

gasen als Mittel von sechs Bestimmungen, 19.2 pCt. Sauerstoff. Gleichzeitig konnte beobachtet werden, dass bei Anwendung einer Temperatur über ca. 70° der Sauerstoffgehalt der Abgase in der Woulf'schen Flasche wesentlich wieder zunahm. Die auf dem Boden befindliche Säure zeigte einen Gehalt von 2.068 pCt. Salpetersäure. In derselben Weise wurden noch eine Reihe weiterer Versuche ausgeführt, die im wesentlichen zu denselben Resultaten führten.

Es wurde dann nochmals versucht, mit Hilfe von im Vacuum siedender flüssiger Luft möglichst sämtliche Stickoxyde zu condensiren. Dabei wurde zwar ein hellgrün gefärbtes Condensationsproduct erhalten, das im wesentlichen aus flüssigem Stickstoff bestand, bei der Verflüchtigung aber wieder den charakteristischen Geruch nach Stickstoffoxyden, sowie saure Reaction zeigte.

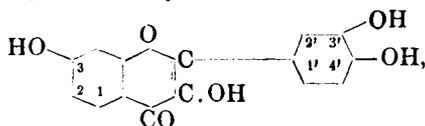
Die beschriebenen Versuche sollen demnächst in grösserem Maassstabe und unter Anwendung höherer Stromstärken wiederholt werden.

Chemisches Laboratorium der Berg-Akademie Berlin.

381. J. Berstein, C. Fraschina und St. v. Kostanecki:
Ueber hydroxylärmere Vorstufen des Fisetins.

(Eingegangen am 27. Mai 1905.)

Vom Fisetin (3.3'.4'-Trioxy-flavonol),



leiten sich 14 hydroxylärmere Vorstufen ab. Sie sind im hiesigen Laboratorium in den letzten Jahren bis auf zwei erhalten worden, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

Monooxyderivate des Flavons: 3-Oxy-flavon¹⁾, 3'-Oxy-flavon²⁾, 4'-Oxy-flavon³⁾, Flavonol⁴⁾,

¹⁾ Emilewicz und Kostanecki, diese Berichte 31, 696 [1898].

²⁾ Kostanecki und Tambor, diese Berichte 34, 1690 [1901].

³⁾ Grossmann und Kostanecki, diese Berichte 33, 2009 [1900].

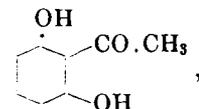
⁴⁾ Kostanecki und Szabrański, diese Berichte 37, 2819 [1904].

Dioxyderivate des Flavons: 3,3'-Dioxy-flavon¹⁾, 3,4'-Dioxy-flavon²⁾, 3',4'-Dioxy-flavon, 3-Oxy flavonol³⁾, 3'-Oxy-flavonol⁴⁾, 4'-Oxy-flavonol⁵⁾,

Trioxyderivate des Flavons: 3,3',4'-Trioxy-flavon⁶⁾, 3,3'-Dioxy-flavonol⁷⁾, 3,4'-Dioxy-flavonol⁸⁾, 3',4'-Dioxy flavonol.

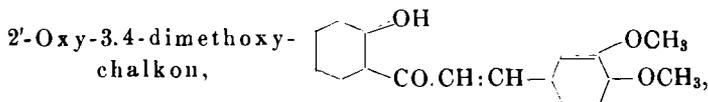
Es erschien uns nun von Interesse, auch die beiden letzten noch fehlenden Verbindungen darzustellen, um nach Kenntniss sämtlicher hydroxylärmerer Vorstufen des Fisetins den Einfluss einer jeden Hydroxylgruppe auf die Eigenschaften dieses Farbstoffs verfolgen zu können. Ueber die Synthese dieser beiden Vorstufen des Fisetins referiren wir in der heutigen Mittheilung.

Von allen gelben Pflanzenfarbstoffen konnten wir bisher nur das Fisetin in der eben besprochenen Weise studiren. Die vollständigen Reihen hydroxylärmerer Vorstufen der übrigen, natürlichen, gelben Farbstoffe (Chrysin, Apigenin, Luteolin, Galangin, Kämpferol, Quercetin) konnten noch nicht dargestellt werden. Die genannten Flavonfarbstoffe enthalten nämlich alle eine Hydroxylgruppe in der Stellung 1; um somit die 1-Oxy-flavone und 1-Oxy-flavonole nach den bekannten

Methoden darzustellen, wäre das Isoresacetophenon, ,

erforderlich, welches jedoch schwer zugänglich ist.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des 3',4'-Dioxy-flavons und des 3',4'-Dioxy-flavonols diene uns das



welches wir durch Condensation des Veratrumaldehyds mit *o*-Oxy-acetophenon unter den von Feuerstein und Kostanecki⁹⁾ bei der Darstellung des 2'-Oxy-chalkons angegebenen Bedingungen erhalten haben. Es krystallisirt aus Alkohol in orangegelben Tafeln vom

1) Harpe und Kostanecki, diese Berichte 33, 322 [1900].

2) Kostanecki und Osius, diese Berichte 32, 321 [1899].

3) Kostanecki und Stoppani, diese Berichte 37, 1180 [1904].

4) Gutzeit und Kostanecki, diese Berichte 38, 933 [1905].

5) Edelstein und Kostanecki, diese Berichte 38, 1507 [1905].

6) Kostanecki und Rózycki, diese Berichte 34, 3721 [1901].

7) Kostanecki und Widmer, diese Berichte 37, 4159 [1904].

8) Juppen und Kostanecki, diese Berichte 37, 4161 [1904].

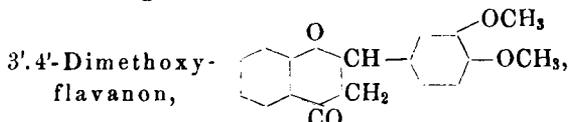
9) Diese Berichte 31, 715 [1898].

Schmp. 115°, welche von concentrirter Schwefelsäure mit rothgelber Farbe aufgenommen werden.

$C_{17}H_{16}O_4$. Ber. C 71.83, H 5.63.

Gef. » 71.85, » 6.07.

Die Umwandlung dieses Chalkons in das

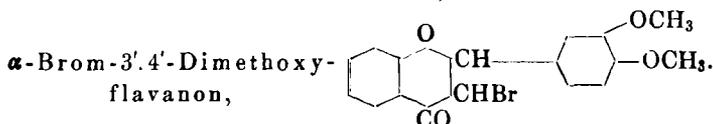


erfolgt, wenn man seine alkoholische Lösung mit gewöhnlicher Salzsäure (auf 5 g Chalkon 150 g Salzsäure) versetzt und die durch Zusatz von etwas Alkohol klar gemachte Flüssigkeit am Rückflusskühler so lange erhitzt, bis die anfangs gelbroth gefärbte Flüssigkeit dunkelroth geworden ist. Das durch Zusatz von Wasser ausgefällte Product wird alsdann mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt.

In reinem Zustande krystallisirt das 3'.4'-Dimethoxy-flavanon in weissen Blättchen, welche bei 123—125° schmelzen und von alkoholischer Natronlauge mit Orange-Farbe aufgenommen werden. Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen roth und ergeben eine orangeroth gefärbte Lösung.

$C_{17}H_{16}O_4$. Ber. C 71.83, H 5.63.

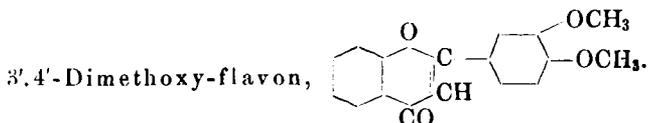
Gef. » 71.46, » 6.12.



Die Bromirung geschah in Schwefelkohlenstofflösung. Die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückgebliebene gelbe Masse wurde beim Uebergiessen mit warmem Alkohol farblos und krystallisirte aus Benzol-Alkohol in weissen Prismen, die bei 160° unter Gasentwicklung schmolzen.

$C_{17}H_{15}BrO_4$. Ber. C 56.19, H 4.13, Br 22.04.

Gef. » 56.08, » 4.32, » 21.93.

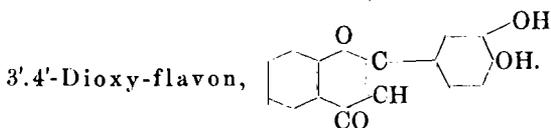


Zur Darstellung dieser Verbindung lässt man das α -Brom-3'.4'-dimethoxy-flavanon in Benzol auflösen, setzt zu der möglichst eingeeengten Lösung heissen Alkohol und alsdann concentrirte Kalilauge hinzu. Diese Flüssigkeit färbt sich rothgelb, und auf Wasserzusatz erhält man einen krystallinischen Niederschlag, der nach nochmaligem Um-

krystallisiren aus Alkohol weisse Nadeln bildet, welche bei 154—155° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe aufgenommen werden. Die verdünnte, alkoholische Lösung der reinen Verbindung fluorescirt intensiv violett.

$C_{17}H_{14}O_4$. Ber. C 72.34, H 4.96.

Gef. » 72.01, » 5.14.



Beim Erwärmen des 3'.4'-Dimethoxy-flavons mit starker Jodwasserstoffsäure geht der grösste Theil der Substanz in Lösung, und nach einigem Kochen scheidet sich das gebildete 3'.4'-Dioxy-flavon als eine krystallinische Masse aus. Nach dem Eintragen der Reactionsmasse in Natriumbisulfidlösung krystallisirt man den erhaltenen Niederschlag aus Alkohol um. Aus der stark eingeeengten Lösung erhält man hellgelb gefärbte Drusen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 243°.

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

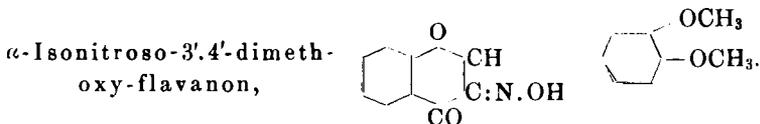
Gef. » 70.77, » 4.21.

Das 3'.4'-Dioxy-flavon wird von verdünnter Natronlauge leicht aufgenommen; die Lösungsfarbe ist hellorange. Beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen intensiv gelb und gehen allmählich mit schwach grünlich gelber Farbe in Lösung. Gebeizte Baumwolle färbt diese Verbindung kräftig an, und zwar Thonerdebeize hellgelb, Eisenbeize, je nach der Stärke der Beize, grau bis schwarz.

Das 3'.4'-Diacetoxy-flavon, $C_{15}H_8O_2(O.CO.CH_3)_2$, bildet, aus concentrirtem oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt, weisse, glänzende Nadeln, welche bei 171° schmelzen.

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

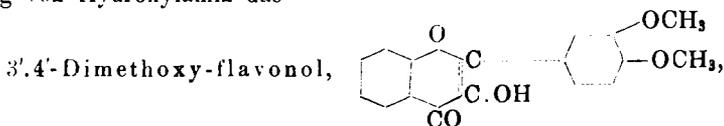
Gef. » 67.41, » 4.37.



Lässt man auf eine heisse, alkoholische Lösung des 3'.4'-Dimethoxy-flavanons Amylnitrit und Salzsäure einwirken, so resultirt das α -Isonitroso-3'.4'-dimethoxy-flavanon, welches aus concentrirter Benzollösung in farblosen, zu Rosetten vereinigten Nadeln krystallisirt. Dieselben zersetzen sich bei 159° unter Gasentwicklung und sind in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe leicht löslich. Beim Ausfärben wurden auf Kobaltheize orangegelbe Färbungen erzielt.

$C_{17}H_{15}NO_5$. Ber. N 4.37. Gef. N 4.63.

Löst man diese Nitrosoverbindung in Eisessig auf, setzt 10-prozentige Schwefelsäure hinzu und kocht, so bildet sich unter Abspaltung von Hydroxylamin das



ein aus Alkohol in prachtvollen, gelben Nadeln krystallisierender Körper.

$C_{17}H_{14}O_5$. Ber. C 68.45, H 4.69.

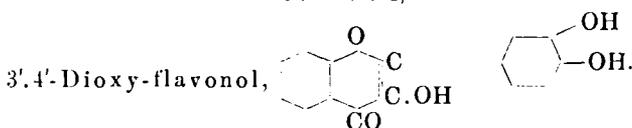
Gef. » 68.37, » 5.01.

Es schmilzt bei 199–200° und wird von concentrirter Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe aufgenommen. Gebeizte Baumwolle färbt es an, und zwar die Thonerdebeize schön gelb, die Eisenbeize schwach braun. Beim Erwärmen mit Natronlauge geht es mit gelber Farbe in Lösung; beim Erkalten scheidet sich ein schwer lösliches, gelbes Natriumsalz aus.

Das Acetyl-3'.4'-Dimethoxy-flavonol, $C_{15}H_7O_2(O.CH_3)_2(O.CO.CH_3)$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, farblosen Nadeln, welche bei 130–131° schmelzen.

$C_{19}H_{16}O_6$. Ber. C 67.06, H 4.70.

Gef. » 67.24, » 4.92.



Durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure lässt sich das 3'.4'-Dimethoxy-flavonol glatt entmethyliren. Der beim Eingiessen des Reaktionsgemisches in Natriumbisulfidlösung erhaltene Niederschlag wird in ziemlich viel Alkohol gelöst und diese Lösung stark eingengt. Man erhält so kurze, breite, gelbe Nadeln, welche bei 303° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{15}H_{10}O_5$. Ber. C 66.66, H 3.70.

Gef. » 66.39, » 4.04.

Das 3'.4'-Dioxy-flavonol wird von verdünnter Natronlauge mit gelbrother Farbe aufgenommen. Es färbt gebeizte Stoffe kräftig an; auf Thonerdebeize werden orange gelbe, auf Eisenbeize graue bis schwarze Färbungen erzielt. Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen gelb und ergeben eine grünlich-gelb gefärbte Lösung.

Das Acetyl-3'.4'-Diacetoxy-flavonol, $C_{15}H_7O_2(O.CO.CH_3)_3$, krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 199–200°.

$C_{21}H_{16}O_8$. Ber. C 63.63, H 4.04.

Gef. » 63.64, » 4.26.

Zum Schluss möchten wir darauf aufmerksam machen, dass die beizenziehenden Oxy-flavone auf Thonerdebeize ein reineres Gelb erzeugen als die entsprechenden Oxy-flavonole. Das 3'.4'-Dioxy-flavon (s. oben), das 3.4 Dioxy-flavon¹⁾, das 2.3'.4'-Trioxy-flavon²⁾ und das 3.3'.4'-Trioxy-flavon³⁾ färben alle diese Beize rein gelb an, während die entsprechenden Oxy-flavonole, nämlich das 3'.4'-Dioxy-flavonol (s. oben), das 3.4-Dioxy-flavonol⁴⁾, das 2.3'.4'-Trioxy-flavonol⁵⁾ und das 3.3'.4'-Trioxy-flavonol (Fisetin)⁶⁾ orangegelbe Färbungen liefern. Auch beim Vergleich der mittels Luteolin (1.3.3'.4'-Tetraoxy-flavon) bzw. Quercetin (1.3.3'.4'-Tetraoxy-flavonol) erzielten Färbungen ist ein ähnlicher Unterschied zu bemerken. Das Luteolin färbt Aluminiumbeize jonquillegelb an; das Quercetin ergibt ein weniger lebhaftes Gelb, welches einen Stich in's Bräunliche besitzt.

Bern, Universitätslaboratorium.

382. Alfred Stock: Ueber zwei Modificationen der Töpler'schen Quecksilberluftpumpe.

[Aus dem I. Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. Mai 1905.)

Die Benutzung von Quecksilberluftpumpen bürgert sich in den chemischen Laboratorien immer mehr ein; in vielen Fällen ist das tiefe Vacuum, welches sie erreichen lassen, mit grösstem Vortheil zu verwenden, sei es z. B. dass man von der damit zu erzielenden grossen Erniedrigung der Siedepunkte Gebrauch machen oder eine Reaction bei absolutem Luftausschluss vornehmen will, oder dass ein grösserer Apparat mit einem ganz reinen Gas gefüllt werden soll.

Die bekannten Quecksilberluftpumpen sind Abänderungen zweier Typen, der Töpler'schen und der Sprengel'schen. Die Sprengel-Pumpen haben bei manchen sonstigen Vorzügen den einen grossen Nachtheil, dass ihre Leistungsfähigkeit sehr vermindert wird, sobald das Quecksilber oder das Fallrohr verunreinigt werden; und das ist bei vielen chemischen Operationen nicht zu vermeiden. Da sind nach meiner Erfahrung die Töpler-Pumpen vorzuziehen.

1) Woker, Kostanecki und Tambor, diese Berichte 36, 4242 [1903].

2) Kostanecki und Schmidt, diese Berichte 33, 326 [1900].

3) Kostanecki und Rózycki, diese Berichte 34, 3721 [1901].

4) Dobrzyński und Kostanecki, diese Berichte 37, 2806 [1904].

5) Kostanecki und Kugler, diese Berichte 37, 781 [1904].

6) Kostanecki, Lampe und Tambor, diese Berichte 37, 784 [1904].