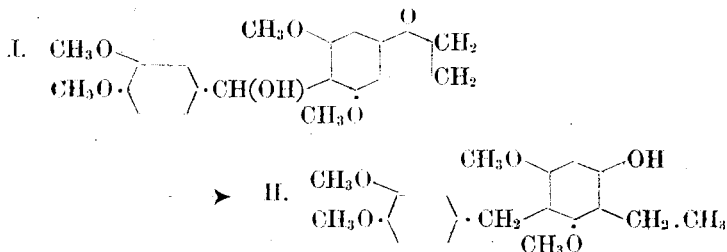


100. St. v. Kostanecki und V. Lampe: Aufspaltung des sauerstoffhaltigen Ringes im Catechin.

(Eingegangen am 9. Februar 1907.)

Reduziert man den Catechintetramethyläther (I) mit metallischem Natrium und Alkohol, so erhält man ein in Alkali lösliches Öl, welches beim Methylieren mit Dimethylsulfat einen schön krystallisierenden Methyläther liefert. Die Analyse dieses Äthers zeigte, daß das bei der Reduktion entstandene Produkt ein Sauerstoffatom weniger und zwei Wasserstoffatome mehr enthält, als der Catechintetramethyläther.

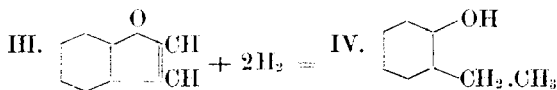
Unter Zugrundelegung der Catechinformel von Kostanecki und Lampe¹⁾ läßt sich dieser Vorgang nur so erklären, daß das im Catechintetramethyläther befindliche alkoholische Hydroxyl eliminiert und der Cumaranring unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen geöffnet worden ist:



Der Methyläther des entstandenen Desoxy-hydro-catechintetramethyläthers (II) wäre demnach als das 2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-3-äthyl-diphenylmethan aufzufassen.

Für die Richtigkeit dieser Ansicht möchten wir heute folgende Belege erbringen.

Alexander²⁾ hat bei der Reduktion des Cumarons (III) mit metallischem Natrium und Alkohol neben Cumaran *o*-Äthylphenol (IV) erhalten. Er veranschaulichte diesen Vorgang durch folgende Gleichung:



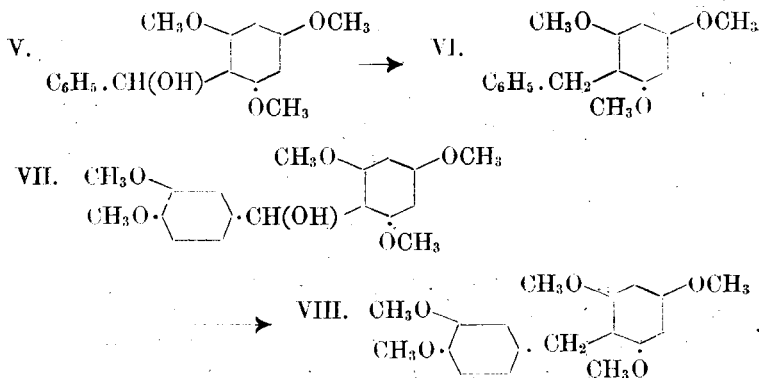
Wir glauben, daß das *o*-Äthylphenol durch Einwirkung von metallischem Natrium und Alkohol auf primär gebildetes Cumaran entsteht.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 4007 [1906].

²⁾ Diese Berichte **25**, 2409 [1892].

und daß wir hier mit einer wichtigen Reaktion zu tun haben, welche die Aufspaltung eines Cúmaranringes ermöglicht¹⁾. Es sollen nun verschiedene Cumarane nach dieser Richtung untersucht werden.

Um uns zu überzeugen, ob die Benzhydrole bei der Behandlung mit metallischem Natrium und Alkohol in Diphenylmethane übergehen, haben wir das Benzhydroal par excellence in der in Rede stehenden Weise reduziert und glatt das Diphenylmethan erhalten²⁾. Unter ganz denselben Bedingungen gingen auch der Leuko-Benzophloroglucintrimethyläther (V) und der Leuko-Maclurinpentamethyläther (VII) in das 2.4.6-Trimethoxy-Diphenylmethan (VI) resp. in das 2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-Diphenylmethan (VIII) über.

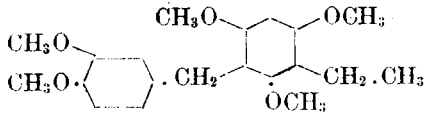


Das zuletzt erwähnte Diphenylmethanderivat enthält nur eine Äthylgruppe weniger als der Desoxy-hydro-catechin pentamethyläther. Beide Körper sehen sich zum Verwechseln ähnlich, so daß der genetische Zusammenhang des Maclurins mit dem Catechin hier deutlich sichtbar wird.

¹⁾ Störmer (diese Berichte **36**, 3982 [1903]), welcher durch Einwirkung von metallischem Natrium und Alkohol auf das 1-Phenyleumarone 1-Phenylcumarone neben *o*-Oxydibenzyl erhalten hat, nimmt ebenfalls an, daß das *o*-Oxydibenzyl aus dem primär gebildeten 1-Phenyleumarone durch Ringsprengung entstanden ist.

²⁾ Die Reduktion des Benzophenons durch Natrium und Alkohol haben bereits Klages und Allendorff (diese Berichte **31**, 998 [1898]) ausgeführt. Sie geben an, daß hierbei in vorzüglicher Ausbeute Diphenylmethan entsteht.

Desoxy-hydro-catechin-pentamethyläther,
(2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-3-äthyl-diphenylmethan).



5 g Catechintetramethyläther¹⁾ wurden mit 20 g metallischem Natrium und der erforderlichen Menge Alkohol bei Wasserbadtemperatur reduziert. Nachdem alles metallische Natrium verschwunden war, haben wir den Alkohol durch Einleiten von Wasserdampf vertrieben, die erkaltete alkalische Lösung vom unangegriffenen Catechintetramethyläther abfiltriert und sie nach dem Ansäuern mit Äther ausgeschüttelt. Das nach der Verjagung des Äthers zurückgebliebene Öl wurde nun in der bei der Methylierung des Catechins angegebenen Weise mit Dimethylsulfat methyliert und das erhaltene krystallinische Produkt mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Wir erhielten so weiße, prismatische Nadeln, welche bei 83—84° schmolzen und beim Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure eine farblose Lösung lieferten.

$C_{20}H_{26}O_6$. Ber. C 69.36, H 7.51.
Gef. » 69.29, » 7.59.

Das 2.4.6-Trimethoxy-diphenylmethan (Benzyl-phloroglucintrimethyläther) (Formel VI) entsteht, wenn man den Benzophloroglucintrimethyläther oder den Leuko-Benzophloroglucintrimethyläther mit Natrium und Alkohol reduziert. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in langen Prismen vom Schmp. 91—93°.

$C_{16}H_{18}O_3$. Ber. C 74.41, H 6.97.
Gef. » 74.29, » 7.18.

Das 2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-diphenylmethan (Veratryl-Phloroglucintrimethyläther) (Formel VIII) haben wir durch Reduktion des Leuko-Maclurinpentamethyläthers dargestellt. Es bildet prismatische Nadeln (aus verdünntem Alkohol), welche bei 107—108° schmelzen.

$C_{18}H_{22}O_5$. Ber. C 67.92, H 6.92.
Gef. » 67.94, » 7.09.

Bern, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Kosta'necki und Tambor, diese Berichte **35**, 1867 [1902].