

Die bei der 0.1-mol. Lösung des Natriumsalzes erhaltenen Zahlen stimmen überein mit denen einer früheren Messung, bei der ein anderes Präparat von Piperido-essigsäure verwendet und die Lösung 0.04-molar war (s. letzte Spalte).

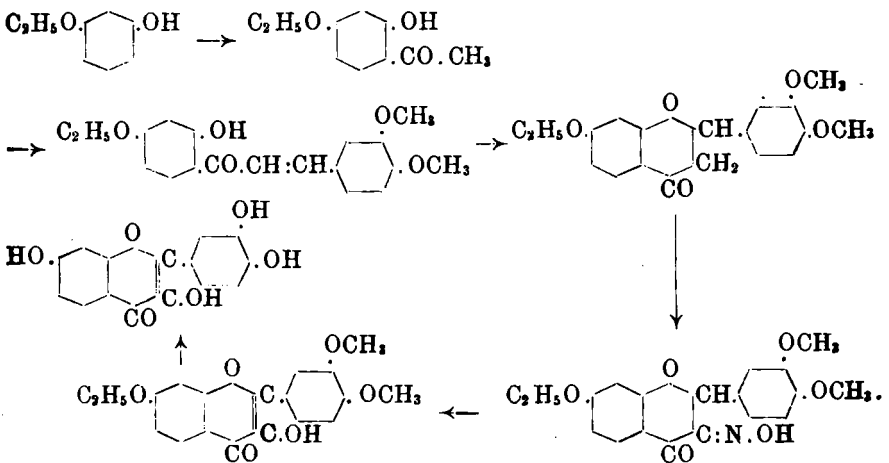
Danach wird die Absorption der Säure durch Salzbildung um annähernd 400 Einheiten nach längeren Wellen verschoben. Erinert man sich nun der Tatsache¹⁾, daß die Absorption der Carbonsäuren durch Salzbildung gerade im entgegengesetzten Sinne verschoben wird, so ist die Annahme begründet, daß jener Effekt bei der Aminosäure mit der konstitutiven Veränderung bei Salz- bzw. Esterbildung zusammenhängt.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

12. K. v. Auwers und P. Pohl: Eine Synthese des Fisetins.

(Eingegangen am 9. Januar 1915.)

Im Verlauf seiner bekannten Arbeiten über die natürlichen gelben Farbstoffe gelang v. Kostanecki in Gemeinschaft mit Lampe und Tambor²⁾ u. a. auch die künstliche Darstellung des Farbstoffs von *Rhus cotinus*, des Fisetins. Als Ausgangsmaterial diente der Mono-äthyläther des Resorcins, aus dem jene Substanz in folgender Weise aufgebaut wurde:



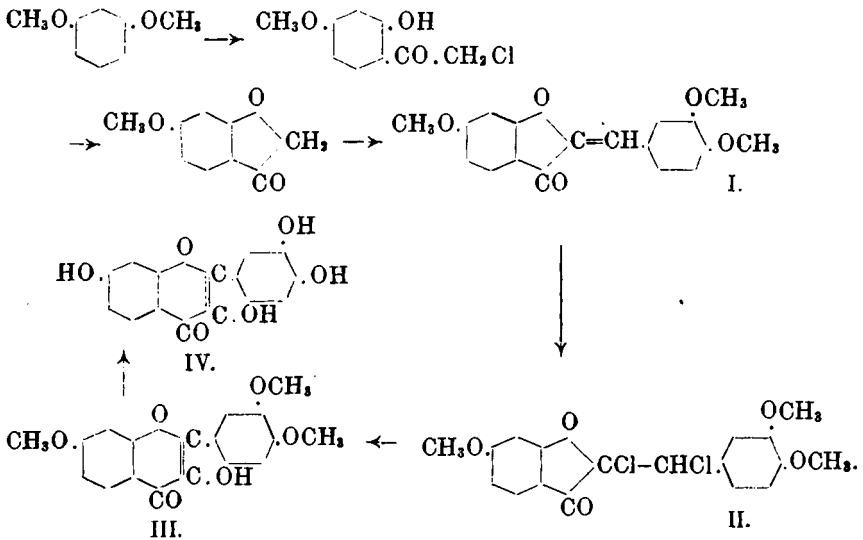
¹⁾ J. Bielecki und V. Henri, B. 46, 1315 [1913]; Hantzsch und Scharf, B. 46, 3570 [1913].

²⁾ B. 37, 784 [1904].

Später haben v. Kostanecki und Nitkowski¹⁾ diese Synthese wiederholt; nur gingen sie dabei statt vom Äthyläther vom Methyläther des Resorcins aus.

Als vor einigen Jahren Auwers und K. Müller²⁾ gefunden hatten, daß sich das Bromid eines Benzal-methyl-cumaranons durch Alkali leicht in ein Flavonol überführen ließ, wiesen sie bereits darauf hin, daß damit möglicherweise ein neuer Weg zur Synthese jener Farbstoffe eröffnet sei, falls nämlich die in jenem Fall beobachtete Umwandlung eine Reaktion von allgemeinem Charakter ist.

So war z. B. eine Synthese des Fisetins auf folgendem Wege denkbar:

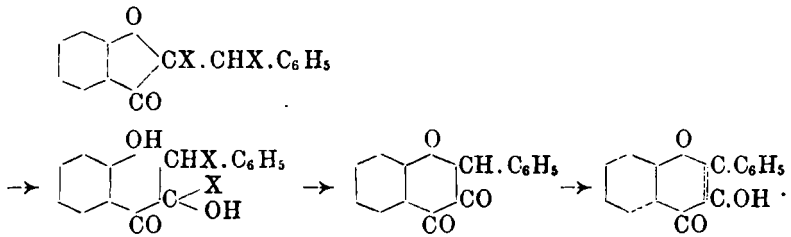


Bei dem Versuch, diese Synthese durchzuführen, stießen wir jedoch auf solche Schwierigkeiten, daß wir zunächst auf die Erreichung unseres Zieles verzichten mußten und erst den Mechanismus der Reaktion näher aufzuklären suchten. Über das Ergebnis dieser Untersuchungen haben wir an anderer Stelle³⁾ berichtet. Es konnte festgestellt werden, daß der Weg von einem Benzal-cumaranon-dichlorid oder -dibromid zu einem Flavonol folgendermaßen verläuft:

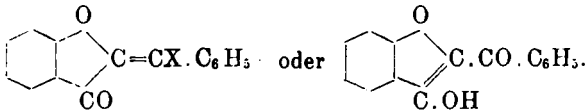
¹⁾ B. 38, 3587 [1905].

²⁾ B. 41, 4233 [1908].

³⁾ A. 405, 243 [1914].



Nur wenn der Cumaranonring durch das Alkali eher geöffnet wird, bevor Halogenwasserstoff aus dem Molekül abgespalten wird, entsteht ein Flavonol; im andern Fall wird ein Monochlor-(brom)-benzalderivat gebildet, das entweder unverändert bleibt oder, wenn es nicht verharzt, in ein Benzoyl-oxy-cumaron übergeht:



Weiter ergab sich, daß bei der Einwirkung von Alkali auf jene Halogenadditionsprodukte in der Regel beide Reaktionen nebeneinander eintreten, daß aber Methyl oder Methoxyl in *para*-Stellung zum Sauerstoff des Cumaranonringes die Bildung der Flavonole begünstigen, während die gleichen Substituenten in *meta*-Stellung die umgekehrte Wirkung ausüben.

Da nun, wie die oben gegebenen Formeln zeigen, der Weg zum Fisetin über ein Cumaron mit *meta*-ständigem Methoxyl führt, war die Ursache unseres Mißerfolges aufgeklärt. Andererseits durften wir aber auf Grund der inzwischen gesammelten Erfahrungen hoffen, doch auf jenem Wege den Farbstoff, wenn auch nur als Nebenprodukt, zu erhalten. Wir haben daher unsere früheren Versuche wieder aufgenommen und in der Tat unsere Erwartung bestätigt gefunden. Allerdings war die Menge des schließlich gewonnenen Fisetins (IV) nur sehr gering, denn bei der Behandlung des Trimethoxy-benzal-cumaron-dichlorids (II) mit Alkali entstand der Fisetin-trimethyläther (III) nur in einer Ausbeute von etwa 6% d. Th.; die Hauptmenge wurde, wie zu erwarten war, in das Monochlor-benzal-Derivat verwandelt.

Auch nach dem Kostaneckischen Verfahren ist die Darstellung des Fisetins mühsam und wenig ergiebig, namentlich weil die Gewinnung der Flavanone aus den Chalkonen schwierig und verlustreich ist. Ein sicherer Vergleich der beiden Methoden ist nicht möglich, da wir das Fisetin nur auf unserem Wege dargestellt haben, und sich in den Kostaneckischen Arbeiten keine Angaben über die bei den verschiedenen Operationen erzielten Ausbeuten finden. Trotzdem be-

zweifeln wir nicht, daß das von v. Kostanecki und seinen Mitarbeitern ersonnene Verfahren den Vorzug verdient. Unsere Methode besitzt daher nur theoretisches Interesse als eine zweite Synthese jenes natürlichen Farbstoffs, durch die seine Konstitution erneut bewiesen wird.

Das 3'.4'-Dimethoxybenzal-[5-methoxy-cumaranon-2] (Formel I) ist bereits früher von Blom und Tambor¹⁾ und von uns²⁾ beschrieben worden.

Das Dibromid dieser Verbindung erwies sich als so unbeständig, daß es zur Darstellung des Fisetin-trimethyläthers nicht verwendet werden konnte.

Das entsprechende Dichlorid (II) war zwar etwas beständiger, doch konnte es nicht in völlig reinem Zustand gewonnen werden. Auch wenn man mit berechneten Mengen Chlor unter Kühlung arbeitete, entstanden beim Umkrystallisieren des Rohproduktes Gemische von Dichlorid, Monochlorbenzal-Derivat und höher chlorierten Produkten. Überschüssiges Chlor führte zu einem anscheinend einheitlichen Trichlorderivat, das jedoch für unsere Zwecke nicht verwendbar war. Die Beschreibung aller dieser Substanzen, die zum großen Teil auch analysiert wurden, bietet kein Interesse.

Schließlich blieben wir bei folgender Arbeitsweise stehen, die leidlich reines, zur Weiterverarbeitung geeignetes Dichlorid lieferte: In die chloroformische Lösung von 10 g Trimethoxyderivat I leitete man unter Eiskühlung und Rühren mit der Turbine langsam 1 Mol.-Gew. Chlor ein, das nach der Vorschrift von Graebe³⁾ aus 21 g Kaliumpermanganat und 13.5 ccm konzentrierter Salzsäure entwickelt wurde. Das Chlor durchstrich eine kleine, mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche und wurde zum Schluß durch einen Strom von Kohlendioxyd aus dem Entwicklungsgefäß verdrängt. Da die Schwefelsäure etwas Chlor zurückhielt, wurde in Wirklichkeit etwas weniger als die berechnete Menge Chlor in die Lösung eingeleitet. Trotzdem zeigte das Auftreten von Chlorwasserstoff an, daß z. T. Substitution im Kern eingetreten war. Man spritzte nun die dunkelrote Flüssigkeit mit soviel Petroläther — mindestens 400 ccm — aus, bis das Filtrat von dem rotgefärbten, flockigen Niederschlag rein gelb abließ. Nach 12-stündigem Stehen hatten sich durchschnittlich 4—4.8 g Dichlorid abgeschieden, das hellgelb oder schwach rötlich gefärbt und öfters schön krystallisiert war. Es schmolz unscharf bei 160—170° und wurde ohne weitere Reinigung verarbeitet.

¹⁾ B. 38, 3590 [1905].

²⁾ a. a. O. S. 268.

³⁾ B. 35, 44 [1902].

Fisetin-trimethyläther (III).

In die siedende Lösung von 200 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge und 500 ccm Alkohol trug man nach und nach 4 g fein gepulvertes Dichlorid ein, wobei man vor jeder neuen Zugabe die völlige Lösung abwartete. Man säuerte darauf schwach an, dampfte ein, bis sich ein Öl abzuscheiden begann, ließ einen Tag in der Kälte stehen und filtrierte dann die ausgefallene feste Substanz ab. Dieses Produkt löste man in möglichst wenig warmem Alkohol, fügte 2.5 ccm 2*n*-Natronlauge hinzu und versetzte allmählich mit 600 ccm Wasser, wobei man Sorge dafür trug, daß der entstehende gelbe Niederschlag sich gut abschied. Nun wurde zum Sieden erhitzt, das Ungelöste, das zusammengebackt war, abfiltriert, und das Filtrat rasch angesäuert. Den so erhaltenen rohen Fisetin-trimethyläther saugte man nach längerem Stehen ab und kochte ihn einmal mit wenig Alkohol aus. Im ganzen lieferten 34 g Dichlorid nicht mehr als 1.7 g von diesem Rohprodukt.

Da die Substanz noch chlorhaltig war und durch Umkrystallisieren nicht völlig gereinigt werden konnte, unterwarf man sie noch einmal der gleichen Behandlung mit Alkali. Für die ganze Meuge wurden 20 ccm 2*n*-Natronlauge und 5 l Wasser angewandt; die siedend heiße Lösung ließ man in eisgekühlte verdünnte Säure einlaufen. Das ausgeschiedene Produkt wurde einmal aus Alkohol umkrystallisiert und dann zur Reinigung durch $\frac{1}{2}$ -stündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in die bekannte Acetylverbindung des Fisetin-trimethyläthers verwandelt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schmolzen die schönen, glänzenden, fast farblosen Nadeln, die chlorfrei waren, konstant bei 167°. In der Literatur¹⁾ ist der Schmelzpunkt dieser Verbindung zu 170° angegeben, doch haben wir häufig den Schmelzpunkt von Präparaten, die sicher rein waren, um etwa 3° tiefer gefunden als v. Kostanecki²⁾.

Durch kurzes Kochen mit alkoholischer Lauge wurde aus dem Acetat der freie Fisetin-trimethyläther zurückgewonnen, der einmal aus Alkohol umkrystallisiert wurde und nunmehr alle in der Literatur angegebenen Eigenschaften besaß. Denn die Substanz bildete hellgelbe, kleine Nadeln vom Schmp. 186—187° — statt 186° —, löste sich in konzentrierter Schwefelsäure und in Alkohol gelb mit schwach grüner Fluorescenz und bildete ein schwer lösliches gelbes Natriumsalz.

Die Identität konnte mit besonderer Schärfe festgestellt werden, da wir unser Präparat unmittelbar mit einem Kostaneckischen vergleichen konnten, von dem uns Hr. J. Tambor gütigst eine Probe

¹⁾ B. 38, 3589 [1905].

²⁾ Vergl. A. 405, 247 [1914].

übersandt hatte. Auch ein Gemisch beider Produkte schmolz bei 186—187°.

Fisetin (IV).

Zur Gewinnung des Fisetins kochte man das Acetat des Trimethyläthers 4 Stunden mit starker Jodwasserstoffsäure und schied dann den Farbstoff durch Eingießen der Flüssigkeit in eine Lösung von Natriumbisulfid ab. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol, wobei die sich zuerst abscheidenden dunkleren Flocken vorweg abfiltriert wurden, war die Substanz rein.

Auch in diesem Falle standen uns durch Hrn. Tambors dankenswerte Vermittelung zum Vergleich einige Milligramme eines Kostaueckischen Originalpräparats zur Verfügung, das in allen Stücken mit unserer Substanz übereinstimmte. Beide Proben bestanden aus licht gelblich-bräunlichen Nadelchen, schmolzen für sich und gemischt bei 330°, nahmen beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure dieselbe Orangefärbung an und lösten sich in der Säure mit dem gleichen gelben Farbton und schwach grüner Fluorescenz.

Marburg, Chemisches Institut.

13. K. v. Auwers: Über Acetoderivate des *symm.-m*-Xylenols.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 9. Januar 1915.)

Die soeben erschienene Arbeit von Witt und Braun¹⁾: »Über Umlagerungen in der Gruppe der Aceto-naphthole« veranlaßt mich schon jetzt kurz mitzuteilen, daß auch bei der Bildung von Acetoderivaten des *symm.-m*-Xylenols Beobachtungen, die von den üblichen abweichen, gemacht worden sind.

Bei einer Untersuchung, die Hr. stud. A. Steinich seinerzeit im Greifswalder chemischen Institut auf meine Veranlassung ausführte, stellte er u. a. aus dem Methyläther des genannten Phenols und Acetylchlorid nach der Friedel-Craftsschen Methode ein Keton dar, das zunächst als ein *para*-Derivat angesehen wurde, weil nach Gattermann, dessen Beobachtungen seitdem immer von neuem bestätigt wurden, der Säurerest bei dieser Reaktion wenn möglich die *para*-Stellung zum Methoxyl aufsucht. Entsprechend wurde dem durch

¹⁾ B. 47, 3216 [1914].