

488. Helen Abbott Michael: Zur Constitution des Phloretins. (Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Feststellung der Constitution des Phloridzins und des Phloretins beruht auf einer Untersuchung von Hugo Schiff ¹⁾, welcher durch Acetylirung die Gegenwart von fünf Hydroxylen in der ersten und von zwei solcher Gruppen in der letzten Verbindung bewiesen hat. Von diesem Resultat ausgehend hat Schiff das Phloretin als einen Aether der Phloretinsäure und des Phloroglucins aufgefasst, welcher, da er nach dieser Auffassung ein Carboxyl enthält, eine Säure darstellen solle. Diese Vorstellung der Constitution steht aber im Widerspruch mit den lediglich phenolartigen Eigenschaften des Phloretins und es schien mir daher von Interesse, das Studium des Phloretins wieder aufzunehmen.

Zur Acetylirung des Phloretins wurde ein Stückchen wasserfreien Zinkchlorids in 20 g Essigsäureanhydrid in der Hitze aufgelöst und zu der heissen Lösung, nach und nach und nur in kleinen Mengen auf einmal, 5 g bei 100° getrocknetes Phloretin zugefügt. Der Kolben wurde mit einem Luftkühler verbunden und die Lösung auf ganz kurze Zeit zum Kochen gebracht; der Inhalt desselben wurde in eine Porzellanschale gegossen und nach dem Erkalten die krystallinisch erstarrte Masse mit kaltem Wasser übergossen. Das Wasser wurde von Zeit zu Zeit erneuert; nach zwei bis drei Tagen blieb eine schwach gefärbte, feste Masse zurück, die im Vacuum getrocknet wurde. Nach vollständigem Trocknen wurde sie mit wenig wasserfreiem Aether ausgezogen, der Rückstand abfiltrirt und mit Aether nachgewaschen, wodurch eine amorphe Masse entfernt wurde, und der nun fast farblos gewordene Rückstand drei bis fünf Mal aus heissem, absolutem Alkohol krystallisirt. Die gleiche Substanz ist auch durch Anwendung von wasserfreiem Natriumacetat als Wasserentziehungsmittel dargestellt worden; in diesem Fall wurden auf 1 g Phloretin 0.5 g des Natriumsalzes und etwa 4 g Anhydrid angewendet und das Gemisch fünfzehn Minuten in einem Kochsalzbade erhitzt. Nach dem Ausziehen des Reactionsproducts mit Wasser erhält man den Körper in fast weissem Zustand, dessen weitere Reinigung wie oben angegeben vorgenommen wurde. Auch durch Gebrauch von Zinntetrachlorid, ein Reagens, das, meines Wissens, man bisher nicht zur Acetylirung angewandt hat, kann man das gleiche Acetylproduct erhalten. Aus 10 g Phloretin wurde nach der Acetatmethode etwa 9 g Rohproduct, aber daraus wurden nur 3 g reines Product gewonnen. Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum getrocknet.

¹⁾ Ann. d. Chem. 156, 1.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}O_5(C_2H_3O)_2$.

Procente: C 63.7, H 5.0.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{11}O_5(C_2H_3O)_3$.

Procente: C 63.00, H 5.00,

Gef. » » 62.65, 62.70, 62.70, » 5.49, 5.32, 5.32.

Der Körper bildet schöne, farblose Nadeln, die bei 93.5—94.5° schmelzen und in kaltem Eisessig, Aceton, Benzol, Essigäther und Chloroform löslich, in Ligroin und kaltem Aether unlöslich sind. Um zu ermitteln, ob Phloretin aus dem Acetylderivat zurückgewonnen werden konnte, wurde das Acetylproduct mit 3 procentigem, wässrigem Kali übergossen und das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur so lange sich selbst überlassen, bis gänzliche Lösung erfolgt war. Beim Ansäuern der Lösung fiel ein Körper aus, der in Betreff seiner Eigenschaften und Aussehen mit denen des Phloretins übereinstimmte. Das rohe Product schmolz bei etwa 220° und es kann daher wohl kein Zweifel obwalten, dass Phloretin wirklich vorlag. Obwohl die Verbrennungsergebnisse viel besser mit den theoretischen Zahlen eines Trials mit denen eines Diacetylphloretins übereinstimmten, so wurde wegen der verhältnissmässig kleinen Differenz zwischen den beiden Zahlenreihen die Anzahl der Acetylgruppen direct bestimmt und zwar nach der von Herzig¹⁾ angegebenen Methode. Eine gewogene Menge der Substanz wurde mit einem Ueberschuss 10 procentiger Kalilauge im zugeschmolzenen Rohr 10 Stunden auf 100° erhitzt, der Inhalt des Rohres in einen Kolben gebracht, mit Phosphorsäure angesäuert und zuerst längere Zeit mit Dampf behandelt, zuletzt im Vacuum zur Trockne abdestillirt. Die Bestimmung der Essigsäure im Destillate geschah wie Herzig angegeben hat; es ist hervorzuheben, dass bei der Behandlung von Phloretin auf gleiche Weise kein saures Destillat gewonnen wurde.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}O_5(C_2H_3O)_2$.

Procente Acetyl: 22.05,

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{11}O_5(C_2H_3O)_3$.

Procente Acetyl: 32.20,

Gef. » » 33.39, 33.68.

Nach diesem Resultat kann man nicht zweifeln, dass Phloretin nicht zwei, sondern mindestens drei Hydroxylgruppen enthält, wie es Schiff aus seinen Versuchen gefolgert hat. Um zu erfahren, ob das amorphe Schiff'sche Product wirklich von dem oben beschriebenen Körper verschieden ist, wurden die Angaben von Schiff zur Darstellung des Acetylderivats vermittelt Essigsäureanhydrid ohne Anwendung eines Wasserentziehungsmittels genau wiederholt; beim Einengen der alkoholischen Lösung des Rohproducts wurde aber eine nicht unbedeutliche Menge der bei 94° schmelzenden Verbindung

¹⁾ Monatshefte 1884, 90.

zunächst abgeschieden. Bei einer zweiten Probe wurde das mit Wasser behandelte und im Vacuum getrocknete Rohproduct direct mit Aether ausgezogen, wodurch etwa ein Drittheil einer harzigen Masse entfernt wurde, und der Rückstand mehrmals aus Alkohol krystallisirt. Der Körper schmolz bei 94° und hatte alle Eigenschaften des Triacetylphloretins, dessen Bildung durch eine Analyse bestätigt wurde.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{11}O_5(C_2H_3O)_3$.

Procente: C 63.00, H 5.00,
Gef. » » 62.59, » 5.20.

Das harzige Nebenproduct der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phloretin repräsentirt vielleicht ein weniger acetylirtes Derivat und wird weiter untersucht.

Die Zeitdauer der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Glucoside spielt bekanntlich eine bedeutende Rolle, indem meistens nach kurzem Verlauf nur theilweise Acetylirung stattfindet; auch mit Phloretin entsteht bei längerem Erhitzen ein zweites, höher schmelzendes Acetylderivat. Das Gemisch von Phloretin, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid in den angegebenen Verhältnissen wurde 2—3 Stunden in einer kochenden Salzlösung gehalten und das Reactionsproduct wie oben für das Triacetylderivat weiter behandelt. Zur Reinigung des Products wurde es bis zum constanten Schmelzpunkt aus Alkohol krystallisirt, wozu mehrmalige Krystallisation nothwendig ist, da das Rohproduct aus einem Gemisch besteht. Die Verbrennungen wurden mit Bleichromat ausgeführt.

Gef. Procente: C 63.52, 63.10; H 5.33.

Der Körper bildet lange, weisse Nadeln, die bei $166-167^{\circ}$ schmelzen. In Eisessig, Benzol, Aceton und Essigäther ist er löslich, dagegen wird er sehr schwer von kaltem und auch schwierig von heissem Alkohol sowie von Aether aufgenommen. Die analytischen Zahlen passen nicht auf ein einfaches Derivat des Phloretins, und es ist höchst wahrscheinlich, dass der Körper ein Condensationsproduct des Triacetylphloretins darstellt. Hervorzuheben ist, dass man das gleiche Product, obwohl in geringerer Ausbeute, mittels Zinnchlorids erhält und dass das Triacetylphloretin, wieder mit Anhydrid und Natriumacetat erhitzt, ebenfalls den höher schmelzenden Körper liefert. Ich gedenke denselben weiter zu untersuchen. Nachdem diese Versuche vollendet waren, erschien eine Arbeit von Ciamician und Silber ¹⁾, die aus Phloretin ein Acetylproduct vom Schmp. $170-171^{\circ}$ gewannen und demselben die Constitution $C_{23}H_{20}O_8$ zuschreiben. Da dieser Körper als leicht löslich in Aether angegeben ist, so ist es zweifelhaft, ob wir mit der gleichen Verbindung zu thun haben.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1631.

Die Constitution des Phloretins scheint mir aus meinen Resultaten mit ziemlicher Sicherheit hervorzugehen. Dasselbe ist kein oxydarter Körper, wie Schiff annahm, sondern der Phloroglucinester der Phloretinsäure von der Constitution $C_6H_3 \begin{matrix} (OH)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{matrix} . OC . C_2H_4 . C_6H_4 . OH$, eine Auffassung, die mit der Bildung des Triacetylderivats und den Eigenschaften des Phloretins übereinstimmt.

489. Th. Methner: Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Chinaldin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf Veranlassung des Hrn. Professor Dr. A. Ladenburg untersuchte ich die Einwirkung von Formaldehyd auf Chinaldin.

Nach vielfachen Versuchen fand ich die folgende Versuchsanordnung als die zweckmässigste zur Darstellung von Chinaldinalkin, $C_9H_6N . CH_2 . CH_2(OH)$: Je 10 g Chinaldin wurden mit 9 g 40 procentiger Formaldehydlösung und 5 g Wasser eingeschmolzen und 8 Stunden im Wasserbade erhitzt. Dann wurde der gelblich oder rosa gefärbte Röhreninhalt schwach salzsauer gemacht und in einen Scheidetrichter gespült, damit hier durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether ein grosser Theil des unveränderten Formaldehyds und etwa vorhandene Schmierer entfernt werden konnten. Dann wurde alkalisch gemacht, die ausgeschiedene Base mit Aether, in dem sie sich nicht leicht löst, mehrmals ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit kohlen-saurem Kali getrocknet und der Aether abdestillirt. Man erhält dann die Base als festen Krystallkuchen und zwar 70—80 pCt. des angewandten Chinaldins.

Bemerken muss ich noch, dass es mir einmal plötzlich nicht gelang, den Inhalt einer grösseren Zahl von Röhren fest werden zu lassen, obgleich ich genau nach der angegebenen Vorschrift gearbeitet hatte. Ich erhielt immer nur einen dicken, zähen Syrup, der selbst nach $2\frac{1}{2}$ monatlichem Stehen über Schwefelsäure im luftleeren Exsiccator nicht fest wurde und auch durch kein anderes Mittel fest zu erhalten war. Spätere, genau nach derselben Vorschrift verarbeitete Röhren ergaben wieder glatt die feste Base.

Die Base ist in kaltem Wasser, trockenem Aether, Benzol und verdünntem Alkohol fast unlöslich. Löslich ist sie in heissem Wasser, feuchtem Aether, heissem Benzol, absolutem Aethyl- und Methylalkohol. Aus Aether krystallisirt sie in weissen bis gelblichen, stark glänzenden Blättchen und Nadelchen, bei langsamem Verdunsten in