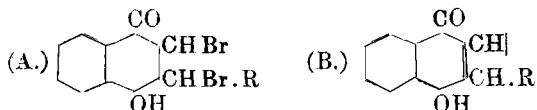


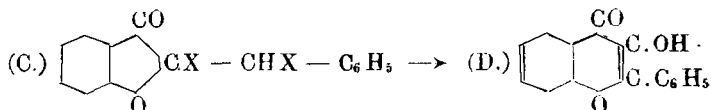
180. **Karl v. Auwers und Ludwig Anschütz: Über die Bildung von Flavonen und Benzal-cumaranonen aus Oxy-chalkon-dibromiden** <sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 12. April 1921.)

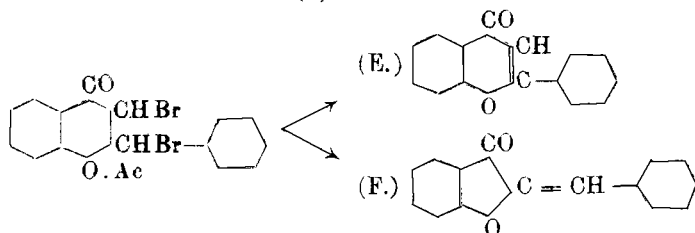
Vor kurzem ist an anderer Stelle <sup>2)</sup> gezeigt worden, daß aus halogenierten und ungesättigten Oxyketonen von den Typen A und B mit Vorliebe bicyclische Körper mit Sechsringen entstehen, die Bildung von Fünfringen dagegen zurücktritt.



Im Einklang damit stehen frühere <sup>3)</sup> Beobachtungen über die Umwandlung der Halogenide von Benzal-cumaranonen (C) in Flavonole (D.):



Andererseits ist aber durch die ausgedehnten Arbeiten v. Kostaneckis und seiner Mitarbeiter bekannt, daß aus den Bromiden von *o*-Acetoxy-chalkonen, je nach den Substituenten, die sich in dem einen oder dem anderen Benzolkern befinden, bald Flavone (E), bald Benzal-cumaranone (F) entstehen:



Die Verschiedenheit des Reaktionsverlaufes suchten v. Kostanecki und Tambor <sup>4)</sup> auf die ungleiche Leichtigkeit, mit der jene Acetyl-

<sup>1)</sup> Ausführlichere Angaben finden sich in der Inaugural-Dissertation von Ludwig Anschütz: »Über Ringbildungen bei der Einwirkung von Alkali auf Additionsprodukte von Brom an 2'-Acetoxy-chalkone und *o*-Allyl-*p*-kresol«, Marburg, 1920.

<sup>2)</sup> Auwers, A. 421, 108 [1920].

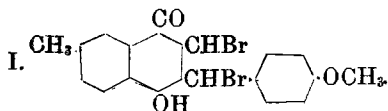
<sup>3)</sup> Auwers und K. Müller, B. 41, 4233 [1908]; Auwers und Pohl, A. 405, 243 [1914]; Auwers, B. 49, 809 [1916].

<sup>4)</sup> B. 32, 2268 [1899].

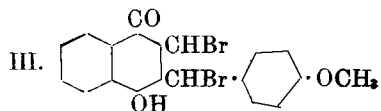
verbindungen verseift werden können, zurückzuführen: Wird das Acetyl leicht abgespaltet, so entstehen zunächst die Bromide der freien Oxy-chalkone, aus denen dann unter der weiteren Einwirkung der alkoholischen Lauge das zum Carbonyl  $\beta$ -ständige Brom mit dem Hydroxyl-Wasserstoff als Bromwasserstoff austritt, was zur Bildung eines Flavons führt. Leisten jedoch die Acetate der Verseifung stärkeren Widerstand, so kommt es zunächst zu einer Abspaltung von Bromwasserstoff in der Seitenkette; aus den so entstandenen  $\alpha$ -Brom-oxy-chalkonen (G) müssen dann Benzal-cumaranone entstehen.

Um die Richtigkeit dieser Erklärung zu prüfen, haben wir die Bromide einer Reihe von freien Oxy-chalkonen und deren Acetate dargestellt und das Verhalten dieser Verbindungen gegen alkoholische Natronlauge unter verschiedenen Bedingungen untersucht.

Zur Verwendung kamen folgende Substanzen:



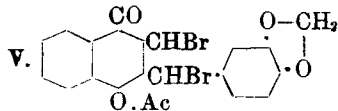
4-Methoxy-2'-oxy-5'-methyl-chalkon-dibromid  
Schmp. 146°.



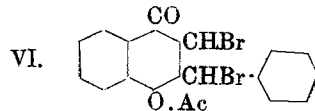
4-Methoxy-2'-oxy-chalkon-dibromid  
Schmp. 133°.

II. Dessen Acetylderivat  
Schmp. 126—127°.

IV. Dessen Acetylderivat  
Schmp. 104—105°.



Methylenäther des 3,4-Dioxy-2'-acetoxy-chalkon-dibromids<sup>1)</sup>  
Schmp. 113—114°.



2'-Acetoxy-chalkon-dibromid<sup>2)</sup>  
Schmp. 105—107°.

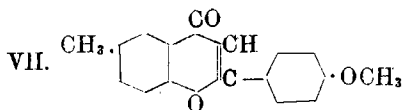
Die zu Grunde liegenden Chalkone waren sämtlich bekannt, mit Ausnahme des 4-Methoxy-2'-oxy-5'-methyl-chalkons, das in üblicher Weise durch Kondensation von *o*-Aceto-*p*-kresol und Anisaldehyd mittels Alkali gewonnen wurde. Der Körper schmilzt bei 98—99°, seine Acetylverbindung bei 116°.

v. Kostanecki und seine Mitarbeiter hatten aus den Bromiden solcher 2'-Acetoxy-chalkone, deren eine Komponente der Rest des Anisaldehyds oder des Piperonals war, stets Benzal-cumara-

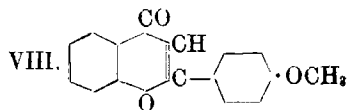
<sup>1)</sup> Feuerstein und v. Kostanecki, B. 32, 316 [1899].

<sup>2)</sup> Feuerstein und v. Kostanecki, B. 31, 1758 [1898].

none erhalten. Die von uns untersuchten Bromide I und III lieferten dagegen glatt die Flavone VII und VIII.



4'-Methoxy-6-methyl-flavon  
Schmp. 170°.



4'-Methoxy-flavon  
Schmp. 157—158°

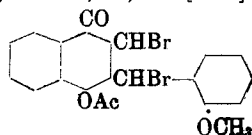
Dies schien eine Bestätigung der oben erwähnten Ansicht von Kostanecki und Tambor zu sein. Bei weiteren Versuchen stellte sich jedoch heraus, daß man auch aus den Bromiden dieser freien Oxy-chalkone Benzal-cumaranone und umgekehrt aus ihren Acetylverbindungen Flavone gewinnen kann, daß also die Verseifbarkeit der Acetate für den Verlauf des Prozesses nicht bestimmend ist. Vielmehr kommt es lediglich auf die Bedingungen an, unter denen man das Alkali auf jene Bromide einwirken läßt: Löst man nämlich jene Oxy-chalkon-bromide in Alkohol auf und fügt — am besten in der Hitze — 8-proz. wäßrige Natronlauge hinzu, so entstehen die Benzal-cumaranone IX und X; werden die Bromide aber nur in kaltem Alkohol aufgeschlämmt und dann mit der gleichen Lauge geschüttelt, so verwandeln sie sich in die oben aufgeführten Flavone.

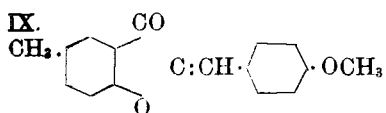
Ein weiteres Beispiel für diese Regel bietet das acetylierte Oxy-chalkon-dibromid von der Formel V, aus dem gleichfalls, im Gegensatz zu dem Ergebnis der Versuche von Feuerstein und v. Kostanecki<sup>1)</sup>, durch milde Behandlung mit Alkali ein Flavon, die Verbindung XI, hervorgeht.

Ob es möglich sein wird, auf diese Weise jedes beliebige 2'-Oxy-chalkon-bromid in ein Flavon zu verwandeln, müssen weitere Versuche lehren. Das Umgekehrte, die Überführung beliebiger Oxy-chalkon-bromide in Benzal-cumaranone, ist anscheinend nicht in allen Fällen durchführbar, denn wir haben uns vergeblich bemüht, aus der Verbindung VI in heißer alkoholischer Lösung durch Natronlauge ein Cumaranonderivat zu gewinnen, und ebensowenig gelang uns dies aus dem freien 2'-Oxy-5'-methyl-chalkon<sup>2)</sup>.

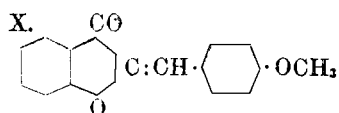
<sup>1)</sup> B. 32, 316 [1899]. <sup>2)</sup> Auwers und Döll, A. 421, 94, 104 [1920].

<sup>3)</sup> Wie sich das kürzlich von J. Margulies (Tambor und Gubler, Helv. chim. act. 2, 107 [1919]) untersuchte 2'-Acetoxy-2-methoxy-chalkon-dibromid in dieser Hinsicht verhält, wurde noch nicht geprüft.

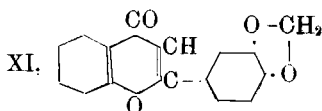




[4'-Methoxy-benzal]-5-methyl-cumaranon  
Schmp. 152°.



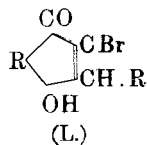
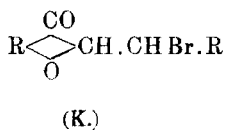
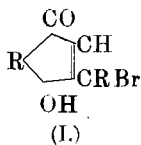
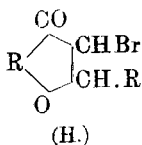
[4'-Methoxy-benzal]-cumaranon<sup>1)</sup>  
Schmp. 133.5—134.5°.



Methylenäther des 3',4'-Dioxy-flavons  
Schmp. 200—201°.

Will man versuchen die Ursache für die verschiedenartige Einwirkung des Alkalis auf die Oxy-chalkon-bromide zu ergründen, so muß man sich zunächst über die Wege klar sein, die von diesen Verbindungen einerseits zu den Flavonen, andererseits zu den Benzal-cumaranonen führen.

Für die Umwandlung eines Oxy-chalkon-bromids in ein Flavon kommen die Zwischenprodukte H und I in Frage:



Es unterliegt keinem Zweifel, daß primär ein Körper der ersten Art entsteht, der dann durch Abspaltung eines zweiten Moleküls Bromwasserstoff in das Flavon übergeht. Denn ganz abgesehen davon, daß nach vielfältiger Erfahrung ein zum Carbonyl  $\beta$ -ständiges Halogenatom beweglicher ist als ein  $\alpha$ -ständiges, ist dieser Verlauf bereits in mehreren Fällen durch Isolierung jener Zwischenprodukte experimentell bewiesen worden<sup>2)</sup>. Ein weiteres Beispiel hierfür bietet die schrittweise Umwandlung des 4-Methoxy-2'-oxy-5'-methyl-chalkondibromids (I) in das 3-Brom-6-methyl-4'-methoxy-flavanon und weiter in das 4'-Methoxy-6-methyl-flavon (VII), über die wir im zweiten Teil dieser Arbeit berichten.

Die Bildung eines gebromten Flavanons könnte aber auch die erste Stufe der Reaktion sein, die schließlich Benzal-cumaranone liefert. Man müßte dann annehmen, daß zwar bei milder Einwirkung von Alkali lediglich Bromwasserstoff abgespalten und ein Flavon ge-

<sup>1)</sup> Herstein und v. Kostanecki, B. 32, 319 [1899].

<sup>2)</sup> Vergl. Auwers, Lämmerhirt und Döll, A. 421, 15, 50, 94, 104 ff. [1920].

bildet wird, bei stärkerer aber sich der Ring öffnet und dann unter Ringverengung ein Benzal-cumaranon entsteht; ähnlich wie Cumarilsäuren aus den Dibromiden von Cumarinen hervorgehen. Wir brauchen auf die theoretischen Bedenken, die gegen diesen Erklärungsversuch sprechen, nicht einzugehen, da wir uns durch den Versuch von seiner Unrichtigkeit überzeugen konnten. Als nämlich das oben erwähnte gebromte Flavanon in alkoholischer Lösung mit starker Lauge gekocht wurde, entstand keine Spur eines Cumaranon-Derivates, sondern dasselbe Flavon, das aus der Bromverbindung auch bei milder Behandlung mit Alkali gewonnen worden war.

Der Weg vom Chalkon-dibromid zum Benzal-cumaranon muß daher entweder über die Zwischensubstanz K oder über L führen. Die Bildung einer Verbindung der ersten Art ist unwahrscheinlich, da nicht einzusehen ist, warum gegen die allgemeine Regel das  $\alpha$ -ständige Halogenatom ausnahmsweise reaktionsfähiger sein sollte als das  $\beta$ -ständige. Es wird also zunächst ein Körper vom Schema L entstehen. Unsere Versuche, derartige Substanzen zu isolieren, haben keinen vollen Erfolg gehabt, denn es ist uns nicht gelungen, einen solchen Körper ganz rein darzustellen und sicher zu identifizieren. Jedoch konnten wir aus dem Bromid des 4-Methoxy-2'-oxy-5'-methylchalkons ein Produkt gewinnen, in dem wahrscheinlich das erwartete  $\alpha$ -Bromderivat jenes Chalkons in annähernd reinem Zustand vorlag. Auch haben v. Kostanecki und Tambor<sup>1)</sup> gelegentlich eine solche Verbindung aus einem Oxy-chalkon-dibromid erhalten und durch Alkali in ein Benzal-cumaranon verwandelt, so daß die Möglichkeit des oben angenommenen Reaktionsverlaufs sichergestellt ist.

Bei der Einwirkung von Alkali auf ein Oxy-chalkon-dibromid tritt also stets zunächst das  $\beta$ -Bromatom als Bromwasserstoff aus, verbindet sich aber zu diesem Zweck einmal mit dem Hydroxyl-Wasserstoff, das andere Mal mit dem Wasserstoff der benachbarten CHBr-Gruppe.

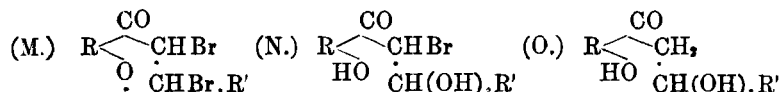
Es fragt sich nun, wodurch dieser Unterschied im Verlauf der Reaktion hervorgerufen wird. Würden bestimmte Oxy-chalkon-bromide regelmäßig Flavone, andere ebenso regelmäßig Benzal-cumaranone liefern, wie es nach den Kostaneckischen Arbeiten den Anschein hatte, so würde man den Gegensatz auf die festere oder lockerere Bindung des angelagerten Broms zurückführen können, denn es wäre zu verstehen, daß ein Körper, in dem das Brom nur lose gebunden ist, zur Rückverwandlung in ein Chalkonderivat neigen und daher zur Bildung eines Benzal-cumaranons befähigt sein wird, und umge-

<sup>1)</sup> B. 32, 2267 [1899].

kehrt. Der Grad der Bindungsfestigkeit könnte aber, in einer freilich nicht ohne weiteres zu übersehenden Weise, von den Substituenten der beiden Benzolkerne abhängen.

Da aber jene Voraussetzung nicht zutrifft, liegt es u. E. am nächsten, in allen Fällen an ein Nebeneinanderlaufen beider Abspaltungsreaktionen zu denken und anzunehmen, daß deren Geschwindigkeiten durch äußere Momente in verschiedener Weise beeinflußt werden. Es würde danach bei niedriger Temperatur und starker Verdünnung, d. h. wenn die Suspension des Bromids in der Kälte mit der Lauge geschüttelt wird, die Geschwindigkeit der Reaktion, die zum Ringschluß führt, groß sein im Verhältnis zu der der Abspaltungsreaktion in der Seitenkette; umgekehrt würde deren Geschwindigkeit groß sein, wenn die reagierenden Stoffe in heißer Lösung zusammentreffen.

Es ließe sich hierbei die Frage aufwerfen, ob etwa der Dissoziationsgrad der Natriumsalze dieser Oxy-chalkon-Derivate bei diesen Verhältnissen eine Rolle spielt, denn da in einem Ion M ein Ringschluß zum Flavon nicht ohne weiteres möglich ist, sollte bei steigender Dissoziation, d. h. in Lösung, die Flavonbildung zurücktreten, wie es tatsächlich der Fall ist. Physiko-chemische Messungen könnten hierüber vielleicht Aufschluß geben, doch würde es voraussichtlich schwierig sein, den Zustand der jeweils in der Lösung nebeneinander befindlichen Stoffe mit genügender Sicherheit festzustellen.



Sieht man von dergleichen Spekulationen ab, weil der Boden für sie zu schwankend ist, und hält sich an das, was empirisch festgestellt ist, so erinnert das verschiedene Verhalten der Oxy-chalkon-bromide etwas an die zweifache Art der Einwirkung von Alkali auf die Halogenverbindungen der aliphatischen Kohlenwasserstoffe, die bekanntlich je nach den Versuchsbedingungen zu Alkoholen oder ungesättigten Verbindungen führen kann. Allerdings gilt dies dort vornehmlich für die Monohalogenderivate. Immerhin spricht diese Analogie für die oben gemachte Annahme, daß bei den Oxy-chalkon-bromiden in alkoholisch-alkalischer Lösung die Abspaltung von Bromwasserstoff aus der Seitenkette in den Vordergrund tritt und hierauf die Entstehung der Benzal-cumaranone beruht.

Will man den Vergleich mit den aliphatischen Halogenverbindungen streng durchführen, so könnte man annehmen, daß der Weg zu den Flavonen über Alkohole von der Form N führt. Daß der-

artige Substanzen sehr zur Wasserabspaltung neigen, ist durch frühere<sup>1)</sup> und neuere (s. unten) Versuche bewiesen; da aber nach den bisherigen Beobachtungen hierbei im allgemeinen leichter Chalkonderivate als Flavone entstehen, ist die Bildung jener Zwischenprodukte nicht gerade wahrscheinlich, und man wird die Annahme einer direkten Entstehung der Flavone vorziehen. Da aber die Neigung zur Ringbildung, wie neuerdings mehrfach gezeigt wurde, durch Substituenten im Benzolkern stark beeinflußt werden kann, ist es verständlich, daß die Bromide gewisser Oxy-chalkone auch in heißer, alkoholischer Lösung an Stelle von Benzal-cumaranonen Flavone liefern.

Im übrigen betonen wir nochmals, daß man sich die Entstehung dieser beiden Verbindungsarten nicht als zwei streng voneinander geschiedene Prozesse vorstellen darf; vielmehr bilden sich wohl regelmäßig beide nebeneinander, wie dies bereits v. Kostanecki<sup>2)</sup> in einzelnen Fällen nachgewiesen hat; nur das Mengenverhältnis ist mehr oder weniger stark bald nach der einen, bald nach der anderen Seite verschoben. Daher sind auch die Ausbeuten an reinen Präparaten in vielen Fällen verhältnismäßig gering, und der höchste Reinheitsgrad ist manchmal kaum zu erreichen. Dies läßt sich namentlich für die Flavone leicht nachweisen; denn während diese Substanzen in reinstem Zustand völlig farblos sind und sich beim Betupfen mit konz. Schwefelsäure nur schwach gelb färben, sehen die gewöhnlichen Präparate der aus Chalkon-bromiden dargestellten Flavone meist gelblich aus und färben sich bei der Berührung mit Schwefelsäure oberflächlich rötlich, weil sie auch nach mehrfachem Umkrystallisieren noch Spuren von Benzal-cumaranonen enthalten, die sich mit kräftig roter Farbe in Schwefelsäure lösen. Weniger leicht lassen sich Beimengungen von Flavonen in Benzal-cumaranon-Präparaten erkennen; am ersten noch durch die Fluorescenz der schwefelsauren Lösung, doch ist diese Reaktion nicht ganz sicher.

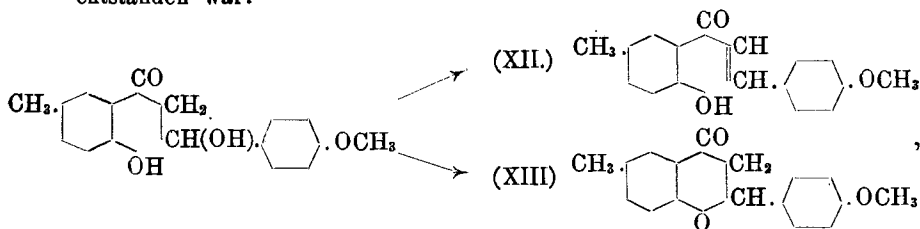
Nach den Ergebnissen der bisherigen Untersuchungen kann man also als festgestellt betrachten, daß bei der Einwirkung von Alkali auf die Bromide von 2'-Oxy-chalkonen stets zwei Prozesse nebeneinander laufen, deren Geschwindigkeiten in erster Linie, wie dargelegt, durch die äußeren Reaktionsbedingungen, in zweiter durch die Substituenten der beiden Benzolkerne beeinflußt werden. Die darüber hinausgehende Frage, warum in alkoholisch-alkalischer Lösung gerade die Abspaltung in der Seitenkette begünstigt wird, läßt sich zur Zeit ebensowenig beantworten, wie ähnliche Fragen

<sup>1)</sup> Auwers und Döll, A. 421, 96, 108 [1920].

<sup>2)</sup> B. 32, 324 Anm. [1899].

bei den Halogenderivaten der Fettreihe. Denn trotz aller Bemühungen ist der wirkliche Verlauf auch der einfachsten chemischen Umsetzungen für uns noch in Dunkel gehüllt.

Im Zusammenhang mit den besprochenen Untersuchungen haben wir uns auch bemüht, die als Zwischenprodukte bei der Synthese der Oxy-chalkone anzunehmenden Alkohole von der Form O zu fassen, um deren Verhalten gegen höhere Temperatur und wasser-entziehende Mittel zu prüfen. Beispielsweise kondensierten wir *o*-Aceto-*p*-kresol mit Anisaldehyd durch starke Natronlauge und schieden das Reaktionsprodukt aus der alkalischen Lösung statt durch Salzsäure durch Kohlensäure aus, in der Hoffnung, daß dadurch die Wasserabspaltung aus dem primär gebildeten Aldol verhindert werden würde. Es zeigte sich jedoch, daß auch unter diesen Bedingungen ein Gemisch von Chalkon (XII) und Flavanon (XIII) entstanden war:



nur daß in diesem Fall die Menge des Flavanons beträchtlicher war als bei anderen Versuchen.

Die doppelte Art der Wasserabspaltung aus dem Aldol entspricht ganz den verschiedenen Möglichkeiten der Abspaltung von Bromwasserstoff aus den Oxy-chalkon-bromiden. Daß dabei auch ähnliche Gesetzmäßigkeiten gelten werden, lassen die Kostaneckischen Arbeiten vermuten, da nach seinen Beobachtungen die Flavanonbildung besonders dann eintritt, wenn das als Ausgangsmaterial dienende Oxyketon in *para*-Stellung zum Hydroxyl substituiert ist.

An anderer Stelle<sup>1)</sup> ist bereits darauf hingewiesen worden, daß sich die Bromide von *o*-Allyl-phenolen gegen Alkali wesentlich anders verhalten als solche Phenole, die in der *ortho*-ständigen Seitenkette außer Halogen noch eine Carbonylgruppe enthalten. Denn während aus den Oxy-chalkon-bromiden je nach den Bedingungen Körper mit zwei Sechsringen oder solche mit einem Sechs- und einem Fünf-Ring entstehen können, liefern nach den Untersuchungen von Claisen<sup>2)</sup> jene Allylderivate nur Abkömmlinge des Cumarons, also Sechs-Fünf-Ring-Gebilde:

<sup>1)</sup> A. 421, 112 [1920].

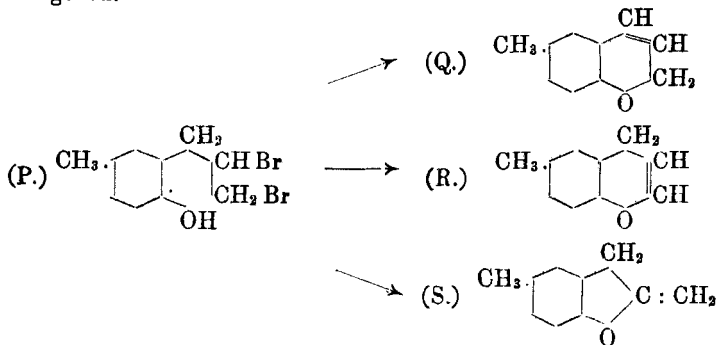
<sup>2)</sup> B. 53, 322 [1920], vergl. dort weitere Literatur.



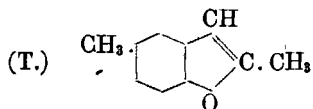


Da Claisen für seine Versuche die Bromide der acetylierten *o*-Allyl-phenole verwendet hatte und diese Substanzen zur Umwandlung in Cumaronderivate längere Zeit mit alkoholischer Lauge hatte kochen müssen, war es denkbar, daß vielleicht bei den Bromiden der freien *o*-Allyl-phenole der Ringschluß unter milderer Bedingungen erzielt werden könne, und unter diesen an Stelle der Cumarone oder neben ihnen die rein hexacyclischen Chromene entstehen würden.

Auf Grund dieser Überlegung untersuchten wir die Einwirkung von Alkali auf das Bromid des *o*-Allyl-*p*-kresols, (P). Aus ihm konnten primär die Chromene Q und R und das Methen-cumaron S hervorgehen.



Leider erwies sich das Bromid viel widerstandsfähiger gegen Alkali als die halogenierten Ketone, denn man mußte, um eine vollständige Umsetzung zu erzielen, stundenlang mit alkoholischer Lauge kochen, so daß die Arbeitsbedingungen im wesentlichen die gleichen waren wie die, unter denen Claisen gearbeitet hatte. Dem entsprach auch das Ergebnis, denn das halogenfreie Reaktionsprodukt erwies sich als keine der drei oben aufgeführten Verbindungen, sondern es war, wie bei den Claisenschen Versuchen ein Cumaronderivat, das 2.5-Dimethyl-cumaron (T) entstanden.



Bewiesen wurde dies durch die physikalischen Konstanten des Körpers. Da er starke spez. Exaltationen aufwies, konnten in ihm weder das Chromen R, noch das Methen-cumaron S vorliegen.

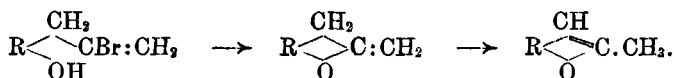
Zur Formel des isomeren Chromens Q paßte das spektrochemische Verhalten, jedoch war dafür der Siedepunkt zu niedrig. So blieb für die Substanz nur die angegebene Formel T übrig. Ein Vergleich mit einem auf anderem Wege dargestellten Präparat unzweifelhaften 2.5-Dimethyl-cumarons, das uns Hr. Claisen freundlichst zur Verfügung stellte, bestätigte die Identität der Verbindungen.

Sdp.	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Claisens Präparat						
220.2–220.4°	1.031	1.5534	+ 1.04	+ 1.09	+ 42°/o	+ 47°/o.
Unser Präparat						
220–221°	1.033	1.5550	+ 1.01	+ 1.06	+ 42°/o	+ 47°/o.

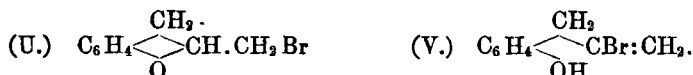
Adams und Rindfu<sup>1)</sup>, die kürzlich den gleichen Körper gewannen, ihn aber für das Methen-derivat S hielten, fanden  $Sdp_{18.} = 113^{\circ}$ ,  $d_4^{20} = 1.043$  und  $n_D^{20} = 1.556$ .

Warum an Stelle des Methen-cumarons das isomere Methyl-cumaron entsteht, hat bereits Claisen überzeugend dargelegt.

Nach den Erfahrungen bei den Oxy-chalkon-bromiden könnte man denken, daß durch die kochende alkoholische Lauge, wie dort, zunächst Bromwasserstoff in der Seitenkette abgespaltet wird, und es deswegen zur Bildung der Cumaron-derivate kommen müsse.



Dem widerspricht jedoch die Beobachtung von Adams und Rindfu, daß durch Einwirkung von einem quivalent Alkali auf das Bromid des *o*-Allyl-phenols die Verbindung U entsteht. Die physikalischen Konstanten der Substanz, die von den Autoren mitgeteilt werden, stützen diese Auffassung; denn es berechnet sich aus ihnen eine Molrefraktion, die zu der angenommenen Formel ziemlich gut paßt, nicht aber zu dem daneben in Betracht kommenden Symbol V:



Es besteht somit, im Gegensatz zu den Oxy-chalkon-bromiden, bei diesen Abkömmlingen der *o*-Allyl-phenole offenbar eine größere Neigung zur Bildung eines Fünfringes. Ein Versuch, diese Verschiedenheit aus den Affinittsverhltnissen in den Molekülen der beiden Arten von Verbindungen und der durch sie bedingten ungleichen Lagerung der Seitenkette zu erklären, ist an anderer Stelle <sup>2)</sup> mitgeteilt worden.

<sup>1)</sup> C. 1919, III 1009.

<sup>2)</sup> A. 421, 113 [1920].

## Versuche.

*4'-Methoxy-6-methyl-flavanon* (XIII) und *4-Methoxy-2'-oxy-5'-methyl-chalkon* (XII).

Beide Körper entstehen nebeneinander, wenn man *o*-Aceto-*p*-kresol und Anisaldehyd durch Natronlauge kondensiert.

Um die erstere Substanz zu gewinnen, digerierte man zunächst ein Gemisch von *p*-Kresol (200 g), Eisessig (110 g) und Phosphoroxychlorid (96 g) 2 Stdn. gelinde auf dem Wasserbad und fraktionierte nach der üblichen Aufarbeitung das entstandene *p*-Tolyl-acetat unter gewöhnlichem Druck. Erhalten wurden 208 g Ester vom Sdp. 209—214°. Fuchs<sup>1)</sup>, der den Körper aus *p*-Kresol-kalium und Acetylchlorid darstellte, fand den Sdp. 208—211°; Thiele und Winter<sup>2)</sup>, die *p*-Kresol mit Essigsäure-anhydrid und etwas Schwefelsäure acetylierten, geben 208—209° an.

Zur Umwandlung in das *o*-Aceto-*p*-kresol<sup>3)</sup> erhitze man den Ester (100 g) mit dem doppelten Gewicht Aluminiumchlorid 3 Stdn. auf 120°. Beim Zersetzen des Reaktionsgemisches mit Eis und Salzsäure schied sich neben etwas Öl das Keton in festem Zustand ab. Es wurde scharf abgesaugt, mit wenig eiskaltem Methylalkohol verrieben und einmal aus diesem Mittel umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug 50 g.

*Versuch zur Gewinnung eines Aldols aus o-Aceto-p-kresol und Anisaldehyd.* Man versetzte eine Lösung von 5 g Keton und 4.5 g Aldehyd in 50 g Alkohol mit 10 g 50-proz. Natronlauge, erhitze das Gemisch 2 Stdn. auf 50° und ließ es dann stehen, bis das Ganze zu einer dichten, roten Krystallmasse erstarrt war. Diese schlämmte man in Wasser auf, leitete 1 Stde. Kohlensäure ein und krystallisierte das Reaktionsprodukt aus Alkohol um. Hierbei wurde überwiegend das *4*-Methoxy-2'-oxy-5'-methyl-chalkon erhalten neben geringeren Mengen von *4*-Methoxy-6-methyl-flavanon. Um zu prüfen, ob etwa die Wasserabspaltung erst während des Umkrystallisierens durch den kochenden Alkohol bewirkt worden sei, analysierte man eine Probe des nur mit Wasser gewaschenen und im Exsiccator getrockneten Rohprodukts. Die erhaltenen Werte bewiesen jedoch, daß die Wasserabspaltung bereits eingetreten war.

0.1839 g Sbst.: 0.5117 g CO<sub>2</sub>, 0.0932 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (Aldol).

Ber. C 71.3, H 6.3.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (Chalkon und Flavanon).

» » 76.1, » 6.0.

Gef. » 75.9, » 5.7.

<sup>1)</sup> B. 2, 626 [1869].    <sup>2)</sup> A. 311, 356 [1900].

<sup>3)</sup> Auwers, A. 364, 166 [1909].

*4'-Methoxy-6-methyl-flavanon.* Da diese Verbindung nach der eben beschriebenen Arbeitsweise nur als Nebenprodukt gewonnen wird, suchte man den Körper durch Kochen des zugehörigen Oxy-chalkons mit alkoholischer Salzsäure darzustellen. Indessen erhält man ihn auch auf diesem Wege nur in geringer Ausbeute, da die Trennung von dem unveränderten Chalkon schwierig ist.

Farblose, perlmutterglänzende Blättchen aus Methyl- oder Äthylalkohol. Schmp. 110°. Leicht löslich in Benzol und Äther, mäßig in Alkohol und Benzin.

0.1305 g Sbst.: 0.3629 g CO<sub>2</sub>, 0.0672 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 76.1, H 6.0.

Gef. » 75.9, » 5.8.

*4-Methoxy-2'-oxy-5'-methyl-chalkon.* Man verfährt zur Darstellung dieses Körpers wie oben angegeben, nur trägt man die ausgeschiedene rote Krystallmasse in verd. Salzsäure ein. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol ist die Substanz zur Weiterverarbeitung genügend rein. Aus 40 g Aceto-kresol erhält man 50 g Chalkon, d. h. 70% d. Th.

Die Verbindung bildet zwei Krystallarten von so verschiedenem Aussehen, daß man anfangs glaubte, zwei verschiedene Substanzen vor sich zu haben. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol treten gewöhnlich beide Arten nebeneinander auf: man sieht schon mit bloßem Auge neben hellgelben, platten, langen Nadeln orangefarbige, derbe Krystalle mit violetter Oberflächenglanz. Beide Arten haben jedoch den gleichen Schmp. 98—99°, der auch für ein Gemisch von ihnen gilt. Hr. Prof. Weigel hatte die Güte, die großen Krystalle, die man unschwer aus Schwefelkohlenstoff erhält, näher zu untersuchen und stellte fest, daß beide Krystallarten dem monoklinen System angehören und ihr Unterschied lediglich auf Verschiedenheiten in der Flächenentwicklung beruht. Auch bei den später zu beschreibenden 2'-Oxy-chalkonen wurde die gleiche kristallographische Besonderheit beobachtet, doch trat sie bei keinem dieser Körper in so auffallendem Maße hervor, wie bei dem soeben besprochenen.

In Äther und Benzol ist die Substanz sehr leicht löslich, leicht in Alkohol, Benzin und Schwefelkohlenstoff, mäßig in Methylalkohol.

0.1383 g Sbst.: 0.3872 g CO<sub>2</sub>, 0.0744 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.1, H 6.0.

Gef. » 76.4, » 6.0.

*Acetylverbindung.* Zur Acetylierung kocht man das Oxychalkon (10 g) mit Essigsäure-anhydrid (20 g) und Natriumacetat (4 g) 3—5 Minuten. Das Ende der Reaktion erkennt man am Verschwinden der Gelbfärbung. Beim Eingießen in Wasser wird das Acetat meist sogleich fest, andernfalls verreibt man es mit etwas Methylalkohol. Zum Schluß krystallisiert man es aus diesem Mittel um. Ausbeute: 80% d. Th.

Schwach gelbliche, glänzende Nadeln vom Schmp; 116°. Schwer löslich in Äther, mäßig in Benzin, ziemlich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, leicht in Benzol.

0.1431 g Sbst.: 0.3846 g CO<sub>2</sub>, 0.0733 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 73.5, H 5.8.  
 Gef. > 73.3, > 5.7.

*Dibromid des freien Oxychalkons:* Zu einer Lösung von 10 g Oxychalkon in möglichst wenig Schwefelkohlenstoff ließ man 19.5 ccm Bromlösung<sup>1)</sup> fließen und kühlte gegen Schluß durch eine Kältemischung ab. Das Bromid schied sich zum größten Teil in hellgelben, körnigen Kryställchen ab; durch mäßiges Einengen der Mutterlauge wurde noch eine weitere Menge gewonnen. Ausbeute: 11.3 g = 71 % d. Th.

Der Körper schmilzt bei etwa<sup>2)</sup> 146° unter Zersetzung. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Methyl- und Äthylalkohol; schwer in Äther und Benzin.

0.2085 g Sbst.: 9.72 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.  
 C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 37.3. Gef. Br 37.3.

*Dibromid des Acetats:* Dieser Körper zersetzt sich beim Aufbewahren besonders leicht, wenn er nicht ganz rein ist; nach folgender Arbeitsweise gelang es aber ein haltbares Präparat zu gewinnen:

Man löste 10 g Acetat unter Erwärmen in 300 ccm Schwefelkohlenstoff und gab nach dem Erkalten unter Umschwenken 16.7 ccm Bromlösung (etwas weniger als die berechnete Menge) hinzu. Nach 12-stündigem Stehen hatten sich 8 g Dibromid in Form langgestreckter, feiner, schneeweißer Krystalle abgeschieden. Man verjagte aus dem Filtrat den Schwefelkohlenstoff, verrieb den Rückstand mit wenig Methylalkohol, saugte das Dibromid ab und löste es in 125 ccm Schwefelkohlenstoff auf. Nach 12 Stdn. hatten sich nochmals 4.3 g reines Bromid abgeschieden, so daß die Gesamtausbeute 81 % d. Th. betrug.

Der Körper schmilzt bei etwa 126—127°. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie die des Oxychalkon-bromids.

0.1398 g Sbst.: 5.94 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.  
 C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 34.0 Gef. Br 34.0

<sup>1)</sup> Zu allen Anlagerungen von Brom diente ein Gemisch von 1 Vol. Brom und 9 Vol. Schwefelkohlenstoff.

<sup>2)</sup> Die Bromide der Oxychalkone und ihrer Acetate pflegen sich beim Umkrystallisieren und Erhitzen mehr oder weniger zu zersetzen; ihre Schmelzpunkte schwanken daher etwas.

*4'-Methoxy-6-methyl-flavon* (VII) und *5-Methyl-[4'-methoxy-benzal]-cumaranon* (IX).

a) Man suspendiert 1 g Oxy- oder Acetoxy-chalkon-dibromid in etwa 15 ccm Alkohol und setzt etwa 6 ccm 8-proz. Natronlauge zu, wobei sich die Flüssigkeit zuerst gelbrot, dann gelb färbt. Als dann bringt man durch kräftiges Umschütteln das Dibromid in Lösung, worauf bald die Abscheidung des Flavons beginnt. Man fügt nochmals 10 ccm Natronlauge hinzu, fällt das Reaktionsprodukt mit Wasser aus und krystallisiert es einmal aus Alkohol um. Ausbeute: etwa 80 % d. Th.

Sehr feine, filzige, schwach gelbliche Nadeln von seidigem Glanz. Schmp. 170°. Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Methyl- und Äthylalkohol, ziemlich schwer in Äther und Benzin. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit hellgelber Farbe und lebhafter blaugrüner Fluorescenz.

0.1716 g Sbst.: 0.4834 g CO<sub>2</sub>, 0.0859 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 76.7, H 5.3.  
 Gef. » 76.9, » 5.6.

b) Man löst 1 g Oxy- oder Acetoxy-chalkon-dibromid in 15 ccm Alkohol und versetzt in der Hitze mit 6 ccm 8-proz. Natronlauge. Auch in diesem Fall fängt das Reaktionsprodukt bald an sich abzuschneiden. Man fällt es vollends durch Zusatz von 10 ccm Lauge und überschüssigem Wasser und krystallisiert es mehrfach aus Methylalkohol um. Ausbeute: etwa 20 % d. Th.

Feine, kanariengelbe Nadelchen vom Schmp. 152°. In Benzol sehr leicht löslich, leicht in Methyl- und Äthylalkohol sowie in Benzin, ziemlich schwer in Äther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure sieht blutrot aus.

0.1719 g Sbst.: 0.4811 g CO<sub>2</sub>, 0.0764 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 76.7, H 5.3.  
 Gef. » 76.4, » 5.0.

*Versuche zur Isolierung von Zwischenprodukten.*

Unter den Bedingungen, die zum Flavon geführt hatten, ließ man auf 4-Methoxy-2'-oxy-5'-methyl-chalkon-dibromid ein Molekulargewicht Ätznatron einwirken. Das Reaktionsprodukt krystallisierte man aus einer Mischung von 1 Tl. Aceton und 10 Tln. Methylalkohol um. Der so gewonnene Körper bildete kleine, farblose, derbe Krystalle, die nach kurzer Zeit schwach grünlich anliefen. Sie schmolzen bei 142° nicht ganz klar und erstarrten wenige Grade höher, anscheinend unter Zersetzung, zu einer halbfesten Masse.

0.1616 g Sbst.: 0.0886 g AgBr.  
 C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Br. Ber. Br 23.0. Gef. Br 23.3.

Die Analyse deutet darauf hin, daß in der Substanz das erwartete 3-Brom-6-methyl-4'-methoxy-flavanon, wenn auch vielleicht nicht in ganz reinem Zustand, vorlag.

Ein Versuch, die gleiche Verbindung durch vorsichtige Bromierung des 6-Methyl-4'-methoxy-flavanons darzustellen, lieferte ein Gemisch von Substanzen, aus dem durch fraktionierte Krystallisation nur 6-Methyl-4'-methoxy-flavon isoliert werden konnte. Offenbar neigt das gebromte Flavanon sehr zur Abspaltung von Bromwasserstoff.

Darauf wurde das Oxy-chalkon-dibromid wiederum mit einem Äquivalent Natronlauge behandelt, diesmal jedoch in heißer alkoholischer Lösung. Nach einigen Tagen schieden sich aus dem Reaktionsgemisch große, schön ausgebildete Krystalle ab. Wiederholungen des Versuchs lieferten in wechselnder Menge das gleiche Produkt, jedoch meist vermischt mit farblosen Nadelchen. Es gelang nicht, die verschiedenen Präparate durch Umkrystallisieren auf einen konstanten Schmelzpunkt zu bringen, doch schien der Schmelzpunkt der reinen Substanz in der Nähe von 107° zu liegen.

Analysen zweier verschiedener Präparate machten es wahrscheinlich, daß die Substanz 4-Methoxy-2'-oxy-5'-methyl- $\alpha$ -brom-chalkon war, das vermutlich etwas von dem zugehörigen Benzal-cumaranon enthielt.

0.1457 g Sbst.: 0.0708 g AgBr. — 0.1839 g Sbst.: 0.0930 g AgBr.

$C_{17}H_{15}O_3Br$ . Ber. Br 23.0. Gef. Br 20.7, 21.5.

#### *4'-Methoxy-flavon (VIII) und [4-Methoxy-benzal]-cumaranon (X).*

Das zur Herstellung dieser Verbindungen erforderliche 4-Methoxy-2'-oxy-chalkon und dessen Acetat sind schon von Herstein und v. Konstantecki<sup>1)</sup> beschrieben worden. Ihren Angaben über die Eigenschaften dieser Körper haben wir nichts hinzuzufügen, bemerken nur, daß das zu ihrer Darstellung erforderliche *o*-Oxy-acetophenon aus Phenyl-acetat nach der Friesschen Methode gewonnen und über sein Semicarbazon<sup>2)</sup> gereinigt wurde. Die Ausbeute betrug 11% d. Th.; der Siedepunkt des Präparates lag bei 217—219°.

Das Dibromid des acetylierten Oxychalkons ist gleichfalls schon von den genannten Autoren erhalten worden, dagegen war das Dibromid des freien 4-Methoxy-2'-oxy-chalkons III. noch nicht bekannt. Der Körper wurde in einer Ausbeute von 68% d. Th. durch Vermischen seiner Komponenten in Schwefelkohlenstoff dargestellt.

Hellgelbe, derbe, glänzende Kryställchen, die bei etwa 133° schmelzen. Löslichkeit ähnlich wie die der analogen Bromide.

0.1935 g Sbst.: 9.29 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

$C_{16}H_{14}O_3Br_2$ . Ber. Br 38.6. Gef. 38.4.

<sup>1)</sup> B. 32, 318 ff. [1899].

<sup>2)</sup> R. Anschütz und M. E. Scholl, A. 379, 338 [1911].

4'-Methoxy-flavon. Die Substanz wurde genau so wie das oben beschriebene Flavon aus den Dibromiden sowohl des freien Oxy-chalkons wie auch seines Acetates gewonnen. Aus 1 g Oxy-chalkon-dibromid erhielt man 0.5 g Flavon, das aus Methylalkohol umkrystallisiert worden war.

Der Körper schmilzt bei 157—158° und gleicht in seinen übrigen Eigenschaften ganz seinem Homologen.

0.1648 g Sbst.: 0.4584 g CO<sub>2</sub>, 0.0732 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.2, H 4.8.  
 Gef. » 75.9, » 5.0.

Das [4'-Methoxy-benzal]-cumaranon wurde ebenfalls wie die analoge Verbindung nach der oben gegebenen Vorschrift dargestellt, und zwar einmal aus dem Bromid des freien Oxy-chalkons und ein zweites Mal aus dessen Acetat.

Die Verbindung ist bereits von Herstein und v. Kostanecki (a. a. O.) beschrieben worden; den Schmelzpunkt fanden wir bei 126°, statt 133.5—134.5°.

*Methylenäther des 3',4'-Dioxy-flavons (XI) und des  
 [3',4'-Dioxy-benzal]-cumaranons.*

Das als Ausgangsmaterial dienende Oxy-chalkon, dessen Acetat und das Dibromid des Acetats wurden nach den Vorschriften von Feuerstein und v. Kostanecki<sup>1)</sup> dargestellt, deren Angaben über die Eigenschaften dieser Substanzen wir in allen Punkten bestätigen können.

Als das Bromid des Acetats in heißer alkoholischer Lösung mit Natronlauge behandelt wurde, entstand das gleichfalls schon von jenen Autoren gewonnene Benzal-cumaranon vom Schmp. 192°.

Als man dagegen das Bromid in alkoholischer Aufschlammung mit Lauge schüttelte, erhielt man das Flavon, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol rein war. Die Ausbeute aus 1.25 g Bromid betrug 0.5 g = 70% d. Th.

Schwach gelbliche, äußerst feine Nadeln vom Schmp. 200—201°. In konz. Schwefelsäure löst sich der Körper mit hellgelber Farbe ohne Fluorescenz, dagegen fluoresciert seine methylnalkoholische Lösung lebhaft blaugrün.

0.1900 g Sbst.: 0.5022 g CO<sub>2</sub>, 0.0648 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 72.2, H 3.8.  
 Gef. » 72.1, » 3.8.

<sup>1)</sup> B. 32, 315 ff. [1899].



Versuche zur Darstellung von Benzal-cumaranonen aus den Bromiden des 2'-Acetoxy-chalkons und des 2'-Oxy-5'-methyl-chalkons.

Die genannten Verbindungen behandelte man teils in heißem Alkohol mit überschüssiger Natronlauge, um sie direkt in Benzal-cumaranone zu verwandeln, teils suchte man sie zunächst in  $\alpha$ -Brom-chalkone überzuführen, aus denen dann die Cumaranonderivate hervorgehen sollten. Bei diesen Versuchen erhielt man jedoch entweder Flavone oder Substanzen unbekannter Konstitution, aus denen keine Benzal-cumaranone gewonnen werden konnten. Anzeichen für die Entstehung der oben genannten Verbindungen wurden in keinem Fall beobachtet.

Überführung des *o*-Allyl-*p*-kresols in 2.5-Dimethyl-cumaron.

*o*-Allyl-*p*-kresol-dibromid: Zu 20 g *o*-Allyl-*p*-kresol<sup>1)</sup> in etwa 500 ccm Schwefelkohlenstoff ließ man in hellem Tageslicht 72 ccm Bromlösung fließen. Nachdem alles Brom aufgenommen worden war, verdampfte man den Schwefelkohlenstoff unter vermindertem Druck, vertrieb den Rückstand mit wenig Petroläther, saugte scharf ab und kristallisierte das Produkt einmal aus Petroläther um. Es war noch etwas rosa gefärbt, für die Weiterverarbeitung aber genügend rein. Die Ausbeute betrug nur 10 g = 25% d. Th.

In völlig reinem Zustand bildet der Körper schneeweiße Nadelchen vom Schmp. 78.5—79.5°. Mit Ausnahme von Petroläther ist er in allen organischen Mitteln spielend leicht löslich.

0.1738 g Sbst.: 0.2133 g AgBr.

$C_{10}H_{12}OBr_2$ . Ber. Br 51.9. Gef. Br 52.2.

2.5-Dimethyl-cumaron: Man kochte das Dibromid 10 Stdn. mit alkoholischer Natronlauge, destillierte darauf die Hauptmenge des Alkohols ab, verdünnte mit Wasser, nahm das abgeschiedene Öl in Äther auf, trocknete über Chlorcalcium und verdampfte den Äther. Der Rückstand siedete zum allergrößten Teil zwischen 220° und 224°; als diese Fraktion nochmals rektifiziert wurde, ging die Hauptmenge bei 220—221° über und war völlig bromfrei. Den gleichen Siedepunkt zeigte ein Claisensches Präparat.

Die im Folgenden zusammengestellten Daten beziehen sich auf unser Präparat, die des Vergleichspräparates sind bereits anderer Stelle mitgeteilt worden<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Claisen und Eisleb, A. 401, 44 [1913].

<sup>2)</sup> A. 422, 153 [1921].

$d_4^{11.7} = 1.0409$ . —  $d_4^{20} = 1.033$ . —  $n_a = 1.55298$ ,  $n_D = 1.55875$ ,  $n_\beta = 1.57527$ ,  $n_\gamma = 1.59005$  bei  $11.7^\circ$ . —  $n_D^{20} = 1.5550$ .

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{10}O \sqrt[4]{4}$ (146.08) . . . . .	43.44	43.75	1.04	1.67
Gef. . . . .	44.91	45.30	1.48	2.45
EM . . . . .	+ 1.47	+ 1.55	+ 0.44	+ 0.78
EΣ . . . . .	+ 1.01	+ 1.06	+ 42 %	+ 47 %

Marburg, Chemisches Institut.

**181. A. Skita: Über Dihydro-thebain, Dihydro-thebainon und Dihydro-thebainol (nach Versuchen gemeinsam mit den HHrn. F. F. Nord<sup>1)</sup>, J. Reichert<sup>2)</sup> und P. Stukart).**

[Aus d. Chemischen Institut d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 6. April 1921.)

I. Dihydro-thebain.

M. Freund und E. Speyer<sup>3)</sup> haben kürzlich ein Dihydro-thebain beschrieben, das sie nach 50-stündigem Schütteln des Thebains (10 g) mit Platinmohr (2 g) und Wasserstoff erhalten hatten. Aus dem erhaltenen Reaktionsprodukt haben sie u. a. zwei Jodmethylate vom Schmp.  $231^\circ$  und  $246^\circ$  hergestellt.

Hierzu ist zu bemerken, daß bereits im Jahre 1913 Hr. F. F. Nord das Dihydro-thebain auf meine Veranlassung hergestellt hatte<sup>1)</sup>. Diese Base wird sehr leicht durch Schütteln einer wäßrigen Lösung von salzsaurem Thebain (10 g) mit 20 ccm kolloider Palladium-Lösung (enthaltend 0.04 g Pd) mit Wasserstoff von 1 Atm. Überdruck im Verlauf von 30 Min. erhalten, wobei die theoretisch erforderliche Menge von 650 ccm Wasserstoff absorbiert wird. Die aus Essigester schön krystallisierende Base liefert nur ein Jodmethylat, das aus Alkohol in Nadeln vom Schmp.  $257^\circ$  krystallisiert. Die optische Prüfung der Base in Benzol-Lösung ergab eine starke Linksdrehung.

$C = 1.0127$ ,  $L = 2$  dm,  $\alpha = 5.39$ .

$[\alpha]_D^{20} = -266.86^\circ$ .

<sup>1)</sup> Inaug.-Dissert. F. F. Nord, Karlsruhe 1913: »Beiträge zur katalytischen Reduktion organischer Stoffe«.

<sup>2)</sup> Inaug.-Dissert. J. Reichert, Freiburg i. B. 1921: »Beiträge zur katalytischen Reduktion der Opiumalkaloide Morphin, Kodein und Thebain«.

<sup>3)</sup> B. 53, 2250 [1920].