

— 0.1141 g Sbst.: 0.1088 g BaSO₄. — 0.1990 g Sbst. gaben in 6.930 g Wasser eine Gefrierpunkterniedrigung von 0.230°.

C₁₀H₁₅O₅NS. Ber. C 45.94, H 5.79, N 5.36, S 12.28, Mol.-Gew. 261.
Gef. » 46.27, » 5.86, » 5.68, 5.31, » 12.50, » 231.

Zur optischen Bestimmung diente die Lösung in Wasser.

Für $c = 5.441$ wurde beobachtet im 1-dm-Rohr bei 20° für Natriumlicht $\alpha = +8.12^\circ$. Mithin $[\alpha]_D^{20} = +149.2^\circ$.

Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid liefert das Merosinigrin ein Triacetyl-Derivat. 0.18 g Merosinigrin werden mit 0.5 g entwässertem Natriumacetat in 5 g Essigsäureanhydrid $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht. Darauf wird in kochendes Wasser eingegossen und nach dem Erkalten mit krystallisierter Soda neutralisiert, wobei sich der Acetylkörper abscheidet. Er wird in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung nach dem Trocknen über Chlorcalcium eingedampft. Es hinterbleibt ein dickliches Öl, das durch Wiederauflösen in etwas Äther und sehr langsames Verdunsten des Äthers in krystallisierte Form übergeführt werden kann.

Das Triacetyl-merosinigrin bildet große, farblose Tafeln vom Schmp. 177° (unkorr.). Zur Analyse wurde im Vakuum bei der Temperatur des Wasserdampfes getrocknet.

0.1230 g Sbst.: 0.0759 g BaSO₄.

C₁₆H₂₁O₈NS. Ber. S 8.29. Gef. S 8.47.

314. H. Simonis und P. Remmert:

Eine neue Flavon-Synthese.

(Eingegangen am 27. Juni 1914.)

Im Jahre 1912 gelang es Simonis und Petschek¹⁾ die Kondensation zwischen Phenolen und Acetessigestern durch Änderung der Reaktionsbedingungen, vor allem durch Anwendung von Phosphorsäureanhydrid an Stelle von Schwefelsäure so zu ändern, daß statt der Cumarine Körper vom Typus des Chromons entstanden.

Da die nach der neuen Synthese dargestellten Chromone bis dahin alle unbekannt waren, so war es zur Stütze des Befundes wünschenswert beziehungsweise erforderlich, auch solche Chromone darzustellen, die schon vorher auf andrem Wege²⁾ erhalten worden waren.

¹⁾ B. 46, 2014 [1913].

²⁾ Kostanecki und Mitarbeiter, B. 33, 1998 [1900], 35, 2890 [1902] etc.; Nagai, B. 25 1284 [1892]; Tahara, B. 25, 1292 [1892]; Ruhemann, C. 1900, II, 965, 1901, I, 1009, II, 1052.

Wir versuchten deshalb zunächst, das 3-Oxy- α,β -dimethylchromon darzustellen, welches schon von Kostanecki und Lloyd¹⁾ durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat auf Propionyl-resorcinäther und Kochen des daraus entstandenen 3-Äthoxy- α,β -dimethylchromons mit Jodwasserstoffsäure erhalten worden war. Der Aufbau dieses Körpers nach der Synthese von Simonis und Petschek ging glatt und ohne jede Schwierigkeit.

Die gleiche Arbeitsweise versagte aber bei dem Versuch, das β -Methylchromon, welches einerseits von Bloch und Kostanecki²⁾ aus 2-Methoxy-acetyl-acetophenon durch Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (1.7) und andererseits von Pistermann und Tambor³⁾ in gleicher Weise aus der entsprechenden Äthoxy-Verbindung schon erhalten worden war, darzustellen. Bei allen Ansätzen hinterblieben ölige Massen, aus denen sich auch nach der Fraktionierung im Vakuum nichts Festes ausschied.

Als Ursache des Mißerfolges vermuteten wir, daß vielleicht durch die Anwesenheit des Phenols die Enolform des Acetessigesters (im Gegensatz zum Methyl-acetessigester, mit welchem die Reaktion leicht verläuft) zugunsten der Ketoform verändert sei. Wir versuchten deshalb von einer Form des Acetessigesters auszugehen, in der nach der allgemeinen Annahme die Enolform vorliegt; dieses ist im Natracetessigester der Fall.

Als die Versuche nunmehr mit dem Natracetessigester wiederholt wurden, zeigte sich, daß die Kondensationen mit Phenolen glatt verliefen.

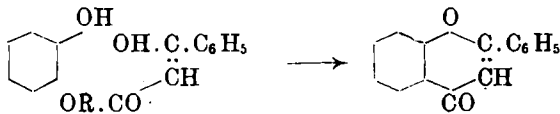
Wir vermochten dann auch das modifizierte Verfahren auf den Benzoyl-essigester zu übertragen und erreichten so die Kondensation zwischen Natrium-benzoylessigester und Phenol, welche infolge der gleichen obigen Schwierigkeit bisher (d. h. vor Anwendung der Natriumverbindung des Benzoyl-essigesters) nie glücklich war.

Letztere Kondensation ist besonders dadurch interessant, daß man nun auf einfachem Wege zum Flavon resp. dessen Derivaten gelangen kann, Verbindungen, die einen Hauptbestandteil wichtiger Pflanzenfarbstoffe bilden und auch bereits nach verschiedenen Methoden⁴⁾ künstlich gewonnen worden sind.

¹⁾ B. 34, 2948 [1901]. ²⁾ B. 33, 1999 [1900]. ³⁾ B. 45, 1241 [1912].

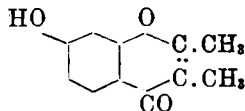
⁴⁾ Emilewicz und Kostanecki, B. 31, 696, 1757 [1898]; Kostanecki und Tambor, B. 33, 330 [1900]; Kostanecki und Szabranski, B. 37, 2634 [1904]; Ruhemann, B. 46, 2188 [1913].

Die in vorliegender Studie beschriebene neue Synthese des Flavons aus Benzoyl-essigester und Phenol gestaltet sich in einfacher Weise wie folgt:



Experimentelles.

Darstellung des
7-Oxy-2.3-dimethyl-chromons,



In einen Rundkolben gibt man zu 35 g Resorcin 50 g methylacetessigsäures Methyl und nach und nach unter zunächst guter Kühlung 50 g Phosphorsäureanhydrid. Unter Dunkelfärbung der Masse stieg die Reaktionstemperatur von selbst bis auf 160°. Ein Erhitzen erübrigte sich dadurch. Nach zwei Stunden wurde die Reaktionsmasse durch Wasser zersetzt. Die Isolierung der neuen Verbindung ist hier besonders einfach, da sie in Wasser völlig unlöslich ist, also alles bis auf das gesuchte 7-Oxy-2.3-dimethyl-chromon¹⁾ in Lösung ging. Dieses wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und sodann durch mehrfaches Lösen in verdünnter Natronlauge und Wiederfällen durch Schwefelsäure gereinigt. Ausbeute 35 g.

Zur Reinigung wurde die Substanz mehrmals aus Alkohol umkristallisiert und zeigte dann den Schmp. 262°.

0.1987 g Subst.: 0.5045 g CO₂, 0.0955 g H₂O.

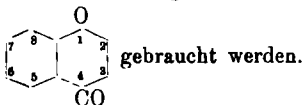
C₁₁H₁₀O₂. Ber. C 69.47, H 5.27.

Gef. > 69.24, > 5.38.

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure fluoresciert violett-blau. Werden Spuren der Substanz in sehr verdünnte Natronlauge eingetragen, so erzeugen sie eine prächtige blaue Fluorescenz.

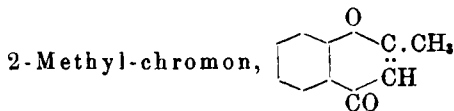
Da der von uns dargestellte Körper in seiner Analyse und in diesen seinen Eigenschaften mit dem von Kostanecki und Lloyd²⁾ dargestellten und 3-Oxy- α,β -dimethyl-chromon benannten Körper

¹⁾ Zur Vereinheitlichung soll von der bisherigen Bezifferung der Chromone Abstand genommen und die in den B. 43, 3765 [1910] angegebene



²⁾ B. 34, 2948 [1901].

(Schmp. 262°) übereinstimmte, so war eine weitere Beweisführung für das Vorliegen dieses Körpers überflüssig. Als hervorstechende Eigenschaft stellten wir noch fest, daß er zu langen, weißen Nadeln sublimierbar ist.



In einen Rundkolben gibt man zu 100 ccm Toluol (das nur als Lösungsmittel bzw. zur Lockerung des festen Reaktionsgemisches dient) 50 g Phenol, 20 g Natraoetessigester und nach und nach 100 g Phosphorsäureanhydrid. Dieses Gemisch wurde nun 1 Stunde auf dem Ölbade bei 110° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Zur Entfernung von überschüssigem Phenol wurde mit verdünntem Alkali behandelt. Nach dem Abdestillieren des Toluols und des Äthers hinterblieb eine ölige Masse. Diese wurde im Vakuum destilliert. Nach einem Vorlauf ging bei 197° und 40 mm ein gelbliches Öl über, welches in der Vorlage sofort zu Krystallen erstarrte. Ausbeute 1.5 g. Die Krystalle wurden sodann auf Ton gestrichen und aus Ligroin in Form prächtiger kleiner Nadeln umkrystallisiert. Sie zeigten den Schmp. 72.5°.

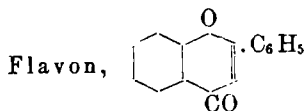
0.1679 g Sbst.: 0.4615 g CO₂, 0.0796 g H₂O.

C₁₀H₈O₂. Ber. C 75.00, H 5.00.

Gef. > 74.96, > 5.31.

Bloch und Kostanecki¹⁾ geben als Schmelzpunkt der Verbindung 70—71°, Pistermann und Tambor²⁾ den Schmp. 73° an.

Der Körper zeigte auch in seinen sonstigen Eigenschaften vollständige Übereinstimmung mit dem von obigen Forschern dargestellten β-Methyl-chromon. Er löste sich in konzentrierter Schwefelsäure farblos auf und zeigte dabei schwach bläuliche Fluorescenz.



In einen Rundkolben von ca. 1 l gibt man zu 100 ccm Xylol (das nur zur besseren Durchmischung der festen Reaktionsmasse dient) zunächst 50 g Phenol und gießt dann unter wechselweisem Zugeben von Phosphorsäureanhydrid (100 g) nach und nach 30 g Natriumbenzoylessigester in 50 g Xylol zu. Bei der Zugabe sorge man

¹⁾ B. 33, 1999 [1900].

²⁾ B. 45, 1239 [1912].

durch energisches Röhren für eine innige Mischung der Komponenten. Sodann erhitzt man im Ölbad 2 Stunden auf 160° mit Steigrohr.

Nach dem Erkalten zersetzt man mit Wasser und extrahiert mit Äther. Zur Entfernung des Phenols schüttelt man die ätherische Lösung mit 1/2-prozentiger Natronlage aus. Äther und Xylol werden sodann abdestilliert und der ölige Rückstand einer fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen.

Aus den Anteilen, die bei 30 mm und 160—260° übergehen, scheidet sich das Flavon nach Zugabe von Petroläther in mehr oder weniger großer Menge krystallinisch aus. Ausbeute 1.5—2 g. Die Krystallmassen wurden auf Ton gestrichen und aus Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 99°. Die aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte Substanz bildet prächtige Krystallbüschel vom Schmp. 96—97°. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure fluoresciert blau.

0.1990 g Subst.: 0.5888 g CO₂, 0.0843 g H₂O.

C₁₅H₁₀O₂. Ber. C 81.08, H 4.50.

Gef. » 80.70, » 4.74.

Durch diese Analyse und die oben angegebenen typischen Eigenschaften, die mit den von Kostanecki und von Ruhemann angeführten sich vollkommen deckten, konnte die Verbindung als das Flavon identifiziert werden.

Berlin, Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule.

315. K. A. Hofmann und Kurt Ritter:

Beständigkeit und Oxydationspotential der Hypochlorite, Beiträge zur Katalyse und über ein Hypochlorit-Kohle-Element.

[Mitteilung aus dem Anorg.-chem. Lab. der Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 29. Juni 1914.)

Während die Hypochlorite bis vor kurzem in reiner Form kaum bekannt waren, weil die Trennung von den gleichzeitig mitentstehenden Chloriden große Schwierigkeiten bot, ist es neuerdings den chemischen Werken Griesheim-Elektron¹⁾ gelungen, das Calciumhypochlorit frei von Calciumchlorid im Großen darzustellen und in den Handel zu bringen.

Mit diesem Material, das uns die genannte Fabrik in größeren Mengen freundlichst zur Verfügung stellte, haben wir die vorliegende Untersuchung ausgeführt, wobei wir in erster Linie die elektromoto-

¹⁾ D. R.-P. 188524, C. 1907, II, 1950.