

Erhitzt man aber 0.5 g Dioxyphenyläther mit 5 ccm Bromwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.49) und einigen Körnchen rothen Phosphor während 4 Stunden auf 180—190°, so gelingt es, aus dem dunkelbraun gefärbten Röhreninhalt durch Ausziehen mit Aether, Waschen der ätherischen Lösung mit Lauge und darauf folgende Destillation des Lösungsmittels 0.4 g (87 pCt. der Theorie) schwach braun gefärbtes Diphenylendioxyd zu gewinnen. Das Rohproduct schmilzt gegen 115—116° und wird durch Destillation gereinigt. Das Destillat bildet eine wasserklare Flüssigkeit, die zu langen, farblosen Krystallnadeln erstarrt. Sie schmelzen bei 119° und sind mit Wasserdampf schwer flüchtig.

0.1634 g Sbst.: 0.4672 g CO₂, 0.0666 g H₂O.

C₁₂H₈O₂. Ber. C 78.24, H 4.38.

Gef. » 77.98, » 4.56.

Es zeigte sich in der Folge, dass es nicht nöthig ist, vom *o*-Dioxyphenyläther auszugehen, sondern dass der *o*-Dimethoxyphenyläther durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf 170—190° direct Diphenylendioxyd liefert.

Das nach beiden Methoden gewonnene Diphenylendioxyd ist identisch. Benzol, Aether, Alkohol lösen es bereits bei gewöhnlicher Temperatur in reichlichen Mengen; aus Methylalkohol erhält man lange, asbestähnliche Nadeln.

Das 2,3-Dinaphtylendioxyd bildet fast farblose Blättchen, die bei 326° schmelzen und deren Lösung in Pyridin oder Toluol hübsch blau fluorescirt.

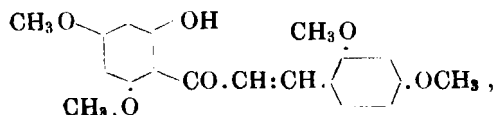
Die Untersuchung wird fortgesetzt.

87. St. v. Kostanecki, V. Lampe und J. Tambor:
Synthese des Morins.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. Januar 1906.)

Vor zwei Jahren haben wir über das 2'-Oxy-4'.6'.2,4-tetramethoxy-chalkon,

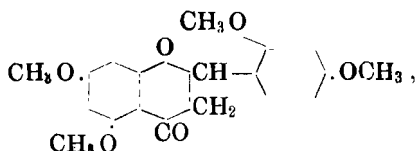


berichtet und angegeben, dass es voraussichtlich auf dem von uns gefundenen Wege zum Morin führen würde.

Die Ausarbeitung dieser Synthese erwies sich als ungemein mühsam, sie hat uns viel Material gekostet und wird vielleicht noch eine längere Zeit in Anspruch nehmen.

Die Umwandlung des erwähnten Chalkons in das 1.3.2'.4'-Tetramethoxy-flavanon geht durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit verdünnten Mineralsäuren nur langsam vor sich; wendet man dagegen stärkere Säuren an, so verschmiert der grösste Theil der Substanz. Nach der folgenden Vorschrift haben wir schliesslich das gesuchte Flavanon erhalten.

Eine Lösung von 5 g Chalkon in einem Liter Alkohol wird mit 30 g Salzsäure und 90 g Wasser versetzt und 24 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Dabei wird leider nur ein geringer Theil des Chalkons in das 1.3.2'.4'-Tetramethoxy-flavanon umgewandelt. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich die Hauptmenge des unangegriffenen Chalkons ab, während beim Verdunstenlassen der Lösung das gebildete Flavanon zusammen mit wenig Chalkon ausfällt. Durch häufiges Umkrystallisiren aus Alkohol oder aus Schwefelkohlenstoff kann alsdann das 1.3.2'.4'-Tetramethoxy-flavanon,

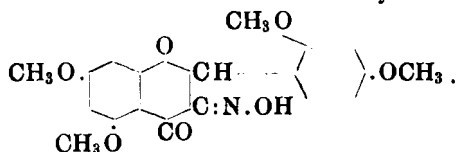


rein erhalten werden. Es bildet weisse Nadeln, welche bei 167—168° schmelzen und von alkoholischer Natronlauge mit gelber Farbe gelöst werden. Beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure färben sich die Kryställchen orange und ergeben eine gelbgefärbte Lösung.

$C_{19}H_{20}O_6$. Ber. C 66.28, H 5.81.

Gef. » 66.03, » 5.88.

α -Isonitroso-1.3.2'.4'-tetramethoxy-flavanon,



Die Nitrosirung des 1.3.2'.4'-Tetramethoxy-flavanons geschah mit Amylnitrit und Salzsäure in der üblichen Weise. Das durch Lösen in Natronlauge von dem unangegriffenen Flavanon befreite α -Isonitroso-1.3.2'.4'-Tetramethoxy-flavanon krystallisirt aus Alkohol in blassgelben Nadeln, welche sich bei 199° zersetzen. Es färbt die Kobaltbeize gelb an; seine Lösung in Natronlauge ist schwach gelb gefärbt.

$C_{19}H_{19}NO_7$. Ber. N 3.75. Gef. N 3.99.

Löst man nun die eben beschriebene Isonitrosoverbindung in Eisessig auf, setzt 10-procentige Schwefelsäure hinzu und kocht nur kurze Zeit (da bei längerem Erhitzen braune, unerquickliche Producte entstehen), so erhält man auf Wasserzusatz eine stickstofffreie Substanz, welche sich aus wenig Benzol, wenn auch unter Verlusten, umkrystallisiren lässt. Die erhaltenen, weissen, bei 165° schmelzenden Nadeln lösen sich ähnlich wie das Morin in concentrirter Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe und starker grüner Fluorescenz und färben die Thonerdebeize hellgelb an, dürften aber das erwartete 1.3.2'.4'-Tetra-methoxy-flavonol nicht vorstellen, da sie beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge kein schwerlösliches Natriumsalz bilden, sondern mit schwach gelber Farbe leicht in Lösung gehen. Die Vermuthung, dass hier schon beim Erwärmen mit 10-procentiger Schwefelsäure eine partielle Entmethylirung stattgefunden habe, sodass statt des erwarteten Morin-tetramethyläthers ein Morin-trimethyläther, $C_{15}H_5O_2(OH)_2(OCH_3)_3$, entstanden sei, fanden wir bei der Analyse der Substanz bestätigt.

$C_{15}H_{16}O_7$. Ber. C 62.79, H 4.65.
Gef. » 62.80, » 4.99.

Leider war die Menge des erhaltenen Aethers zu gering, um den in Rede stehenden Vorgang völlig aufzuklären; wir sahen uns genöthigt, den Rest des uns zur Verfügung stehenden Materials für die Ueberführung in das 1.3.2'.4'-Tetraoxy-flavonol zu verwenden.

Das durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.9) erhaltene Reactionsproduct wurde in Natriumbisulfidlösung eingetragen, alsdann scharf getrocknet und behufs Trennung von einem beigemengten braunen Nebenproducte mit Aether extrahirt. Nach dem Verjagen des Aethers und Umkrystallisiren des Rückstandes aus verdünntem Alkohol erhielten wir das 1.3.2'.4'-Tetraoxy-flavonol als hellgelbes, krystallinisches Pulver, welches genau so, wie das uns von Hrn. Geigy freundlichst zur Verfügung gestellte Morin, bei 290° unter Zersetzung schmolz. Auch das Gemisch der beiden Präparate schmolz bei 290°. Die Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure war bei beiden Verbindungen die gleiche (schwach gelbe Farbe und starke bläulichgrüne Fluorescenz), und sie färbten die Scheurer'schen Beizen genau in derselben Weise an.

Wir hoffen, bei der Wiederholung dieses Versuchs das 1.3.2'.4'-Tetraoxy-flavonol ebenso schön krystallisirt wie das Morin des Hrn. Geigy zu erhalten. Hierzu ist aber eine grössere Menge von Phloroglucintrimethyläther erforderlich, deren Beschaffung bis vor kurzem mit Schwierigkeiten verknüpft war.

Wir konnten die früheren Synthesen der gelben Pflanzenfarbstoffe rasch erledigen, da wir uns während der vier Jahre, in denen wir

nach einer Darstellungsmethode von Oxy-flavonolen gesucht haben, fortwährend Phloroglucintrimethyläther dargestellt haben. Unser Vorrath ist jetzt aber völlig erschöpft, und das für die Darstellung des Phloroglucintrimethyläthers geeignete Rohmaterial — Rückstände von der Verarbeitung der Cotorinde — war jahrelang überhaupt nicht käuflich zu haben. Erst jetzt sind wir durch das Entgegenkommen der Firma E. Merck in Darmstadt in den Besitz einer Quantität dieses Productes gelangt, dessen Aufarbeitung jedoch noch längere Zeit erfordern wird.

Aus diesem Grunde haben wir es für angezeigt gehalten, diese vorläufige Mittheilung zu machen.

Bern, Universitätslaboratorium.

88. Julius Schmidlin: Die Magnesiumverbindung des Triphenyl-chlor-methans. Neue Darstellungsmethoden für Triphenyl-methan und Triphenyl-essigsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. schweizer. Polytechnicums in Zürich.]
(Eingegangen am 25. Januar 1906; mitgetheilt in der Sitzung am 29. Januar von Hrn. J. Houben.)

Die Verwerthung der Grignard'schen Reaction pflegt bei complicirteren Gebilden manche Schwierigkeiten zu bereiten, die indess durch Anwendung von Katalysatoren vermieden werden können. Sachs und Ehrlich ¹⁾ bedienten sich des Aethylmagnesiumbromides als Ueberträger, und Baeyer ²⁾ gab dem schon von Grignard ³⁾ angewandten Jodzusatz eine eigenartige, neue Form, indem er das Magnesium mit heissen Joddämpfen »activirte« und durch die dergestalt ermöglichte Heranziehung jodirter Aniline in den Bereich der Magnesiumarylhaloïd-Synthesen schöne Erfolge erzielte.

Die Triphenylhalogenmethane sind bis jetzt noch nicht mit Erfolg im Sinne der Grignard'schen Reaction verwendet worden, obschon die Einwirkung von Metallen auf diese Körper schon zu wiederholten Malen studirt worden ist und zu einigen interessanten Entdeckungen geführt hat.

Elbs ⁴⁾ hat schon 1884 mittelst Natrium das Halogen zu entziehen versucht, um zum Hexaphenyläthan zu gelangen; aber das Metall wirkte nicht ein. Andererseits lieferte mit Magnesium verschmolzenes Triphenylbrommethan Phenylendiphenylmethan, das schon

¹⁾ Diese Berichte 36, 2775 [1903].

²⁾ Diese Berichte 38, 2759 [1905].

³⁾ Compt. rend. 132, 1182 [1901].

⁴⁾ Diese Berichte 17, 700 [1884].