

Mitteilungen.

24. A. Göschke und J. Tambor: Synthese des Butins.

(Eingegangen am 15. Januar 1912.)

A. G. Perkin und Hummel¹⁾ ist es gelungen, das natürliche Butein in das isomere Butin umzuwandeln. Nachdem wir kürzlich die Synthese des Buteins²⁾ ausgeführt haben, berichten wir im Folgenden über die Überführung des synthetischen Buteins in Butin. Es liegt somit die vollständige Synthese dieser beiden Naturprodukte vor. Von dem ungesättigten Oxyketon Butein, das wegen der Anwesenheit des komplexen Chromophors CO.C:C die Tonerdebeize rot anfärbt, haben wir zunächst noch zwei Äther dargestellt. Den

3'.4'-Dimethyläther des Buteins

erhielten wir aus Resacetophenon und Veratrumaldehyd. Die Darstellung und Reinigung dieser Verbindung erfolgte in der bei dem 4'.5'-Methylenäther des Buteins²⁾ angegebenen Weise. Aus Alkohol krystallisiert, stellt der Dimethyläther mikroskopisch kleine, gelbe Prismen dar, die bei 203° schmelzen. Sie lösen sich in Natronlauge mit oranger, in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkel-orangeroter Farbe auf.

0.1723 g Sbst.: 0.4278 g CO₂, 0.0848 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₃. Ber. C 68.00, H 5.33.

Gef. » 67.71, » 5.50.

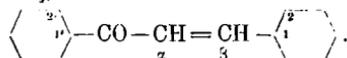
Butein-tetramethyläther.

Eine warme, alkoholische Lösung von 2 g Veratrumaldehyd (1 Mol.) und 2.2 g Resacetophenon-dimethyläther (1 Mol.) versetzt man mit 10 g heißer, 50-prozentiger Kalilauge und läßt das

¹⁾ Soc. **85**, 1459 [1904].

²⁾ B. **44**, 3502 [1911].

³⁾ Ebenda, 3504. Die Substituenten im Butein und seinen Derivaten haben wir, um Verwirrung zu vermeiden, nach der von H. Rupe (Chemie d. natürl. Farbstoffe, II. Teil, S. 80) eingeführten Weise bezeichnet. Kostanecki (B. **32**, 1923 [1899]) verwendet für das Chalkon folgende Bezifferung:



Nach Kostanecki ist das Butein das 2'.4'.3.4-Tetraoxy-chalkon: nach der von den »Berichten« (**43**, 3765 [1910]) eingeführten Bezifferung ist das Butin das 7.m.p-Trioxo-flavanou.

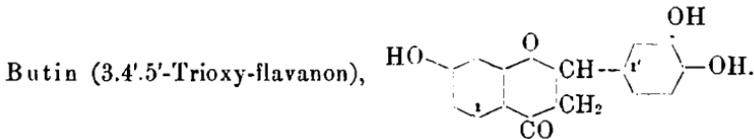
Ganze 24 Stunden stehen. Beim Verdünnen mit Wasser fällt ein Öl aus, das beim Verreiben mit Schwefelkohlenstoff erstarrt.

Aus verdünntem Methylalkohol krystallisiert der Buteintetramethyläther in weißen, schimmernden Nadelchen vom Schmp. 89°. Beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Krystalle dunkelorange; die Lösung ist orange gefärbt.

0.1752 g Subst.: 0.4431 g CO₂, 0.0962 g H₂O.

C₁₉H₂₀O₅. Ber. C 69.50, H 6.10.

Gef. » 69.00, » 6.14.



Nach der von Kostanecki, Lampe und Tambor¹⁾ gefundenen Methode haben Perkin und Hummel das Trioxy-chalkon Butein in Butin übergeführt; wir verfahren genau nach der von letzteren Autoren angegebenen Weise.

Eine Lösung von 1.5 g Butein in 50 ccm 50-prozentigem Alkohol wird mit 2 ccm Schwefelsäure versetzt und über Nacht auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Verdünnen der sauren Lösung mit etwas heißem Wasser fällt unverändertes Butein aus. Man filtriert dieses ab und gibt zum Filtrat nun viel Wasser. Nach einiger Zeit scheidet sich das Butin in gelben Nadeln ab. Aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, bildete es hellgelbe Nadeln, die bei 221° schmolzen und, an der Luft getrocknet, 1 Mol. Krystallwasser enthielten. Das natürliche Butin schmilzt bei 224–226°.

0.0864 g Butin verloren, bei 150° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, 0.0054 g H₂O.

Ber. H₂O 6.21. Gef. H₂O 6.25.

0.1732 g Subst.: 0.3943 g CO₂, 0.0738 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₅ + H₂O. Ber. C 62.07, H 4.82.

Gef. » 62.09, » 4.76.

Im Gegensatz zum Butein färbt das Butin die Scheurerschen Beizen nur sehr schwach an, wie man deutlich erkennt, wenn man sie unter genau denselben Bedingungen mit Butin und Butein anfärbt. Wir können der Angabe²⁾, daß das Butin gebeizte Zeuge genau so wie das Butein anfärbt, nicht beipflichten und glauben nicht, daß das Butin durch Beizen in Butein verwandelt wird.

Das Triacetyl-butin, C₁₅H₉O₅(CO.CH₃)₃, wurde nach der Methode von Liebermann und Hörmann erhalten. Aus Holzgeist weiße Blättchen Schmp. 123°.

¹⁾ B. 37, 784 [1904].

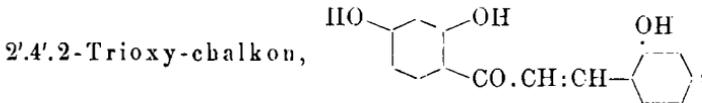
²⁾ Rupe, Chemie d. natürl. Farbstoffe, II. Teil, S. 81.

0.1726 g Sbst.: 0.4023 g CO₂, 0.0726 g H₂O.

C₂₁H₁₈O₈. Ber. C 63.33, H 4.52.

Gef. » 63.55, » 4.70.

Wir werden uns nun bemühen, das Trioxy-flavanon Butin nach der Methode von Kostanecki und Lampe¹⁾ in das Trioxy-flavanol Fisetin überzuführen. Die leichte Umwandlung des Buteins in Butin legte den Gedanken nahe, auch andere Polyoxy-chalkone in Oxyflavone überzuführen. Wir haben zu diesem Zwecke eine alkoholische Lösung von 4 g Salicylaldehyd (1 Mol.) und 5 g Resacetophenon (1 Mol.) mit 20 g 50-prozentiger Kalilauge versetzt und unter den beim Butein angegebenen Bedingungen zunächst das



erhalten, das aus verdünntem Alkohol in orange gefärbten, glänzenden Nadeln krystallisiert. Die Verbindung schmilzt bei 185° unter Zersetzung und enthält 1 Mol. Krystallwasser.

0.6193 g Sbst. verloren, bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, 0.0405 g H₂O.

Ber. H₂O 6.57. Gef. H₂O 6.54.

0.1677 g Sbst.: 0.4050 g CO₂, 0.0785 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₄. Ber. C 65.68, H 5.11.

Gef. » 65.86, » 5.24.

Das 2'.4'.2-Trioxy-chalkon löst sich in verdünnter Natronlauge und konzentrierter Schwefelsäure mit oranger Farbe auf. Die Überführung dieses Trioxy-chalkons in das 3.2'-Dioxy-flavanon scheint sich indessen zu einer recht mühsamen Arbeit zu gestalten. Dies ist nicht allzu überraschend, denn auch die Umwandlung des 2'-Oxy-4'.2.4-trimethoxy-chalkons²⁾ in das 3.2'.4'-Trimethoxy-flavanon erfolgte nicht leicht, und die Darstellung des zum Morin führenden 1.3.2'.4'-Tetramethoxy-flavanons³⁾ erwies sich ungemein schwierig. Es scheint ein in der Stellung 2 befindliches Hydroxyl der Polyoxy-chalkone der Schließung des Ringes eine »sterische Hinderung« entgegen zu setzen.

Die Untersuchung der Polyoxy-chalkone wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

Bern, Universitätslaboratorium.

¹⁾ B. 37, 775 [1904].

²⁾ Kostanecki, Lampe und Triulzi, B. 39, 92 [1906].

³⁾ Kostanecki, Lampe und Tambor, B. 39, 625 [1906].