure lässt sich das 3.4-Dimethoxy-flavonol vollständig entmethyliren. Der durch Eintragen des Reactionsgemisches in Natriumbisulfatlösung erhaltene Niederschlag wird zunächst aus viel kochendem Wasser, dann aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Man erhält so blassgelbe Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten und bei 249° schmelzen.



Das 3.4-Dioxy-flavonol ist in Alkalien mit rothgelber Farbe leicht löslich. Es zieht kräftig auf gebeizte Stoffe, indem auf Thonerdebeize orangegelbe Färbungen entstehen. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe aufgenommen.

Das Acetyl-3.4-Diacetoxy-flavonol, $C_{15}H_7O_2(O.CO.CH_3)_2$, krystallisiert aus Alkohol, in welchem Lösungsmittel es schwerer löslich ist als das isomere Triacetyl-Galangin, in weissen Nadeln, welche bei 210^0 schmelzen.

$C_{21}H_{16}O_8$. Ber. C 63.63, H 4.04.
Gef. » 63.74, » 4.23.

Bern. Universitätslaboratorium.

422. J. v. Braun: Ueber Cyan-benzolsulfamide primärer Basen.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 9. Juli 1904.)

Vor einiger Zeit machte ich die Beobachtung, dass, wenn man Benzolsulfanilid bei Gegenwart von Alkali mit Bromcyan zusammenbringt, eine sehr schnelle Umsetzung stattfindet, welche in guter Ausbeute das leicht zu reinigende Phenylcyanbenzolsulfamid, $C_6H_5.SO_2.N(C_6H_5).Na + BrCN = BrNa + C_6H_5.SO_2.N(C_6H_5).CN$, liefert. Da der Körper unter Eliminirung sowohl des Benzolsulfato- als auch des Cyan-Restes leicht zu Anilin verseift wird, so hoffte ich, dass die Reaction vielleicht ein Mittel an die Hand geben würde, um Benzolsulfamide primärer Basen, die bekanntlich sehr häufig entweder schlecht oder garnicht krystallisiren und daher schwer zu reinigen sind, in besser krystallisirende und daher leichter zu reinigende Cyan-derivate überzuführen, aus denen dann die primären Basen in reinem Zustande regenerirt werden sollten. Diese Hoffnung hat sich bei der Ausdehnung der Versuche auf Benzolsulfoderivate anderer primärer Basen nur zum geringen Theil erfüllt. Benzolsulfamide, die sich von p -Substitutionsproducten des Anilins ableiten, ergaben zwar einen ähnlich glatten Reactionsverlauf, wie Benzolsulfanilid, dagegen zeigte sich, dass Derivate der aliphatischen Amine die Cyanproducte nur in mässiger Ausbeute liefern, und dass die σ -substituirten aromatischen Basen die Reaction nur sehr träge eingehen. Eine praktische allgemeinere Bedeutung — als Reinigungsmittel für Basen primärer Natur — dürfte der Methode also kaum beizumessen sein.

Die Cyanbenzolsulfamide werden am besten durch successiven Zusatz von 1 Mol. alkoholischem Kali und 1 Mol. BrCN zu der alkoholischen Lösung der Sulfamide gebildet, nach Beendigung der Reaction durch Wasser ausgefällt, von anhaftendem Sulfamid durch Zerreiben mit Alkali befreit und entweder durch Umkrystallisiren oder