

155. A. Göschke und J. Tambor: Zur Kenntnis des Phloroglucins.

(Eingegangen am 15. April 1912.)

Während das Resacetophenon, Chinacetophenon und Gallacetophenon heute leicht zugängliche Oxyketone sind, hat sich das Acetophloroglucin¹⁾ bisher der Synthese entzogen, und doch beansprucht gerade das 2.4.6-Trioxy-acetophenon ein hohes Interesse, denn seinem Kohlenstoffskelett begegnen wir in zahlreichen Flavon- und Flavonolfarbstoffen, z. B. im Chrysin, Apigenin, Luteolin, Quercetin und Morin; außerdem isolierten F. W. Semmler und E. Schoßberger²⁾ den Phloracetophenon-dimethyläther aus dem ätherischen Öl von *Xanthoxylum aubertia* und *Xanthoxylum alatum*.

Für das Cyanomaclurin³⁾, den Farbstoff von *Actocarpus integrifolia*, kommen heute 3 Strukturformeln in Betracht, und nach der einfachsten erscheint es als ein 2'.4'.6'.2.4-Pentaoxy-chalkon, d. h. ein unter Wasseraustritt gebildetes Kondensationsprodukt des Acetophloroglucins mit dem Resorcylaldehyd. Aber die Tatsache, daß das Cyanomaclurin ein farbloses, krystallinisches Pulver ist, stimmt nach unseren Erfahrungen mit der Formel eines Pentaoxy-chalkons nicht überein. Alle von uns bisher dargestellten Polyoxy-chalkone sind farbige Körper, das Butein⁴⁾ z. B. bildet orangerote Nadeln.

Um die Richtigkeit dieser Cyanomaclurin-Formel zu prüfen, versuchten wir, nach der Methode von Nencki⁵⁾ das Acetophloroglucin zu gewinnen, und bei Anwendung eines kleinen Kunstgriffes erhielten wir in der Tat in guter Ausbeute 2 Körper. Leider war keiner von beiden das gesuchte Acetophloroglucin, sondern sie erwiesen sich als das von G. Heller dargestellte Triaceto- und Diaceto-triketo-hexamethylen.

Die Identität unserer beiden Verbindungen mit den erwähnten Triketo-hexamethylen-Derivaten wurde von Hrn. Heller auf unsere Bitte hin außer Zweifel gestellt, und wir danken für diese Freundlichkeit verbindlichst auch an dieser Stelle.

Triaceto-triketo-hexamethylen⁶⁾.

Überschichtet man in einem Kolben 2.4 g wasserfreies, sublimiertes Eisenchlorid mit 10 ccm Essigester und 4 g Acetylchlorid und gibt

¹⁾ B. 34, 1798 [1901].

²⁾ B. 44, 2890 [1911].

³⁾ Rupe, *Chemie d. nat. Farbstoffe*, II. Teil, S. 94.

⁴⁾ B. 44, 3503 [1911].

⁵⁾ B. 32, 2417 [1899].

⁶⁾ B. 42, 2738 [1909].

in kleinen Anteilen 1 g in 20 ccm Essigester gelöstes Phloroglucin hinzu, so tritt sofort eine lebhaftes Salzsäuregas-Entwicklung ein. Das Eisensalz verschwindet, und man erhält eine hellbraune Lösung. Man verdampft ungefähr die Hälfte des Essigesters, versetzt den Rückstand mit viel Wasser und schüttelt kräftig um. Das Kondensationsprodukt scheidet sich in Klumpen ab, die wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser verrieben werden.

Die Verbindung ist in Methyl- oder Äthylalkohol schwer löslich und scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln in weißen Nadeln vom Schmp. 156° ab. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blutrot gefärbt.

0.1591 g Sbst.: 0.3336 g CO₂, 0.0693 g H₂O.

C₁₂H₁₂O₆. Ber. C 57.14, H 4.76.

Gef. » 57.18, » 4.83.

Aus der alkoholischen Mutterlauge läßt sich durch Eindampfen ein zweiter Körper, das Diaceto-triketo-hexamethylen, isolieren.

os-Methyl-phenyl-hydrazon des Triaceto-triketo-hexamethylens.

1.7 g (1 Mol.) Triaceto-triketo-hexamethylen wurden in Alkohol gelöst und mit 1.55 g (1 Mol.) *os*-Methyl-phenyl-hydrazin versetzt. Die alkoholische Lösung wurde 4 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erhitzt; beim längeren Stehen der Lösung im Eisschrank schieden sich dann gelbe Nadelchen aus, die, aus wäßrigem Pyridin umkrystallisiert, bei 165° schmelzen. Die gelben, mikroskopisch kleinen Prismen lösen sich in verdünnter Natronlauge nur spurenweise auf, hingegen leicht in Natriumalkoholat. Ihre schwefelsaure Lösung ist violettrot.

0.1418 g Sbst.: 13.8 ccm N (17°, 720 mm).

C₁₂H₁₆O₃N₂. Ber. N 10.29. Gef. N 10.63.

Diaceto-triketo-hexamethylen¹⁾

wurde in derselben Weise wie der Triacetokörper dargestellt. Nur die anzuwendenden Mengenverhältnisse, die in beiden Fällen empirisch gefunden wurden, sind verschieden.

Die Diaceto-triketo-Verbindung bildet sich aus 1 g Phloroglucin + 10 ccm Essigester, 1.2 g Eisenchlorid, 5 ccm Essigester, 3 g Acetylchlorid.

Das rötlichbraune Kondensationsprodukt läßt man einige Zeit mit 50 ccm Alkohol stehen, um allfällig nebenbei gebildetes Triacetoderivat, das in kaltem Alkohol so gut wie unlöslich ist, zu entfernen. Das in Alkohol leicht lösliche Diaceto-triketo-hexamethylen scheidet man durch Zusatz von viel Wasser aus der alkoholischen Lösung ab und reinigt es durch Umkrystallisieren aus 20-prozentiger Essigsäure. Man erhält sehr schwach gelblich gefärbte Blätt-

¹⁾ B. 45, 422 [1912].

chen, die bei 170° schmelzen und 1 Mol. Krystallwasser enthalten: die alkoholische Lösung wird durch Ferrichlorid blutrot gefärbt.

0.2019 g lufttrockne Sbst.: 0.3883 g CO₂, 0.0933 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₅ + H₂O. Ber. C 52.63, H 5.25.

Gef. » 52.45, » 5.17.

0.3844 g Sbst. verloren, bis zur Gewichtskonstanz über Schwefelsäure getrocknet, 0.0304 g H₂O.

Ber. H₂O 7.90. Gef. H₂O 7.91.

0.1811 g Sbst.: 0.3800 g CO₂, 0.0820 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₅. Ber. C 57.14, H 4.80.

Gef. » 57.22, » 5.06.

Als wir unter den geschilderten Bedingungen auf Salicylsäure Acetylchlorid einwirken ließen, erhielten wir nicht die Acetosalicylsäure¹⁾, sondern einen neuen, schön krystallisierenden Körper, dessen Untersuchung noch aussteht.

Diesen Körper, sowie die Einwirkung anderer Säurechloride auf Phloroglucin und aromatische Oxysäuren werden wir näher studieren.

Bern, Universitätslaboratorium.

156. A. Pistermann und J. Tambor: Synthese des o-Oxy-flavons²⁾ (2'-Oxy-flavons).

(Eingegangen am 15. April 1912.)

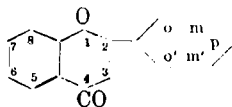
Vom Flavon leiten sich 8 Monoxyderivate ab, und 6 von diesen wurden von Kostanecki und seinen Schülern dargestellt; es sind dies die folgenden:

3-Oxyflavon (Flavonol); Kostanecki und Szabranski, B. 37, 2880 [1904].

5-Oxy-7-methyl-flavon (1-Oxy-3-methyl-flavon); Ludwinowsky und Tambor, B. 39, 4037 [1906].

¹⁾ B. 30, 1776 [1897].

²⁾ In dieser Arbeit werden die Derivate des Pheno-γ-pyrans nach dem seit einigen Jahren in den »Berichte«-Registern (vgl. B. 43, 3765 [1910]) benutzten Schema beziffert:



Zur leichteren Orientierung ist in Klammern die alte von Kostanecki gebrauchte Bezifferung beigelegt.