

469. A. Göschke und J. Tambor: Synthese des Buteins.

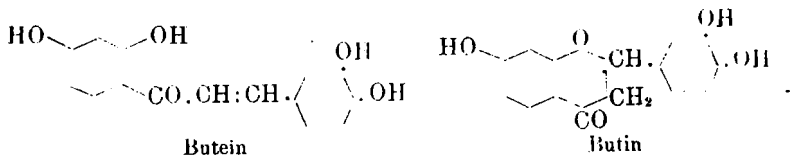
(Eingegangen am 25. November 1911.)

A. G. Perkin und Hummel¹⁾ isolierten aus den Blüten der in Indien und Birma verbreiteten *Butea frondosa* einen farblosen Körper. $C_{15}H_{12}O_5$, den sie »Butin« nannten; dieses lieferte beim Kochen mit Kalilauge ein orangefarbenes Produkt von derselben Bruttoformel, das »Butein«, welches als der Farbstoff der Blüten anzusehen ist und daraus neben dem Butin in geringer Menge gewonnen werden kann.

Das Verdienst, die Konstitution dieser beiden isomeren Verbindungen aufgeklärt zu haben, gebührt A. G. Perkin. Beim Kochen mit 50-proz. Kalilauge zerfiel das Butein in Resacetophenon und Protocatechusäure, und Perkin betrachtete auf Grund dieser Spaltungsprodukte das Butein als 2.4.4'.5'-Tetraoxy-chalkon, d. h. ein unter Wasseraustritt gebildetes Kondensationsprodukt des Resacetophenons mit dem Protocatechualdehyd. Diese Anschauung erwies sich als richtig, denn Perkin und Hummel erhielten durch Kondensation von Paeonol (*p*-Methoxy-*o*-oxy-acetophenon) mit Veratrumaldehyd den Butein-trimethyläther, der mit dem »Trimethylbutein« identisch war, das aus dem Butin bei dessen Methylierung mit Methyljodid und Kalihydrat entsteht.

Kostanecki, Lampe und Tambor²⁾ haben gezeigt, daß sich *o*-Oxychalkone beim Erhitzen ihrer alkoholischen Lösung mit Mineralsäuren in »Flavanone« umwandeln lassen. Als A. G. Perkin das Butein dieser Reaktion unterwarf, erhielt er das Butin zurück.

Danach kommen diesen beiden Körpern die von ihm aufgestellten Strukturformeln zu:



Das so einfach gebaute Butein hat sich bisher der Synthese entzogen. Wohl ließen sich, wie Konstanecki und Tambor gezeigt haben, alle sechs isomeren Monoxy-chalkone³⁾ gewinnen, aber der

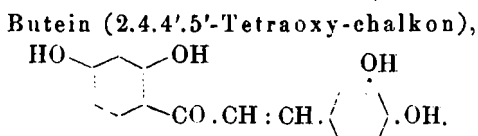
¹⁾ A. G. Perkin und Hummel, Soc. **85**, 1459 [1904]; H. Rupe, Chemie der natürl. Farbstoffe, II. Teil, S. 77.

²⁾ Kostanecki, Lampe und Tambor, B. **37**, 784 [1904].

³⁾ Kostanecki und Tambor, B. **32**, 1921 [1899].

Aufbau von Polyoxy-chalkonen war ihnen trotz vieler Mühe mißlungen.

Wir haben nun zur Gewinnung dieser Körperklasse systematisch Versuche angestellt, die uns endlich zum Ziele geführt haben. Die Synthese von Polyoxy-chalkonen ist heute ohne große Schwierigkeiten durchführbar. Es wurden bereits eine ganze Reihe von Di- und Trioxy-chalkonen dargestellt, die in einer späteren Abhandlung beschrieben werden sollen.



Eine siedende, alkoholische Lösung von 1 g (1 Mol.) Protocatechualdehyd und 1.1 g (1 Mol.) Resacetophenon versetzt man unter Umschütteln in kleinen Anteilen mit 10 g heißer, 50-prozentiger Kalilauge und hält die dunkel gefärbte Mischung 10 Minuten lang in gelindem Sieden. Man läßt erkalten, versetzt die dunkelrote, dicke Flüssigkeit mit dem doppelten Volumen Wasser und säuert sie mit verdünnter Salzsäure an. Der sorgfältig ausgewaschene, dunkelgelbe Niederschlag wird auf Ton abgepreßt und mit Benzol ausgekocht; dabei geht das unveränderte Resacetophenon in Lösung. Digiert man den Rückstand mit kaltem Äther, so wird eventuell noch vorhandener Protocatechualdehyd entfernt.

Zur vollständigen Reinigung wird das hinterbleibende Chalkonderivat acetyliert. Das aus dem reinen Acetyl-Produkt durch Verseifung mit Kalilauge erhaltene Butein krystallisiert aus verdünntem Alkohol in glänzenden, orangeroten Nadeln, die bei 210° unter Zersetzung schmelzen.

A. G. Pércin fand den Schmelzpunkt des natürlichen Buteins bei 213—215°. Wegen dieser Differenz baten wir Hrn. Perkin, den Schmelzpunkt einer Mischung seines und unseres Präparates zu bestimmen. Hr. Perkin fand diesen bei 211—213° und ist gleich uns der Ansicht, daß beide Körper identisch sind. Wir danken Hrn. Perkin auch an dieser Stelle für seine Liebenswürdigkeit.

Das aus verdünntem Alkohol krystallisierte Butein enthält 1 Mol. Krystallwasser und zeigt alle in der Literatur¹⁾ angegebenen Eigenschaften.

Beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Krystalle des Buteins rot; die schwefelsaure Lösung ist orange gefärbt, die Lösung in Natronlauge tief orangerot.

¹⁾ Rupe, Chemie d. natürl. Farbstoffe, II. Teil, S. 78.

0.1777 g lufttrockne Subst.: 0.4058 g CO₂, 0.079 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₅ + H₂O. Ber. C 62.07, H 4.83.

Gef. » 62.28, » 4.97.

0.4726 g Subst. verloren, bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, 0.0306 g H₂O.

Ber. H₂O 6.21. Gef. H₂O 6.46.

Sobald wir im Besitz einer größeren Menge von Butein sind, werden wir dessen Rückverwandlung in Butin anstreben.

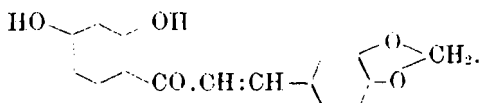
Das Tetra-acetyl-butein krystallisiert aus Methylalkohol in sehr schwach gelben Nadelchen, die bei 129° schmelzen. Wir haben aus dem natürlichen Butein, das wir der Güte des Hrn. A. G. Perkin verdanken, die Acetylverbindung dargestellt und zwischen beiden Körpern vollständige Übereinstimmung gefunden.

0.1782 g Subst.: 0.4102 g CO₂, 0.0746 g H₂O.

C₂₃H₂₀O₈. Ber. C 62.72, H 4.54.

Gef. » 62.78, » 4.68.

4'.5'-Methylenäther des Buteins,



Versetzt man die siedende Lösung von 2 g (1 Mol.) Resacetophenon und 2 g (1 Mol.) Piperonal in wenig Alkohol allmählich mit 16 g 50-prozentiger Kalilauge, so erstarrt der Kolbeninhalt. Man erwärmt das Ganze noch 5 Minuten über einer kleinen Flamme, löst nach dem Erkalten das Kaliumsalz des Chalkonderivates in Wasser auf und säuert die Lösung mit verdünnter Salzsäure an. Der sich abscheidende gelbe Körper wird nach sorgfältigem Auswaschen mit 25-prozentiger Essigsäure digeriert, um unangegriffenes Resacetophenon zu entfernen.

Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man feine, gelbe Nadeln, die bei 185° schmelzen. Ihre Lösung in Natronlauge ist dunkelgelb, in konzentrierter Schwefelsäure dunkel orangerot; ebenso färben sich die Krystalle beim Betupfen mit dieser Säure.

0.1657 g Subst.: 0.4114 g CO₂, 0.0664 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₅. Ber. C 67.60, H 4.22.

Gef. » 67.71, » 4.48.

Dieses Chalkon-Derivat läßt sich in der Wärme mit 3 Mol. Dimethylsulfat und 50-prozentiger Kalilauge vollständig methylieren. Versetzt man das alkalisch reagierende Gemisch mit viel Wasser, so scheidet sich ein Niederschlag ab, der aus Alkohol in hellgelben,

feinen Nadelchen krystallisiert, die bei 168° schmelzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkel oranger Farbe lösen. Der Körper ist das 2.4-Dimethoxy-4'.5'-methylendioxy-chalkon.

0.1666 g Sbst.: 0.4426 g CO₂, 0.076 g H₂O.

C₁₈H₁₆O₅. Ber. C 69.23, H 5.12.

Gef. » 69.19, » 5.10.

Bern, Universitätslaboratorium.

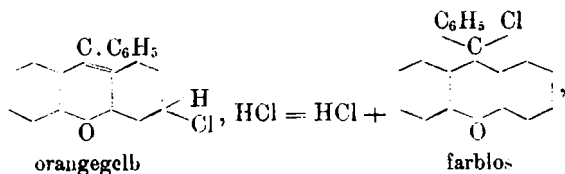
470. F. Kehrman und Joseph Knop: Über Carboxonium-Verbindungen.

(Eingegangen am 21. November 1911.)

Gomberg und Cone¹⁾ haben vor einiger Zeit die Beobachtung gemacht, daß das orangefarbene salzartige Chlorid des Phenyl-xanthydrols und eine Anzahl seiner im Kern methylierten und halogenierten Derivate im krystallisierten Zustand ein Molekül Halogenwasserstoff binden.

Erhitzt man diese farbigen Salze einige Zeit hindurch mit trockenem Benzol zum Sieden, so gehen sie farblos in Lösung, indem ein Molekül Halogenwasserstoff entweicht. Aus den farblosen Lösungen krystallisieren dann bei geeigneter Konzentration farblose, nicht salzartige Chloride vom Charakter des Triphenyl-chlor-methans.

Die genannten Forscher bringen diese Umwandlung, im Falle des Phenyl-xanthydrols beispielsweise, durch die folgende Gleichung zum Ausdruck:



indem sie dieselbe Theorie anwenden, welche Kehrman und Wentzel²⁾ früher zur Erklärung der zwei Formen des Triphenyl-methylchlorids herangezogen hatten. Sie fassen die farbigen Carbinol-Salze als chinoide Carbonium-Salze und nicht als o-chinoide Oxonium-Salze auf und neigen zu der Ansicht, daß die farbigen Formen dieser Chloride nur in Verbindung mit Mineralsäuren oder

¹⁾ A. 370, 142 [1909]. ²⁾ B. 34, 3815 [1901].