

Hauptversuche: 16 ccm der Lösung B (zweite Mutterlauge vom Umlösen der Biose), entspr. 0.56 g der Biose, werden auf 30 ccm verdünnt; dann wird wie oben angegeben oxydiert, das Jod entfernt und das Salzsäure-Destillat gewonnen. Mit Phloroglucin entsteht ein rotbrauner Niederschlag, seine Menge beträgt 0.0778 g.

10 ccm obiger Lösung werden mit Jodlösung oxydiert und der Jodüberschuß mit Thiosulfat-Lösung zurücktitriert. In der Lösung sind ursprünglich 0.35 g der Biose vorhanden. Verbraucht wurden 18.20 ccm n_{100} -Jodlösung, entspr. 0.297 g der Rhamnosido-galaktose.

Die Versuche beweisen, daß, trotz erfolgter Oxydation der Biose, die gewonnene Bionsäure den Rhamnose-Komplex intakt enthält, mithin die Galaktose-Komponente freiliegen muß.

Nachweis der Galaktose: 10 ccm der Lösung B, entspr. 0.35 g Biose, werden mit 6.2 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.4 auf dem Wasserbade eingengt. Nach wiederholtem Eindampfen mit Salpetersäure von derselben Konzentration wird mit 1.5 ccm Wasser verdünnt und über Nacht stehen gelassen. Die entstehende Schleimsäure wird auf einem Gooch-Tiegel gesammelt und mit 2 ccm Wasser gewaschen. Erhalten 0.0841 g Schleimsäure.

Analysen des salzsauren Solanidins.

Die zur Analyse verwendete, exsiccator-trockne Substanz enthielt noch 0.26% Feuchtigkeit. Eine schärfere Trocknung verhinderte das genaue Abwägen auf der Mikrowage.

8.589 mg Sbst.: 24.10 mg CO_2 , 7.94 mg H_2O . — 9.018 mg Sbst.: 25.29 mg CO_2 , 8.36 mg H_2O . — 8.523 mg Sbst.: 23.94 mg CO_2 , 7.88 mg H_2O .

Gef. C 76.53, 76.50, 76.60, H 10.34, 10.37, 10.34;

Mittelwert: 76.54% C, 10.35% H.

3.747 mg Sbst.: 0.91 ccm n_{100} -HCl (Kjeldahl). — 4.078 mg Sbst.: 1.03 ccm n_{100} -HCl. — 5.044 mg Sbst.: 1.25 ccm n_{100} -HCl.

Gef. N 3.40, 3.54, 3.47; Mittelwert: 3.47% N.

Auf die getrocknete Substanz umgerechnet, erhält man folgende Zahlen: 76.74% C, 10.35% H, 3.48% N, 8.81% Cl; dies entspricht einer Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{ONCl}$ für das Chlorhydrat und $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{ON}$ für das Solanidin.

355. Adolf Sonn: Über die Phloracetophenon-monomethyläther und das vermeintliche Oxy-päonol.

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

(Eingegangen am 1. Oktober 1928.)

Den vor einiger Zeit beschriebenen Phloracetophenon-monomethyläthern¹⁾ mit den Schmp. 136—137⁰ und 205—207⁰ wurden damals vorläufig die Formeln I und II gegeben²⁾. Die Richtigkeit dieser Formeln habe ich jetzt durch Reaktionen, die folgendes Schema wiedergibt, bewiesen:

¹⁾ Sonn und Bülow, B. 58, 1691 [1925].

²⁾ Es ist hier nur die Stellung des Methyl-Restes berücksichtigt.

daß sie das Phenol durch Behandlung mit Dimethylsulfat und Alkali in das schon bekannte 2.4.6-Trimethoxy-acetophenon überführten. Es kann sich bei dieser Verbindung aber nicht um einen Mono-methyläther des Phloracetophenons gehandelt haben, da Schmelzpunkt und Siedepunkt der beiden Phloracetophenon-monomethyläther viel höher liegen, und diese ferner mit Wasserdampf so gut wie nicht übergehen. Schmelzpunkt und Eigenschaften lassen vielmehr vermuten, daß die als Oxy-päonol bezeichnete Verbindung den Di-methyläther der Phloracetophenons darstellte. Als Schmelzpunkt dieses Dimethyläthers findet sich in der Literatur neben 85–88° und 82–83° auch 80° angegeben; der Äther ist auch mit Wasserdampf flüchtig. Schließlich sei darauf hingewiesen, daß der Phloracetophenon-dimethyläther schon in der Natur aufgefunden worden ist; er ist aus dem ätherischen Öl von *Blumea balsamifera* D. C. (Ngai-Campheröl)⁵⁾, sowie von *Xanthoxylum alatum* Roxb.⁶⁾ isoliert worden.

Beschreibung der Versuche.

Phloracetophenon-äthyl-2(6)-dimethyl-4.6(2)-äther (V).

Man erwärmt eine Lösung von Phloracetophenon-dimethyläther (III) in der äquivalenten Menge 2-n. Kalilauge mit etwas überschüssigem Jodäthyl auf dem Wasserbade, bis die Lösung neutral geworden ist. Aus verd. Methylalkohol krystallisiert der Äther in kleinen, derben Prismen, die bei 69–70° schmelzen.

5.691 mg Sbst.: 13.495 mg CO₂, 3.545 mg H₂O.

C₁₂H₁₈O₄ (224). Ber. C 64.73, H 7.15. Gef. C 64.66, H 6.97.

Phloracetophenon-äthyl-2(6)-methyl-4-äther (IV).

Aus Phloracetophenon-monomethyl-4-äther (I) und Diazo-äthan. Aus Methylalkohol dünne Prismen vom Schmp. 133–134°.

4.496 mg Sbst.: 10.325 mg CO₂, 2.755 mg H₂O. — 6.044 g Sbst.: 13.970 mg CO₂, 3.635 mg H₂O.

C₁₁H₁₄O₄ (210). Ber. C 62.86, H 6.38. Gef. C 62.63, 63.03, H 6.85, 6.73.

Phloracetophenon-methyl-2(6)-äthyl-4-äther (VI).

Aus Phloracetophenon-monomethyl-2-äther (II) und Diazo-äthan. Aus verd. Methylalkohol perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 56–57°.

4.646 mg Sbst.: 10.790 mg CO₂, 2.830 mg H₂O. — 4.612 mg Sbst.: 10.720 mg CO₂, 2.895 mg H₂O.

C₁₁H₁₄O₄ (210). Ber. C 62.86, H 6.38. Gef. C 63.31, 63.39, H 6.81, 7.02.

Phloracetophenon-äthyl-4-dimethyl-2.6-äther (VII).

Durch Behandlung von Phloracetophenon-äthyl-4-methyl-2(6)-äther (VI) mit Jodmethyl und Alkali. Der Äther krystallisiert aus verd. Methylalkohol in glänzenden Blättchen, die bei 81–82° schmelzen. Mit dem isomeren Äther (V) gemischt, tritt starke Schmelzpunkts-Erniedrigung ein.

4.435 mg Sbst.: 10.505 mg CO₂, 3.090 mg H₂O.

C₁₂H₁₆O₄ (224). Ber. C 64.73, H 7.15. Gef. C 64.60, H 7.79.

⁵⁾ C. 1909, I 1566.

⁶⁾ Semmler und Schoßberger, B. 44, 2885 [1911].