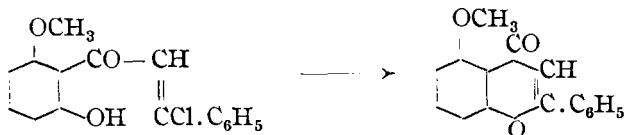


470. H. Simonis und S. Danischewski: Über die Anwendung der Friedel-Craftsschen Reaktion zum Aufbau der Flavone.

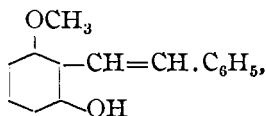
(Eingegangen am 27. Oktober 1926.)

In der vorliegenden Untersuchung wird die in der voranstehenden Arbeit beschriebene Reaktion weiter ausgebaut und ihre Brauchbarkeit bei der Anwendung auch komplizierterer Phenole zum Aufbau von Flavon-Verbindungen bewiesen. So ergab die Kondensation von Hydrochinon-dimethyläther mit Zimtsäure- bzw. Phenyl-propionssäurechlorid in fast quantitativer Ausbeute die nicht entalkylierten Chalkon-methyläther, und die Abspaltung einer Methylgruppe konnte mittels Aluminiumchlorids beim Siedepunkt des Benzols erreicht werden. Das *m*-(2,6-)Dimethoxy-chalkon, das Produkt der Paarung von Resorcin-dimethyläther mit Zimtsäurechlorid, ließ sich zwar an der einen Methoxygruppe entmethylieren, aber das so erhaltene *o*-Oxy-chalkon widerstand hartnäckig der Einwirkung der Natronlauge im Sinne der Reaktion Löwenbeins: es entstand kein Flavanon, sondern allenfalls das Natriumsalz des unveränderten Oxy-chalkons. Um so bemerkenswerter war es, daß das 6-Methoxy-2-oxy- β -chlor-chalkon, das Kondensationsprodukt aus Resorcin-dimethyläther und Phenyl-propionssäurechlorid (unter gleichzeitiger Abspaltung einer Methylgruppe), den Ringschluß mit verd. Natronlauge glatt einging und das 5-Methoxy-flavon lieferte:



Hier ließ sich der Beweis für den Eintritt des Säure-Radikals in *o,o'*-Stellung der beiden Methoxygruppen (und nicht in die *o,p*-Stellung derselben) sehr schön dadurch führen, daß als Endprodukt der Reaktionsserie nicht das von Kostanecki beschriebene 7-Methoxy-flavon vom Schmp. 110–111° entstand, sondern ein noch unbekanntes vom Schmp. 133°, das dann nur das 5-Methoxy-flavon sein konnte.

Die Ursache der Störung des Ringschlusses bei dem 6-Methoxy-2-oxy-chalkon,



muß demnach in der Stellung 6 der Methoxygruppe zu suchen sein, und der Befund stellt unter diesem Gesichtspunkte einen weiteren Fall der bekannten V. Meyerschen Hinderungs-Regel dar.

Wenn die Behinderung bei dem obigen 6-Methoxy-2-oxy- β -chlor-chalkon nicht zur Geltung kommt, so ist zu bedenken, daß hier der Ringschluß anderer Art ist und sich unter wesentlich günstigeren Bedingungen — Entziehung von Chlorwasserstoff durch Natronlauge — vollzieht.

Der Befund deckt sich dann mit der Beobachtung der umgekehrten Tatsache, daß nämlich die im allgemeinen glatt verlaufende Spaltung des

Chromon-Ringes durch verd. Alkali in der Siedehitze in dem Falle unterbunden wird, wenn in der Stellung 5 ein Substituent vorhanden ist¹⁾.

Beschreibung der Versuche²⁾.

2.5-Dimethoxy-chalkon, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

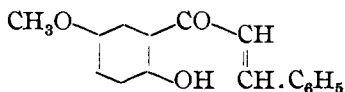
13.8 g Hydrochinon-dimethyläther und 16.6 g Zimtsäurechlorid werden nach dem Auflösen in der 3-fachen Menge Schwefelkohlenstoff mit 13.4 g feingepulvertem Aluminiumchlorid (in kleinen Anteilen) unter Kühlung und Schütteln versetzt. Nach einigem Stehen bei Zimmer-Temperatur wird der Kolbeninhalt 3 Stdn. unter Rückfluß auf 50° erwärmt. Wenn das Nachlassen der Gasentwicklung das Ende der Reaktion anzeigt, wird das Produkt (Aluminiumchlorid-Doppelverbindung) abgenutscht, mit Schwefelkohlenstoff und darauf mit absol. Äther schnell ausgewaschen und dann scharf abgesaugt. Die Zersetzung mit Eiswasser und Salzsäure liefert ein gelbes Roh-Chalkon, das nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bzw. Benzin gelbe Krystalle vom Schmp. 43° zeigt. Die Ausbeute beträgt 75% der Theorie.

0.1842 g Stbst.: 0.5127 g CO_2 , 0.1016 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 76.08, H 6.02. Gef. C 75.91, H 6.13.

Die Verbindung löst sich leicht in organischen Solvenzien mit Ausnahme von kaltem Benzin.

5-Methoxy-2-oxy-chalkon,



13.3 g des Dimethoxy-chalkons wurden in benzolischer Lösung allmählich und unter Schütteln mit 6 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und dann die Masse 12 Stdn. im Sieden gehalten. Nach dem Abkühlen wurde das ölige rote Produkt mit Wasser zersetzt und die feste Ausscheidung auf Ton getrocknet. Die Extraktion mit siedendem Benzin lieferte prächtige, große, rubinrote Krystalle. Die Verbindung schmilzt bei 49°, entsteht in einer Ausbeute von 65% und ist in Benzin leichter löslich, als die Ausgangssubstanz.

0.1980 g Stbst.: 0.5473 g CO_2 , 0.1025 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 75.56, H 5.55. Gef. C 75.38, H 5.75.

Das Oxy-chalkon wurde auch bei der direkten Vereinigung von Zimtsäurechlorid und Hydrochinon-dimethyläther gemäß der Friedel-Craftsschen Synthese erhalten, als die erhaltene Aluminium-Doppelverbindung schnell abgenutscht und in benzolischer Suspension erneut der Einwirkung eines Mol. Aluminiumchlorid unterworfen wurde.

Als 6 g des Oxy-chalkons in 20 g Alkohol gelöst und die Lösung portionsweise in 100 g 2-proz. Natronlauge unter Rühren eingetragen wurde, bildeten sich gelbe Flocken, die, in Alkohol unter Zusatz von Salzsäure gelöst, sich in Form schwach gelber Prismen ausschieden. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzin waren sie farblos und zeigten den Schmp. 142°, sowie die Eigen-

¹⁾ Simonis, B. 50, 779 [1917].

²⁾ Ausführlicher beschrieben in der Dr.-Ing.-Dissertation S. Danischewski, Berlin, Techn. Hochschule 1926.

schaften und Zusammensetzung des bekannten³⁾ 6-Methoxy-flavanons. Ausbeute fast quantitativ.

0.1999 g Subst.: 0.5526 g CO₂, 0.1025 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₃. Ber. C 75.56, H 5.55. Gef. C 75.39, H 5.70.

2.5-Dimethoxy-phenyl-propiolophenon, (CH₃O)₂C₆H₃.CO.C:C.C₆H₅.

13.8 g Hydrochinon-dimethyläther und 16.4 g Phenyl-propioisäurechlorid wurden mit 13.4 g Aluminiumchlorid anfänglich unter guter Kühlung kondensiert. Die Aufarbeitung lieferte ein schwach gelbes Produkt, das sich aus Benzin in Krystallen vom Schmp. 57° abschied. Ausbeute 70%.

0.1889 g Subst.: 0.5305 g CO₂, 0.0904 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₃. Ber. C 76.66, H 5.20. Gef. C 76.59, H 5.32.

5-Methoxy-2-oxy-β-chlor-chalkon,

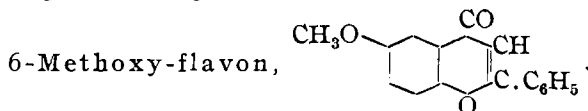
(CH₃O)(HO)C₆H₃.CO.CH:CCl.C₆H₅.

6.7 g der vorstehenden Verbindung wurden mit 3 g Aluminiumchlorid in Benzol-Lösung 12 Stdn. auf 80° erhitzt. Das mit Wasser zersetzte Reaktionsprodukt lieferte eine ölige braune Masse, die nach längerem Stehen erstarrte. Durch Umkrystallisieren aus Benzin wurden kanariengelbe, zu Sternen gruppierte Krystalle vom Schmp. 90° erhalten. Ausbeute 60%.

0.1535 g Subst.: 0.3731 g CO₂, 0.0651 g H₂O. — 0.1658 g Subst.: 0.0825 g AgCl.

C₁₆H₁₃O₃Cl. Ber. C 66.54, H 4.54, Cl 12.29. Gef. C 66.29, H 4.71, Cl 12.31.

Zum Zwecke der Erhöhung der Ausbeute wurde bei anderen Ansätzen trockner Chlorwasserstoff in die Reaktionsmasse eingeleitet. Nach dem Zersetzen mit Wasser wurde das erhaltene Produkt durch Wasserdampfdestillation gereinigt, dann mit Benzin extrahiert. Auf Zusatz von Petroläther ließen sich schöne, rote Blättchen vom Schmp. 80° gewinnen, die ebenfalls die Zusammensetzung des 5-Methoxy-2-oxy-β-chlor-chalkons aufwiesen. Die Verbindung ist also mit diesem isomer. Beide Chlorchalkone geben bei der Behandlung mit Natronlauge in der oben beschriebenen Weise durch Ringschluß das gleiche



Dieses scheidet sich aus Alkohol in farblosen Krystallen vom Schmp. 154° aus.

0.1338 g Subst.: 0.3734 g CO₂, 0.0590 g H₂O. — 0.2484 g Subst.: 0.2289 g AgJ.

C₁₆H₁₂O₃. Ber. C 76.16, H 4.80, OCH₃ 12.30. Gef. C 76.10, H 4.90, OCH₃ 12.17.

Das bei der Methoxyl-Bestimmung gewonnene, entmethylierte Produkt konnte als das von Kostanecki⁴⁾ beschriebene 6-Oxy-flavon vom Schmp. 231° identifiziert werden.

2.6-Dimethoxy-chalkon.

Das aus 13.8 g Resorcin-dimethyläther und 16.5 g Zimtsäurechlorid mittels 13.4 g Aluminiumchlorid erhaltene Rohprodukt wurde

³⁾ Kostanecki und Lampe, B. **37**, 774 [1904].

⁴⁾ B. **32**, 332 [1889].

aus Alkohol und Äther umkrystallisiert. Die in einer Ausbeute von 78% entstehende Substanz schmilzt bei 80° und ist in Petroläther unlöslich.

0.1837 g Sbst.: 0.5112 g CO₂, 0.1032 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₅. Ber. C 76.08, H 6.02. Gef. C 75.89, H 6.24.

Ein Vergleich mit dem isomeren 2,4-Dimethoxy-chalkon war nicht möglich, da letzteres noch unbekannt ist.

6-Methoxy-2-oxy-chalkon.

Das Gemisch von 6.7 g des vorbeschriebenen Chalkons und 3.4 g Aluminiumchlorid wurde so lange auf 140° erhitzt, bis die an die Öffnung des Steigrohres gehaltene Bunsen-Flamme sich nicht mehr grün färbte (Nachweis des Methylchlorids). Dann wurde mit Wasser zersetzt und das feste Produkt aus Benzin umkrystallisiert. Ausbeute 75%. Die Verbindung schmilzt bei 108° und bildet orange Prismen. Sie ist nicht identisch mit dem von Kostanecki⁵⁾ beschriebenen Benzal-päonol, d. i. 2-Oxy-4-methoxy-chalkon, vom Schmp. 105°, das lange, tief gelbe Nadeln darstellt.

0.1754 g Sbst.: 0.4852 g CO₂, 0.0897 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₃. Ber. C 75.56, H 5.55. Gef. C 75.44, H 5.68.

Alle Versuche, dieses Oxy-chalkon mit Hilfe von Natronlauge in das zugehörige Flavanon umzuwandeln, sind fehlgeschlagen. Die Ursache ist im theoretischen Teil angegeben.

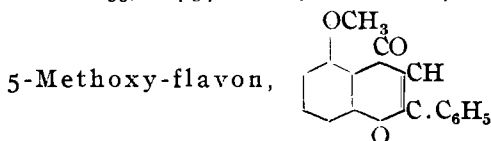
6-Methoxy-2-oxy-β-chlor-chalkon,

(CH₃O)(HO)C₆H₃.CO.CH:CCl.C₆H₅.

Die Entmethylierung des Kondensates aus Resorcin-dimethyläther (27.6 g) und Phenyl-propionlsäurechlorid (33 g) mittels Aluminiumchlorids (26.8 g) geschah wiederum durch Zusatz eines weiteren Mols letzteren Reagens und 12-stdg. Erhitzen auf 110°. Mit 42% Ausbeute konnte ein Chlor-chalkon obiger Formel isoliert werden, das aus heißem Benzin in schwach gelben Krystallen vom Schmp. 95° sich abschied.

0.2112 g Sbst.: 0.5142 g CO₂, 0.0886 g H₂O. — 0.1333 g Sbst.: 0.0665 g AgCl.

C₁₆H₁₃O₃Cl. Ber. C 66.53, H 4.54, Cl 12.29. Gef. C 66.40, H 4.66, Cl 12.35.



Als das vorstehende Chlor-chalkon in alkohol. Lösung mit 2-proz. Natronlauge behandelt wurde, erfolgte der Ringschluß schon in der Kälte, und es resultierte in nahezu quantitativer Ausbeute das 5-Methoxy-flavon. Dieses bildet farblose Blättchen (aus Ligroin) vom Schmp. 133°.

0.1789 g Sbst.: 0.4991 g CO₂, 0.0774 g H₂O.

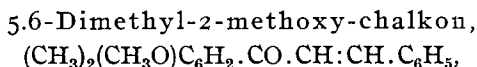
C₁₈H₁₂O₃. Ber. C 76.16, H 4.77. Gef. C 76.09, H 4.81.

Das isomere 7-Methoxy-flavon, das durch die gleiche Reaktionsserie auch hätte entstehen können, ist bekannt⁶⁾ und durch Verseifen von Acetyl-päonol-dibromid dargestellt worden. Es bildet weiße Nadeln vom Schmp. 110—111°. Hier liegt ein eklatanter Fall der Divergenz der Schmelzpunkte der beiden zur Sauerstoff-Brücke *m*-substituierten Isomeren vor.

⁵⁾ B. 32, 311 [1899].

⁶⁾ Emilewicz und Kostanecki, B. 32, 312 [1899].

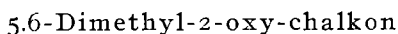
Es wurde dann noch die Einwirkung des 1.2.4-Xylenols als eines in *m*- und *p*-Stellung gleichzeitig substituierten Phenols und des 1.3.4-Xylenols (*o*- und *p*-Substituent) auf Zimtsäurechlorid untersucht. Ersteres ergab durch die oben beschriebene Arbeitsweise das



in 80% Ausbeute. Dieses krystallisiert aus heißem Ligroin in gelben, vierkantigen Prismen vom Schmp. 78° aus.

0.1124 g Sbst.: 0.3345 g CO₂, 0.0696 g H₂O.
 C₁₈H₁₈O₂. Ber. C 81.17, H 6.80. Gef. C 81.14, H 6.88.

Beim Entmethylieren mit Aluminiumchlorid bei 100–110° entsteht in 65% Ausbeute das

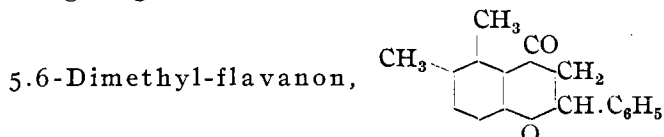


vom Schmp. 116°. Die orangegelben Blättchen sind in Alkohol recht schwer löslich.

0.1990 g Sbst.: 0.5890 g CO₂, 0.1164 g H₂O.
 C₁₇H₁₆O₂. Ber. C 80.91, H 6.39. Gef. C 80.72, H 6.50.

Daß in diesen Verbindungen die eine Methylgruppe wiederum in der Stellung 6 (und nicht in 4) stehen muß, konnte wieder daran erkannt werden, daß der Ringschluß mit verd. Natronlauge versagte.

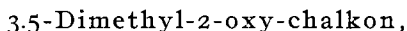
Nach langwierigen Versuchen konnte das



in geringer Ausbeute wie folgt erhalten werden:

Zu einer erkalteten, konz. Lösung von 3 g des Oxy-chalkons in Alkohol wurden 4 ccm 20-proz. Natronlauge und dann 15 ccm Wasser zugegeben. Später wurde die rote Flüssigkeit noch mit Wasser bis zu einem Gehalt von 1% an Natriumhydroxyd verdünnt. Nach 2 Tagen hatten sich an den Wandungen des Gefäßes farblose Krystalle des Flavanons abgesetzt, während der größte Teil des Oxy-chalkons unverändert am Boden saß. Die Krystalle zeigten den Schmp. 89° (aus Benzin).

0.1443 g Sbst.: 0.4275 g CO₂, 0.0840 g H₂O.
 C₁₇H₁₆O₂. Ber. C 80.91, H 6.39. Gef. C 80.80, H 6.47.

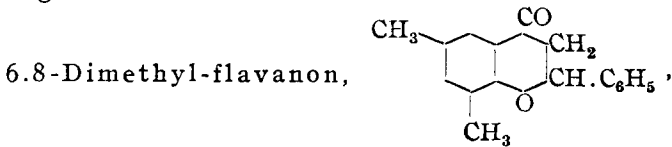


aus 1.3.4-Xylenol-methyläther, Zimtsäurechlorid und 2 Mol. Aluminiumchlorid erhalten, bildet rotorange Krystalle (aus Benzin und Petroläther) vom Schmp. 78°⁷⁾.

0.1555 g Sbst.: 0.4605 g CO₂, 0.0901 g H₂O.
 C₁₇H₁₆O₂. Ber. C 80.91, H 6.39. Gef. C 80.77, H 6.44.

⁷⁾ Die Verbindung wurde im diesseitigen Laboratorium schon von Sainz (Dr.-Ing.-Dissertat., Techn. Hochschule, Berlin 1925) aus dem Aceto-xylenol und Benzaldehyd dargestellt und auch in das Flavanon umgewandelt.

Die Behandlung mit verd. Natronlauge gibt glatt Ringschluß und Umwandlung in



das farblose Krystalle (aus Benzin) vom Schmp. 108° bildet.

0.1879 g Sbst.: 0.5559 g CO₂, 0.1091 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₂. Ber. C 80.91, H 6.39. Gef. C 80.69, H 6.45.

Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.

471. O. Faust: Einiges über die optischen Eigenschaften von cellulose-haltigen Solen und Gelen.

(Eingegangen am 11. November 1926.)

Die Untersuchungen insbesondere von H. Zocher¹⁾ haben ergeben, daß man in kolloiden Lösungen, bei denen die formgelösten Teilchen von der Kugelform abweichen, also etwa Stäbchen- oder Plattenform besitzen, durch Bewegung der Flüssigkeit eine sog. „Strömungs-Doppelbrechung“²⁾ erhält. Solche Strömungs-Doppelbrechung zeigen die als Viscose bekannten Lösungen des Cellulose-xanthogenats nicht. Trotzdem aber zeigen sehr häufig nicht nur die aus Viscose, sondern auch andere, aus Cellulose-estern oder aus Hydrat-cellulose bestehenden Kunstseide-Fäden im Polarisations-Mikroskop bei gekreuzten Nicols eine starke Doppelbrechung, die aber durchaus verschieden ist von der Doppelbrechung der natürlich gewachsenen Cellulose-Faser, welche letztere auf der krystallinen Struktur dieser Faser beruht. Auch die Doppelbrechung der nitrierten natürlichen Cellulose-Faser, die von Hans Ambronn³⁾ in seiner überaus interessanten Arbeit aufgeklärt wurde, ist anderer Natur. Bei allen Kunstseide-Fäden handelt es sich um die sog. „Form-Doppelbrechung“⁴⁾, die nicht nur in allen Kunstfasern, sondern z. B. auch in den bekannten, aus Viscose regenerierten Hydrat-cellulose-Films vorhanden ist. Die Querschnitte durch alle solche Gebilde sind zwischen gekreuzten Nicols dunkel. Doppelbrechung findet sich aber z. B. in den in der Photographie benutzten Nitro-cellulose-Films nicht.

Man kann nun auf experimentellem Wege Kunstfasern und auch Films von aus Viscose regenerierter Hydrat-cellulose herstellen, die diese Form-Doppelbrechung nicht zeigen, wenn man bei der Herstellung die Anwendung jedweder Zug- oder Druckwirkung auf das Gebilde vermeidet. Läßt man z. B. Viscose aus feiner Öffnung mittels eines geringen Überdruckes in eine heiße, konz. Chlorammonium-Lösung fließen, so koaguliert ein fadenartiges Gebilde, das aus Xanthogenat besteht. Dieses Gebilde leuchtet unter dem

¹⁾ H. Zocher, Ph. Ch. 18, 293 [1921].

²⁾ Kundt, Wied, Ann. d. Phys. 13, 110 [1881]; s. auch Ambronn-Frey: „Polarisationsmikroskop“ (Akadem. Verlagsges., Leipzig 1926), S. 142ff.

³⁾ H. Ambronn, Dissertat., Jena 1914.

⁴⁾ H. Ambronn, Kolloid-Ztschr. 18, 90, 273 [1917].