

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  $\text{CO}_2$ , 7.94 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 9.018 mg Sbst.: 25.29 mg  $\text{CO}_2$ , 8.36 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 8.523 mg Sbst.: 23.94 mg  $\text{CO}_2$ , 7.88 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

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.

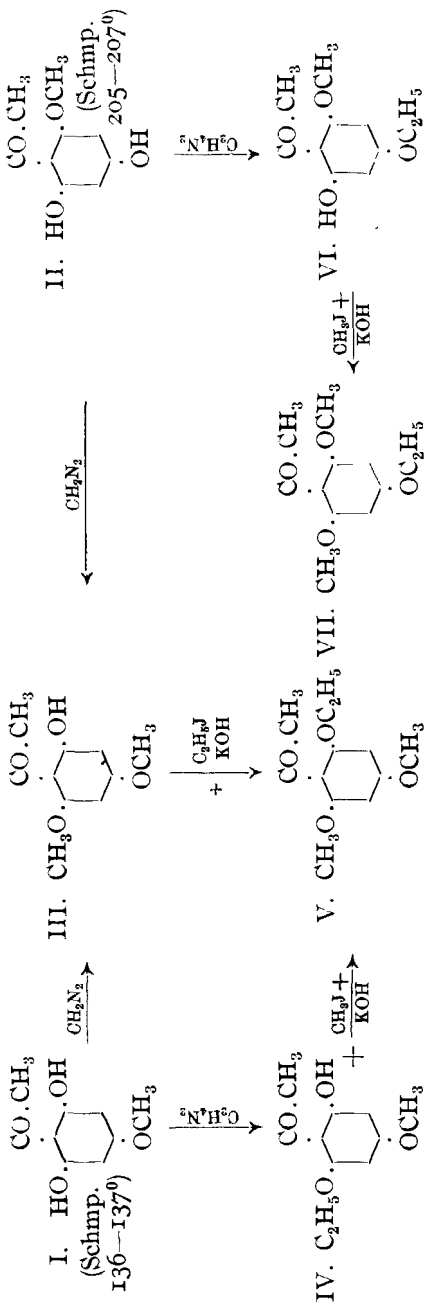
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1928.)

Den vor einiger Zeit beschriebenen Phloracetophenon-monomethyläthern<sup>1)</sup> mit den Schmp. 136—137<sup>0</sup> und 205—207<sup>0</sup> wurden damals vorläufig die Formeln I und II gegeben<sup>2)</sup>. Die Richtigkeit dieser Formeln habe ich jetzt durch Reaktionen, die folgendes Schema wiedergibt, bewiesen:

<sup>1)</sup> Sonn und Bülow, B. 58, 1691 [1925].

<sup>2)</sup> Es ist hier nur die Stellung des Methyl-Restes berücksichtigt.



als Oxy-päonol. Daß diese Verbindung ein Methyläther des Phloracetophenons war, konnten die erstgenannten Autoren dadurch zeigen,

Darnach gehen beide Monomethyläther (I und II) bei der Behandlung mit Diazo-methan in den schon lange bekannten Dimethyläther (III) über; die dritte Hydroxylgruppe verhält sich in Übereinstimmung mit früheren Erfahrungen indifferent. Durch Alkylierung der freien Hydroxylgruppe mittels Jodäthyls und Alkali erhält man aus dem Dimethyläther (III) den Dimethyl-äthyl-äther (V) des Phloracetophenons und dieselbe Verbindung auch aus dem Äther (I) durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Diazo-äthan, sowie Jodmethyl und Alkali, während der Äther (II) unter diesen Bedingungen den isomeren Phloracetophenon-dimethyl-äthyl-äther (VII) liefert. Damit ist die Stellung der Methylgruppe in den beiden Phloracetophenon-monomethyläthern entsprechend Formel I und II festgelegt.

Einen Monomethyläther des Phloracetophenons glauben Rennie, Cooke und Finlayson<sup>3)</sup> bei der Dampf-Destillation einer alkalischen Lösung von Harzen erhalten zu haben. Aus dem gelben Harz von Xanthorrhoea Tateana und dem roten Harz von Xanthorrhoea Preissii isolierten sie neben Päonol ein Phenol, das nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 70° schmolz und unter 20 mm Druck bei 185° überging. Sie gaben dieser Verbindung, welche nach ihrer Analyse die Zusammensetzung C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> besaß, die Bezeichnung Oxy-päonol. In einer neueren Untersuchung über die flüchtigen Öle aus Xanthorrhoea arborea, Xanthorrhoea hastilis und Xanthorrhoea reflexa bezeichnet Finlayson<sup>4)</sup> die erhaltene phenol-artige Verbindung vom Schmp. 80° ebenfalls

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London **117**, 338 [1920].

<sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. London **1926**, 2763.

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)<sup>5)</sup>, sowie von *Xanthoxylum alatum* Roxb.<sup>6)</sup> 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 CO<sub>2</sub>, 3.545 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (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 CO<sub>2</sub>, 2.755 mg H<sub>2</sub>O. — 6.044 g Sbst.: 13.970 mg CO<sub>2</sub>, 3.635 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (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 CO<sub>2</sub>, 2.830 mg H<sub>2</sub>O. — 4.612 mg Sbst.: 10.720 mg CO<sub>2</sub>, 2.895 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (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 CO<sub>2</sub>, 3.090 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (224). Ber. C 64.73, H 7.15. Gef. C 64.60, H 7.79.

<sup>5)</sup> C. 1909, I 1566.

<sup>6)</sup> Semmler und Schoßberger, B. 44, 2885 [1911].