

0.2543 g Subst.: 0.1738 g PbSO_4 — 0.4354 g Subst.: 59.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 1.1406 g Subst. verloren beim Trocknen bei 100° 0.0926 g H_2O .

Pb prop₂, $\text{Pb}(\text{BrO}_3)_2$, 4 H_2O (444.1).

Ber. Pb 46.66, BrO_3 28.80, H_2O 8.11. Gef. Pb 46.69, BrO_3 28.9, H_2O 8.12.

Bei dieser Untersuchung erfreuten wir uns der Unterstützung durch die Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften bei der Universität Würzburg.

301. Euklid Sakellarios: Über eine verbesserte Methode zur Darstellung der *o*-Nitro-diphenylarsinsäure.

(Eingegangen am 10. Juli 1924.)

Die *o*-Nitro-diphenylarsinsäure wurde zuerst von Kalb¹⁾ dargestellt, der sie nach dem Bartschen Verfahren durch Kuppeln von *o*-Nitrodiazobenzolchlorid mit Phenylarsinoxyd in alkalischer Lösung mit einer Ausbeute von 54% der Theorie erhielt. Wie Kalb bereits berichtet, und wie unsere Versuche bestätigt haben, entsteht nach dieser Methode neben der gesuchten Säure auch viel nitrobenzolhaltiges Harz und eine flockige Substanz, deren Bildung die schlechte Ausbeute zuzuschreiben ist. Wir haben nun gefunden, daß man die Ausbeute auf ca. 87% der Theorie steigern kann, wenn man statt in alkalischer in essigsaurer Lösung arbeitet und das Nitrodiazobenzolchlorid nicht in das Phenylarsinoxyd einfließen läßt, sondern umgekehrt verfährt.

Kupplungen in essigsaurer Lösung sind auf diesem Arbeitsgebiet bisher nicht ausgeführt worden, und dadurch unterscheidet sich unser Verfahren in der Hauptsache von dem des D. R. P. 266 944, nach welchem die 2.4-Dinitrophenylarsinsäure durch Kuppeln des 2.4-Dinitrodiazobenzolsulfats mit Natriumarsenit in stark mineralsaurer Lösung entsteht. Aber auch die Feststellung der Tatsache, daß die Kupplung wesentlich glatter verläuft, wenn man das *o*-Nitrodiazobenzolchlorid nicht in das Phenylarsinoxyd einlaufen, sondern umgekehrt das mit der berechneten Menge Natriumacetat versetzte Phenylarsinoxyd in die Diazolösung eintropfen läßt, bedeutet einen wichtigen Fortschritt, da gerade diese Arbeitsweise die reduzierende Wirkung des Phenylarsinoxyds verhindert.

Nach unserem Verfahren entsteht kein Harz; der von Kalb erwähnte Nitrobenzol-Geruch tritt zwar auf, aber in so geringem Umfang, daß es uns nie gelang, eine wägbare Menge des Nitrokörpers zu isolieren. Das Vermeiden der Harzbildung erleichtert auch die Reinigung der Säure, da die entstehenden, nicht nennenswerten Mengen von Nebenprodukten sich von selbst ausscheiden. Die so gewonnene Säure schmilzt ohne vorherige Reinigung bei 196° und ist nur schwach gelb gefärbt; zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, ist sie vollkommen farblos und schmilzt gegen 199.5° .

Beschreibung der Versuche.

138 g *o*-Nitranilin werden in 800 ccm konz. Salzsäure suspendiert, einige Min. bis zur Bildung des schwerlöslichen Chlorhydrates gekocht, mit 500 ccm kochendem Wasser auf einmal versetzt und dann weiter erhitzt, wobei vollkommene Lösung erfolgt. Diese Lösung läßt man dann in dünnem Strahl auf 16 kg fein gemahlene Eis unter lebhaftem Rühren einfließen und gibt zu der entstehenden Suspension auf einmal 76 g Natriumnitrit hinzu, das in der ausreichenden Menge Wasser gelöst ist. In kurzer Zeit

¹⁾ A. 423, 59.

geht dann das Nitranilin unter Bildung der Diazoverbindung vollkommen in Lösung. Zu der klaren, eventuell von wenig unangegriffenem Nitranilin abfiltrierten Flüssigkeit tropft man dann unter gutem Turbinieren eine Phenylarsinoxyd-Lösung, die wie folgt bereitet wird: 185 g Phenylarsinoxyd werden in 440 ccm 5-n. Natronlauge gelöst und mit 800 g techn. Natriumacetat, das in 5000 ccm Wasser gelöst ist, versetzt; zu dieser Lösung gibt man noch 5 kg Eis zu und tropft dann die stark abgekühlte Flüssigkeit innerhalb $\frac{3}{4}$ Stdn. in die *o*-Nitro-diazobenzolchlorid-Lösung ein. Jeder Tropfen der Phenylarsinoxyd-Lösung ruft eine vorübergehende Trübung und Rotfärbung sowie heftige Stickstoff-Entwicklung hervor. Nachdem ca. die Hälfte des Phenylarsinoxyds zugesetzt ist, beginnt die Ausscheidung der *o*-Nitro-diphenylarsinsäure. Nach beendetem Zusatz des Phenylarsinoxyds tropft man unter eventuellem Zufügen von Eis soviel 5-n. NaOH zu, daß die entstehende, fast klare Lösung auf Lackmus neutral reagiert (ca. 920 ccm). Schließlich kocht man über freier Flamme unter Zusatz von etwas Tierkohle, filtriert die schwach gelbe Flüssigkeit und säuert mit konz. Salzsäure vorsichtig an. Die Säure fällt dann als schweres Krystallmehl aus. Ausbeute 265.5 g.

Athen, 2. Juli 1924.

302. Adalbert Löwenbein: Die Umwandlung des *o*-Oxy-chalkons in Flavanon. Dehydrirung des Flavanons zum Flavon mit Phosphor-pentachlorid: eine Synthese, des Flavons. (Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 19. Juli 1924.)

I. Das Flavanon ist von Kostanecki und Szabranski¹⁾ durch Ringschluß des Benzal-*o*-oxy-acetophenons synthetisiert worden. Dieser Ringschluß wurde durch andauerndes Kochen mit viel alkohol. Salzsäure bewirkt, wobei die Isomerisierung des *o*-Oxy-chalkons nur zum geringen Teil (10—15%) erfolgte; die Isolierung des Ring-Ketons war infolge der sehr ähnlichen Löslichkeiten der beiden Verbindungen sehr schwierig. Vor kurzem teilte Freudenberg²⁾ eine Vorschrift zur Darstellung des Flavanons in größerem Maßstabe mit, die aber, da mit der oben genannten auf gleicher Grundlage beruhend, mit denselben Übelständen belastet ist. Es gelang mir, die Darstellung des Flavanons (I) wesentlich zu vereinfachen. Eine leichte und vollständig verlaufende Umwandlung des Oxy-chalkons in Flavanon kann in einem Ansätze erreicht werden, wenn eine konz. alkohol. Lösung des Oxy-chalkons mit viel 1—2-proz. wäßriger Natronlauge verdünnt wird.

50 g Benzal-*o*-oxy-acetophenon wurden unter Erwärmen in 150 ccm Alkohol gelöst und die noch warme Lösung mit 750 ccm 1.5-proz. wäßriger Natronlauge verdünnt. Die rötlich gefärbte Lösung trübt sich dabei, und es erfolgt eine zunächst ölige, aber bald krystallin erstarrende Ausscheidung des Flavanons. Nach 12-stdg. Stehen wurde der Niederschlag abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so ein farbloses und reines Produkt vom Schmp. 76°, das mit einem Vergleichspräparat als identisch befunden wurde. Ausbeute 40 g (80% d. Th.).

Da das zur Bildung des Benzal-*o*-oxy-acetophenons erforderliche *o*-Oxy-acetophenon nach der vortrefflichen Methode von Fries und Pfaffendorf³⁾ aus Phenylacetat leicht und in beliebiger Menge erhältlich ist, gestattet das hier mitgeteilte Verfahren eine wohlfeile und glatte Gewinnung des Flavanons. Homologe und Substitutions-

¹⁾ B. 37, 2634 [1904]. ²⁾ Freudenberg u. Orthner, B. 55, 1748 [1922].

³⁾ B. 43, 215 Anm. [1910].