

säure lösen sie sich und fallen beim Verdünnen wieder aus. Die Verbindung reduziert nicht direkt Fehlingsche Lösung; erst nach längerem Erhitzen mit verd. Salzsäure tritt Reduktion ein.

0.3370 g Stbst.: 7.22 ccm 0.386-n. NaOH.

$[(C_6H_5)_2C:NOH]_2, H_2SnCl_6$. Ber. Cl 29.27. Gef. Cl 29.34.

Dibenzoylhydrazid-chlorid und Zinnchlorwasserstoffsäure.

Eine ätherische Lösung von 3.13 g Dibenzoylhydrazid-chlorid wurde zu einer ätherischen Lösung von 17 g Zinnchlorür hinzugefügt: es bildeten sich sofort zwei Schichten. Aus der unteren begannen sich bald gelbe Krystalle abzusetzen. Das intensiv gelbe Krystallpulver, das schon an der Luft bald Benzaldehyd-Geruch entwickelte, wurde beim Erhitzen bei 180° schaumig, ohne zu schmelzen. Beim Kochen mit Wasser oder verd. Salzsäure bleibt ein weißer Rückstand von Diphenyl-furodiazol (Schmp. 137.5°). Die filtrierte Lösung gibt mit Neßlers Reagens einen rotbraunen Niederschlag, die mittels Natriumacetats entzinnte Lösung mit essigsaurer Phenylhydrazin-Lösung einen dicken Niederschlag von Benzaldehyd-phenylhydrazon.

Das Zinndoppelsalz bestand aus 28.15 % $(C_6H_5 \cdot CCl:N \cdot N \cdot CCl \cdot C_6H_5)_2, H_2SnCl_6$ und 71.1 % $(C_6H_5 \cdot C:NH)_2, H_2SnCl_6$.

206. Adolf Sonn: Über einige synthetische Versuche mit O-Trimethyl-gallusaldehyd. (Mitbearbeitet von Ernst Müller, Wolfgang Bülow und Walter Meyer.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 18. April 1925.)

Die mit Hilfe der Zinnchlorür-Methode¹⁾ aus Trimethyläther-gallussäure gewonnenen kleineren Mengen Trimethyläther-gallusaldehyd wurden zu Kondensationen verwandt. Zuerst wurde aus dem Aldehyd und Nitro-methan das ω -Nitro-3.4.5-trimethoxy-styrol, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CH:CH \cdot NO_2$, das inzwischen von F. Mauthner²⁾ und von E. Späth³⁾ schon beschrieben worden ist, dargestellt. Zum Vergleich mit dem Anhalonium-Alkaloid Mezcalin, von dem wir auf Grund der Arbeiten von Heffter⁴⁾ vermuteten, daß es in Analogie mit anderen biogenen Aminen mit dem 3.4.5-Trimethoxy-1- $[\omega$ -amino-äthyl]-benzol, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, identisch sei^{4a)}, wurde das Kondensationsprodukt aus Trimethyläther-gallusaldehyd und Methylamin zu Methyl- $[\omega$ -3.4.5-trimethoxybenzyl]-amin, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$, reduziert. Das isomere 1- $[\alpha$ -Amino-äthyl]-3.4.5-trimethoxy-benzol, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$, konnte leicht durch Reduktion von 3.4.5-Trimethoxy-acetophenon-oxim in Eisessig-Alkohol-Lösung mit Natrium-amalgam erhalten werden⁵⁾. Im Zusammenhang mit diesen Versuchen wurde noch das 3.4.5-Trimethoxy- ω -amino-acetophenon durch Reduktion des 3.4.5-Trimethoxy-isonitroso-acetophenons dargestellt.

¹⁾ vergl. die voranstehende Abhandlung, sowie A. Sonn und E. Müller, B. 52, 1927 [1919].

²⁾ J. pr. [2] 92, 199 [1915]. ³⁾ M. 40, 129 [1919].

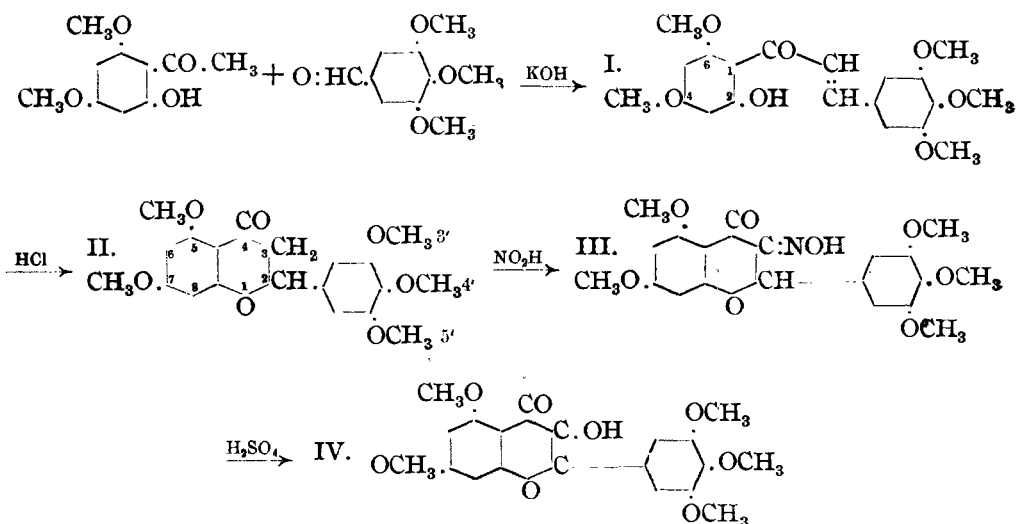
⁴⁾ B. 34, 3009 [1901], 33, 3639 [1905].

^{4a)} Von Späth, a. a. O., durch die Synthese bestätigt.

⁵⁾ Inzwischen auch schon von E. Späth, a. a. O., beschrieben worden; einige ergänzende Beobachtungen finden sich im Versuchsteil.

Für eine Synthese von β -[3.4.5-Trioxy-phenyl]- α -alanin kondensierten wir den Trimethyläther-gallusaldehyd mit Hippursäure; da die α -Benzoylamino- β -[3.4.5-trimethoxy-phenyl]-acrylsäure sich aber nicht durch Natrium-amalgam reduzieren ließ⁶⁾, stellten wir später mit Hilfe der Methode von Sasaki⁷⁾ das 3.6-Bis-[3'.4'.5'-trimethoxy-benzal]-2.5-diketo-piperazin dar und führten es in 3.6-Bis-[3'.4'.5'-trimethoxy-benzyl]-2.5-diketo-piperazin über; durch Erhitzen mit Natrium- oder Bariumhydroxyd wurde es zu β -[3.4.5-Trimethoxy-phenyl]- α -alanin⁸⁾ aufgespalten.

Schließlich haben wir den Trimethyläther-gallusaldehyd benutzt, um einen Pentamethyläther des Myricetins (IV) analog der von Kostanecki⁹⁾ für Verbindungen dieser Körperklasse ausgearbeiteten Synthese darzustellen. Unserer Verbindung, deren Aufbau nach folgendem Schema verlief, kommt ohne Zweifel Formel IV zu. Eine Entmethylierung konnte aus Materialmangel nicht mehr ausgeführt werden.



Beschreibung der Versuche.

Methyl-[3.4.5-trimethoxy-benzyliden]-amin,
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{CH}_3$.

2.8 g Trimethyläther-gallusaldehyd wurden in 3 g 33-proz. alkoholischer Methylamin-Lösung (2 Mol.) in der Kälte gelöst. Nach etwa 3 Tagen dampfte man den Alkohol ab und destillierte den Rückstand unter vermindertem Druck. Das Amin ging als schwach gelb gefärbtes, dickflüssiges, stark lichtbrechendes Öl bei 181–192⁰ (14 mm Druck) konstant über. Die Ausbeute betrug 2.8 g.

⁶⁾ vergl. auch Schaaf und Labouchère, *Helv.* **7**, 357 [1924].

⁷⁾ *B.* **54**, 163 [1921].

⁸⁾ Inzwischen von Schaaf und Labouchère, a. a. O., auf anderem Wege dargestellt.

⁹⁾ vergl. *B.* **31**, 698 [1898], **37**, 784, 1402, 2096, 2803 [1904], **39**, 86, 626 [1906].

Methyl-[3.4.5-trimethoxy-benzyl]-amin,
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3$.

Bei der katalytischen Hydrierung der Benzylidenverbindung bei Gegenwart von kolloidalem Palladium und unter geringem Überdruck fand zuerst lebhaft Wasserstoff-Absorption statt, die sich nach $\frac{1}{2}$ Stde. verlangsamt und nach einer weiteren $\frac{1}{2}$ Stde. aufhörte. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde der Rückstand mit 10-proz. Schwefelsäure einige Minuten zum Sieden erhitzt, um das nicht reduzierte Kondensationsprodukt in Trimethyläther-gallusaldehyd und Methylamin zu spalten. Man filtrierte vom Aldehyd (0.9 g), schied die freie Base mit starker Kalilauge ab und nahm sie durch mehrmaliges Ausschütteln in Äther auf. Die Base geht bei 192° und 17 mm Druck als farbloses, dickflüssiges, stark lichtbrechendes Öl über. 1.8 g. Das Amin zieht an der Luft Kohlensäure an.

Das Chlorhydrat — durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung desamins erhalten — krystallisiert aus absol. Alkohol in kleinen, dünnen Täfelchen, die bei 178° schmelzen.

0.1770 g Sbst.: 8.9 ccm N (16°, 755 mm, über 33-proz. KOH).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{NCl}$. Ber. N 5.66. Gef. N 5.79.

Das Benzoylderivat schmilzt bei 102° zu einer klaren Flüssigkeit; es ist ziemlich leicht löslich in Alkohol.

1-[α -Amino-äthyl]-3.4.5-trimethoxy-benzol,
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_3$.

Das 3.4.5-Trimethoxy-acetophenon-oxim ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol und heißem Wasser. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels im Exsiccator krystallisiert es in rechteckigen Täfelchen, die zuweilen die Länge von 1 cm erreichen. Schmp. 102°.

Die durch Reduktion mit Natrium-amalgam erhaltene Base wurde in das Chlorhydrat übergeführt, indem man in die mit Kaliumcarbonat getrocknete ätherische Lösung unter Ausschluß von Feuchtigkeit trockene, gasförmige Salzsäure einleitete. Es krystallisiert aus absol. Alkohol in kleinen, zu Drusen verwachsenen Prismen, die bei 214° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen.

0.1538 g Sbst.: 7.4 ccm N (14°, 754 mm, über 33-proz. KOH).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{NCl}$. Ber. N 5.66. Gef. N 5.59.

Die freie Base destilliert bei 173–174° unter 17 mm Druck konstant über und bildet ein farbloses, dickflüssiges, stark lichtbrechendes Öl, das an der Luft gierig Kohlensäure anzieht.

Das Benzoylderivat krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadelchen, die den Schmp. 152° zeigen.

0.1726 g Sbst.: 6.7 ccm N (17°, 764 mm, über 33-proz. KOH).

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$. Ber. N 4.44. Gef. N 4.51.

Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol und Eisessig, wenig in Äther, so gut wie unlöslich in Wasser.

3.4.5-Trimethoxy-[ω -isonitroso-acetophenon],
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{OH}$.

Man löst 2.4 g Natrium in 60 ccm absol. Alkohol, trägt in diese Lösung 20 g fein gepulvertes 3.4.5-Trimethoxy-acetophenon und 8 g Amylnitrit ein und läßt dieses Gemisch in einem gut verschlossenen Gefäß mehrere Tage bei niedriger Temperatur stehen. Der Inhalt erstarrt zu einem gelben Krystallbrei des Natriumsalzes; das an der Luft sogleich zerfließt. Der Kolben-

inhalt wird in wenig Eiswasser gelöst und mit Eisessig bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, worauf das Isonitrosoderivat in feinen, gelben Nadelchen ausfällt. Die Ausbeute betrug 12 g. Aus 30-proz. Alkohol krystallisiert die Verbindung in hellgelben, millimeterlangen, spitzen Nadeln, die den Schmp. 95° zeigen. In Alkohol und Essigester ist die Isonitrosoverbindung leicht löslich, sehr schwer in kaltem, mäßig löslich in heißem Wasser.

0.1552 g Subst. (im Vakuum über P_2O_5 getr.): 8.0 ccm N (15°, 745 mm, über 33-proz. KOH).

$C_{11}H_{13}O_5N$. Ber. N 5.86. Gef. N 5.89.

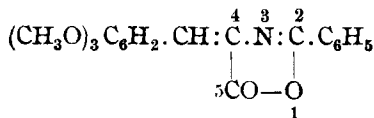
3.4.5-Trimethoxy- $[\omega$ -amino-acetophenon]-Chlorhydrat,
 $(CH_3O)_3C_6H_2.CO.CH_2.NH_2.HCl$.

In die gut gekühlte Lösung von 15 g Zinnchlorür in 20 ccm rauchender Salzsäure trägt man in kleinen Anteilen eine konz. alkoholische Lösung von 5 g Isonitrosoverbindung ein. Als bald trübt sich das Reaktionsgemisch, und das Zinndoppelsalz scheidet sich in feinen, gelben Nadelchen aus. Ausbeute 6 g. Durch Eindampfen des Filtrates nach dem Entzinnen erhält man das Chlorhydrat als gelbliches Krystallmehl. 3 g. Aus 10-proz. Alkohol scheidet sich das Chlorhydrat in langen Nadelchen aus; sie schmelzen bei 256° unter lebhaftem Aufschäumen.

0.1620 g Subst.: 7.75 ccm N (15°, 750 mm; über 33-proz. KOH).

$C_{11}H_{14}O_4NCl$. Ber. N 5.36. Gef. N 5.5.

Inneres Anhydrid der α -Benzoyl- β -[3.4.5-trimethoxy-phenyl]-acrylsäure, (2-Phenyl-4-[3'.4'.5'-trimethoxy-benzyliden]-oxazolone-[5]),



3.8 g Trimethyläther-gallusaldehyd, 3.7 g Hippursäure und 2.25 g wasserfreies Natriumacetat werden innig miteinander verrieben und mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid unter häufigem Umrühren auf dem Wasserbade 2 Stdn. erhitzt. Unter Gelbfärbung tritt bald klare Lösung ein, aus der sich feine, gelbe Krystallnadeln ausscheiden. Nach dem Erkalten saugt man den Krystallbrei ab und kocht 3-mal mit viel Wasser aus. Die Ausbeute betrug 3.7 g. Aus 50-proz. Essigsäure umkrystallisiert, bildet die Verbindung feine, citronengelbe Nadelchen, die bei 194—195° nach vorheriger Sinterung schmelzen.

0.1474 g Subst.: 5.55 ccm N (18°, 755 mm; über 33-proz. KOH).

$C_{19}H_{17}O_5N$. Ber. N 4.13. Gef. N 4.3.

α -Benzoylamino- β -[3.4.5-trimethoxy-phenyl]-acrylsäure,
 $(CH_3O)_3C_6H_2.CH:C(COOH).NH.CO.C_6H_5$.

3.7 g des vorstehend beschriebenen Anhydrids werden mit 20 ccm einer 1-proz. Sodalösung 3 Stdn. über freier Flamme am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten säuert man die farblose Lösung an. Die ausgefallene Säure (3.65 g) ist fast rein. Aus Essigester krystallisiert sie in verfilzten Nadelchen; bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels bilden sich rechteckige Täfelchen. Schmp. 184°. Die Säure löst sich leicht in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Essigester, sehr schwer in Äther, Benzol und Wasser.

0.1629 g Subst.: 0.3804 g CO_2 , 0.0810 g H_2O .

$C_{19}H_{19}O_6N$. Ber. C 63.83, H 5.36. Gef. C 63.69, H 5.56.

α -[Methyl-benzoyl-amino]- β -[3.4.5-trimethoxy-phenyl]-acrylsäure, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{COOH})\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

Die Lösung von 6.5 g α -Benzoylamino- β -[3.4.5-trimethoxy-phenyl]-acrylsäure in 10-proz. Natronlauge wird mit Dimethylsulfat (4.5 g) unter häufigem Durchschütteln auf dem Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stde. erwärmt, die Methylierung dann nochmals mit den gleichen Mengen Natronlauge und Dimethylsulfat wiederholt. Beim Erkalten erstarrt das Reaktionsprodukt zu einer zähen, gelben Masse. Man filtriert, löst in Äther, schüttelt mit verd. Natronlauge durch und dampft die ätherische Lösung ein. Der zähe, gelbe Rückstand wird in Alkohol gelöst und mit 33-proz. Kalilauge (4 Mol.) auf dem Wasserbade bis zur klaren Lösung erhitzt. Auf Zusatz von Säure scheidet sich aus der stark verdünnten Lösung die methylierte Säure in ziemlich reinem Zustand aus. Zur weiteren Reinigung wird das getrocknete Reaktionsprodukt in 20 ccm Essigsäure-anhydrid gelöst, $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, einige Minuten über freier Flamme erhitzt und dann in 200 ccm Wasser gegossen. Nach mehrstündigem Stehen und öfterem Umrühren wird das Reaktionsprodukt fest. Man saugt ab, verreibt den Krystallkuchen mit Sodalösung und filtriert vom ungelösten Anhydrid der α -Benzoylamino- β -[3.4.5-trimethoxy-phenyl]-acrylsäure ab. Die Ausbeute betrug 3.2 g. Die Verbindung krystallisiert aus Chloroform und Essigester in farblosen Tafelchen vom Schmp. 164°.

0.1665 g Sbst.: 5.6 ccm N (16°, 756 mm; über 33-proz. KOH).

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}$. Ber. N 3.77. Gef. N 3.88.

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther und Petroläther.

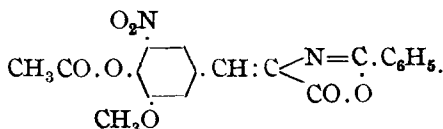
α -[Methyl-benzoyl-amino]- β -[3.4.5-trimethoxy-phenyl]-propionsäure, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{COOH})\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

Zu einer Aufschwemmung von 2.5 g der Acrylsäure in 50 ccm Wasser gibt man allmählich unter Umschütteln 20 g 2-proz. Natrium-amalgam. Beim Ansäuern scheidet sich die reduzierte Säure in nahezu reinem Zustande aus. Aus Essigester krystallisiert sie in feinen Nadelchen, die bei 116° nach vorheriger Sinterung schmelzen.

0.1748 g Sbst.: 5.8 ccm N (15°, 766 mm; über 33-proz. KOH).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}$. Ber. N 3.75. Gef. N 3.9.

Inneres Anhydrid der α -Benzoyl-amino- β -[3-nitro-5-methoxy-4-acetoxy-phenyl]-acrylsäure (2-Phenyl-4-[3'-nitro-5'-methoxy-4'-acetoxy-benzyliden]-oxazon-[5]),



6 g 5-Nitro-vanillin, 5.4 g Hippursäure und 3 g wasserfreies Natriumacetat werden miteinander fein zerrieben und mit 20 ccm Essigsäure-anhydrid unter häufigem Durchrühren auf dem Wasserbade erhitzt. Es tritt Rotfärbung ein, und noch bevor vollständige Lösung eingetreten ist, scheidet sich das Kondensationsprodukt aus. Nach 3-stdg. Erhitzen kühlt man ab, saugt den Krystallbrei ab und kocht ihn mehrmals mit viel Wasser aus. Ausbeute 3.7 g. Die Verbindung scheidet sich aus 50-proz. Essigsäure in orangeroten Nadelchen aus, die bei 230° zu einer blutroten, klaren Flüssigkeit schmelzen. Sie ist leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, Benzol und Essigester, unlöslich in Äther und Wasser.

0.1613 g Sbst.: 10.4 ccm N (16°, 754 mm; über 33-proz. KOH).
 $C_{10}H_{14}O_7N_2$. Ber. N 7.53. Gef. N 7.42.

α -Benzoylamino- β -[3-nitro-4-oxy-5-methoxy]-phenyl-acrylsäure, $C_6H_2(CH_3O)(OH)(NO_2).CH:C(COOH).NH.CO.C_6H_5$.

11 g des Anhydrids werden mit 500 ccm einer 2-proz. Sodalösung am Rückflußkühler mehrere Stunden gekocht. Die filtrierte, dunkelrot gefärbte Lösung säuert man nach dem Erkalten an, wobei die Säure in feinen, gelben Nadelchen ausfällt. Sie wird aus Essigester umkrystallisiert. Schmp. 233°. Sie ist in Eisessig leicht, in Alkohol ziemlich leicht, in Benzol schwer löslich.

0.1518 g Sbst.: 10.00 ccm N (17°, 773 mm; über 33-proz. KOH).
 $C_{17}H_{14}O_7N_2$. Ber. N 7.82. Gef. N 7.8.

β -[4.5-Dimethoxy-3-nitro-phenyl]-acrylsäure.
 $C_6H_2(OCH_3)_2(NO_2).CH:CH.COOH$.

In einer Druckflasche werden 3.6 g 5-Nitro-vanillin-Kalium in 80 ccm 80-proz. Alkohol gelöst und 1½ Mol. Jodmethyl hinzugegeben. Nach 5-stdg. Erhitzen im Wasserbade läßt man langsam erkalten, filtriert von unverändertem Nitro-vanillin ab und versetzt mit dem 3-fachen Volumen Wasser, worauf das Nitro-O-methyl-vanillin in fast reinem Zustande ausfällt. 3.6 g 3-Nitro-4.5-dimethoxy-benzaldehyd werden mit 6 g Essigsäureanhydrid und 2 g Natriumacetat 8 Stdn. im Ölbad auf 180° erhitzt. Das durch Eingießen in Wasser erhaltene Rohprodukt verreibt man mehrmals mit Wasser. Zur Reinigung wird die getrocknete Verbindung 2-mal aus 30-proz. Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umgelöst. Die Ausbeute betrug 2.5 g. Die Säure bildet zu Büscheln vereinigte Nadelchen, die nach vorheriger Sinterung bei 161° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen. Sie ist leicht löslich in Essigester, Eisessig und Alkohol, mäßig löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwer in heißem Wasser.

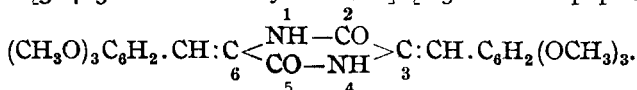
0.1344 g Sbst.: 6.65 ccm N (17°, 756 mm; über 33-proz. KOH).
 $C_{11}H_{11}O_6N$. Ber. N 5.68. Gef. N 5.53.

β -[4.5-Dimethoxy-3-amino-phenyl]-acrylsäure.
 $C_6H_2(OCH_3)_2(NH_2).CH:CH.COOH$.

Eine heiße Lösung der vorstehend beschriebenen Säure in 20 ccm konz. Ammoniak gibt man zu einer heißen, mit Ammoniak übersättigten Lösung von 25 g Eisen(2)-sulfat und erhitzt das Gemisch 10 Min. zum Sieden. Nach dem Erkalten wird filtriert und mit verd. Säure angesäuert. Beim Einengen der farblosen Lösung im Vakuum scheidet sich das Chlorhydrat in feinen Nadelchen aus und wird durch zweimaliges Umkrystallisieren aus wenig Wasser rein erhalten. Ausbeute 1 g. Das Chlorhydrat schmilzt bei 204° unter lebhaftem Aufschäumen und Braunfärbung.

0.1455 g Sbst.: 6.85 ccm N (16°, 759 mm; über 33-proz. KOH).
 $C_{11}H_{13}O_4N, HCl$. Ber. N 5.4. Gef. N 5.46.

3.6-Bis-[3'.4'.5'-trimethoxy-benzal]-[2.5-diketo-piperazin],



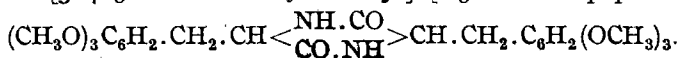
2.4 g Trimethyläther-gallusaldehyd, 0.6 g Glycin-anhydrid und 3 g wasserfreies Natriumacetat wurden miteinander verrieben und dann

mit 5 ccm Essigsäure-anhydrid 10 Stdn. im Ölbad auf 120—130° erhitzt. Das Reaktionsprodukt digerierte man nach dem Erkalten zuerst mit warmem Wasser und behandelte den braunen, harzigen Rückstand dann mehrmals mit verd. Alkohol. Es blieben feine, gelbe Krystalle zurück, die nach sorgfältigem Auswaschen mit Alkohol schon den konstanten Schmelzpunkt von 255—256° zeigten. Ausbeute 1.8 g.

Aus Eisessig oder Essigsäure-anhydrid krystallisiert die Verbindung in schönen, goldig glänzenden Nadeln. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

0.1349 g Subst.: 7.2 ccm N (18°, 752 mm; über 33-proz. KOH).
 $C_{24}H_{36}O_8N_2$ (470). Ber. N 5.96. Gef. N 6.07.

3.6-Bis-[3'.4'.5'-trimethoxy-benzyl]-[2.5-diketo-piperazin],



In eine Suspension von 1 g Dibenzalverbindung in 150 ccm Alkohol wurden unter dauerndem Turbinieren 90 g 4-proz. Natrium-amalgam in kleinen Anteilen eingetragen. Sobald die Lösung eine intensivere Gelbfärbung annahm, brachte man sie durch Zusatz von verd. Schwefelsäure zum Verschwinden. Nachdem vollständige Lösung eingetreten war, neutralisierte man, filtrierte vom ausgeschiedenen Natriumsulfat und dampfte die farblose Lösung im Vakuum ein. Der Rückstand (0.8 g) wurde mit Alkohol gewaschen und zur Analyse aus Alkohol umkrystallisiert.

0.1284 g Subst.: 5.20 ccm n_{10}^D -HCl (nach Kjeldahl).
 $C_{24}H_{30}O_8N_2$ (474.38). Ber. N 5.91. Gef. N 5.68.

Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in großen, sechsseitigen Prismen oder Tafeln, die bei 230—231° nach vorhergehendem Sintern schmelzen.

2-Oxy-4.6.3'.4'.5'-pentamethoxy-chalkon (I).

Eine Lösung von 1.8 g Phloracetophenon-dimethyläther und 1.8 g Trimethyläther-gallusaldehyd in 20 ccm warmem Alkohol erwärmte man nach Zusatz von 4 g 50-proz. NaOH $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade. Am nächsten Tage wurde die verdünnte Lösung angesäuert. Den leuchtend gelben, flockigen Niederschlag (2.7 g) krystallisierte man aus Eisessig um. Das Chalkon krystallisiert aus viel Alkohol und aus Eisessig in goldgelben Krystallflittern vom Schmp. 183°. Von Schwefelkohlenstoff wird es leicht aufgenommen. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit dunkelroter Farbe. In sehr verd. alkoholischer Lösung gibt es mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung.

0.1426 g Subst.: 0.3346 g CO₂, 0.0800 g H₂O.
 $C_{20}H_{22}O_7$ (374.3). Ber. C 64.14, H 5.93. Gef. C 64.01, H 6.28.

Myricetin-5.7.3'.4'.5'-pentamethyläther (IV).

Eine Lösung von 2.7 g Chalkon in 250 ccm warmem Alkohol erhitzte man nach dem Zufügen von 40 ccm Salzsäure (D. 1.14) und 60 ccm Wasser so lange (24 Stdn.) am Rückflußkühler, bis beim Erkalten kein Chalkon wieder auskrystallisierte. Es wurde dann der Alkohol soweit abdestilliert, als sich in der Kälte noch reines Chalkon abschied. Aus der filtrierten Lösung fällte man durch Zusatz von viel Wasser ein Gemenge von Flavanon II

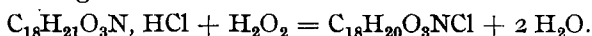
und wenig Chalkon. Der getrocknete Niederschlag wurde mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, wobei das Chalkon sowie braune, harzige Bestandteile in Lösung gingen, und 0.85 g Roh-Flavanon als bräunliches Pulver zurückblieben. Durch nochmaliges Kochen des wiedergewonnenen Chalkons wurden noch 0.3 g Flavanon erhalten. Das Flavanon II krystallisiert aus Alkohol in weichen, rosettenartig angeordneten Nadeln vom Schmp. 173—174°. Konz. Schwefelsäure löst es mit schwachgelber Farbe. — Zu einer siedenden Lösung von 1 g Flavanon in 100 ccm heißem Alkohol tropfte man im Laufe einiger Minuten 2 g Amylnitrit und fügte gleichzeitig in kleinen Anteilen 18 ccm 38-proz. Salzsäure hinzu. Der nach dem Erkalten durch Wasser gefällte flockige Niederschlag wurde durch Lösen in Kalilauge und Fällen mit Essigsäure gereinigt (0.2 g).

Das Isonitroso-flavanon III krystallisiert aus Alkohol in gelben Krystallblättchen vom Schmp. 210—211° unt. Zers. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz. — Eine Lösung des Isonitroso-flavanons in 15 ccm Eisessig wurde nach dem Zusatz von 5 ccm 10-proz. Schwefelsäure 10 Min. gekocht. Aus der erkalteten Lösung schieden sich gelbe Krystallnadeln vom Schmp. 230° ab. Die Lösung in konz. Schwefelsäure war gelb gefärbt.

207. Edmund Speyer und Hans Rosenfeld: Darstellung von Monobrom- und Monochlor-kodein und ihr Verhalten bei der katalytischen Reduktion.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 3. April 1925.)

Die Einführung des Halogens in den Benzolkern des Kodein-Moleküls wurde bereits von Anderson¹⁾ beschrieben. Er erhielt durch Einwirkung von Bromwasser auf eine wäßrige Suspension von Kodein das Monobrom-kodein von der Zusammensetzung $C_{18}H_{20}O_3NBr$. In ähnlicher Weise stellte Anderson durch Einwirken von Kaliumchlorat auf eine salzsaure Lösung von Kodein das entsprechende Monochlor-kodein dar. Wir haben nunmehr beobachtet, daß bei nicht genauer Einhaltung der Versuchsbedingungen bei der Herstellung von Monochlor-kodein leicht amorphe Produkte auftreten. Dies veranlaßte uns, die Andersonsche Vorschrift zu vereinfachen und zu verbessern. Löst man nämlich Kodein-Chlorhydrat in 30-proz. Ameisensäure auf und versetzt mit 30-proz. Wasserstoffsperoxyd, so erfolgt beim Erwärmen dieser Lösung heftiges Aufschäumen. Auf Zusatz von Natronlauge scheidet sich in guten Ausbeuten eine chlorhaltige Base ab, die sich als Monochlor-kodein erwies und nach folgender Gleichung sich bildet:



In analoger Weise wie beim Monochlor-kodein konnten wir durch Einwirkung von 30-proz. Wasserstoffsperoxyd auf eine ameisensaure Lösung von Kodein-Bromhydrat das gleiche, von Anderson beschriebene Monobrom-kodein erhalten.

¹⁾ A. 77, 369 [1851].