

Experimenteller Teil.

I. Über Resoflavin

von

S. Epstein.

Herzig und Tscherne¹ haben im Methyloresoflavin $C_{14}H_3O_4(OCH_3)_3$ zwei anhydridartige Bindungen aufgespalten und dadurch einen Ätherester $C_{14}H_3O_2(OCH_3)_7$ erhalten; in diesem wurde aber nur eine Carboxymethylgruppe verseift und so die Äthersäure $C_{13}H_3O(OCH_3)_6(COOH)$ dargestellt. Mit Rücksicht auf die schon von den obgenannten Autoren betonte Analogie mit der Ellagsäure mußte man erwarten, daß beim Alkylieren mit Kali und Jodmethyl nicht nur eine, sondern zwei Carboxymethylgruppen entstehen. Bei der Wiederaufnahme des Studiums dieser Substanz konnte ich tatsächlich durch Verseifen mit stärkerer Kalilauge zu einer Äthersäure $C_{12}H_3(OCH_3)_5(COOH)_2$ gelangen.

Der Ätherester wurde mit der vierfachen Gewichtsmenge Kali in wässrigalkoholischer Lösung drei bis vier Stunden am Wasserbad gekocht, dann angesäuert und ausgeäthert. Dabei wurde ein in Alkohol schwer löslicher Körper vom Schmelzpunkt 242 bis 243° erhalten; er bildete nach oftmaligem Umkristallisieren aus Alkohol rein weiße, kreibige Nadeln vom Schmelzpunkt 247 bis 249°; das Schmelzen erfolgte stets unter Bräunung und Gasentwicklung. Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

- I. 0·1961 g Substanz gaben 0·4189 g Kohlensäure und 0·0914 g Wasser.
 II. 0·1345 g Substanz gaben nach Zeisel 0·4026 g Jodsilber.

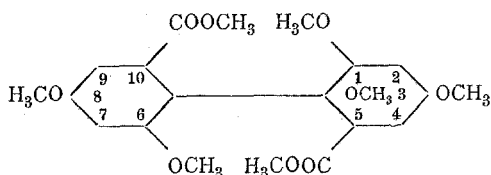
In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_3(OCH_3)_5(COOH)_2$
	I	II	
C	58·25	—	58·17
H	5·17	—	5·10
OCH ₃	—	39·54	39·54

¹ L. c.

Die Säure 247 bis 249° wurde in wäßrigalkoholischer Lösung mit $\frac{n}{10}$ KOH unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator titriert; 0·2507 g Substanz verbrauchten 0·0725 g KOH; berechnet 0·0717 g KOH.

Die Substanz charakterisiert sich also als Biphenylpentamethoxydicarbonsäure und dementsprechend das Ausgangsprodukt als Biphenylpentamethoxydicarbonsäuredimethylester. Die Konformität im Verhalten mit der Ellagsäure erscheint vollkommen hergestellt. Es sei noch daran erinnert, daß auch die Ortsbestimmung eindeutig erledigt ist bis auf die Stellung einer Methoxygruppe, welche entweder in 2 oder 4 sitzen kann.



Da die Dicarbonsäure unter Aufschäumen schmilzt, lag der Gedanke nahe, die Abspaltung von Kohlensäure nachzuweisen und so das Vorhandensein von Carboxylgruppen evident zu machen. Durch eine direkte Bestimmung konnte ich konstatieren, daß das sich entwickelnde Gas Kohlensäure ist; aber die Abspaltung geht sehr träge und, da die Temperatur eine relativ hohe ist (über 250°), unter starker Zersetzung und Schwärzung der Substanz vor sich. Die Quantität der abgespaltenen Kohlensäure entsprach nicht einmal einem Mol; allerdings war der Versuch nach vier Stunden in einem Stadium unterbrochen worden, wo noch eine deutliche Gasentwicklung beobachtet werden konnte.

Wie folgender Versuch zeigt, ist die eben beschriebene Säure durch die Einwirkung von Diazomethan in den Ätherester vom Schmelzpunkt 132 bis 134° zurückverwandelt worden.

Die Äthersäure 247 bis 249° wurde zwei Tage mit Diazomethan in ätherischer Lösung behandelt, dann das überschüssige Diazomethan abdestilliert, die ausgeschiedene Substanz abfiltriert und mit Alkohol nachgewaschen; sie zeigte

den Schmelzpunkt 132 bis 134°, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol auf 133 bis 135° stieg; ein Mischschmelzpunkt mit dem Ätherester (das verwendete Präparat schmolz bei 130 bis 132°) wurde bei 130 bis 133° beobachtet. Damit ist die Zurückverwandlung der Säure in den Ester bewiesen.

Mit Rücksicht auf die oben erwähnten Umstände hat es sich empfohlen, die Angaben von Herzig und Tscherne über die Verseifung des Ätheresters zu überprüfen. Diese Angaben erwiesen sich als vollkommen richtig. Vorsichtigerweise habe ich eine noch verdünntere Lauge in Anwendung gebracht. Die Säure $C_{13}H_3O(OCH_3)_6COOH$ wurde, wie aus dem folgenden Versuch ersichtlich, mit allen ihren beschriebenen Eigenschaften erhalten und ich möchte nur noch erwähnen, daß die Ausbeute qualitativ und quantitativ besser war.

Der Ätherester wurde mit 1·5 Mol Kalilauge (es wurde $\frac{1}{10}$ Kalilösung verwendet) in wäßrigalkoholischer Lösung am Wasserbad verseift, dann angesäuert, ausgeäthert und aus Alkohol umkristallisiert; es resultierte ein Körper mit dem Schmelzpunkt 196 bis 198°, der bei der Analyse folgende Werte lieferte:

0·1372 g Substanz gaben nach Zeisel 0·4738 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_3O(OCH_3)_6COOH$
OCH_3	45·62	45·81

Auch diese Säure wurde in wäßrigalkoholischer Lösung unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator mit $\frac{1}{10}$ KOH titriert; 0·1916 g Substanz verbrauchten 0·0274 g KOH; berechnet 0·0264 g.

Nachdem durch die oben beschriebene Verseifung im Resoflavin eine zweite Laktonbindung und damit der von Herzig und Tscherne vermutete Parallelismus mit der Ellagsäure nachgewiesen war, erschien es von Interesse festzustellen, ob sich das Resoflavin auch bei der Zinkstaubdestillation analog der Ellagsäure verhält; diese wurde von Barth und Goldschmiedt¹ der Behandlung mit glühendem Zinkstaub

¹ Berl. Ber., 11, 846.

unterworfen und lieferte dabei Fluoren; das gleiche Ergebnis konnte ich beim Resoflavin konstatieren.

5 g Resoflavin wurden mit der fünfzehnfachen Menge Zinkstaub innig gemischt und im Wasserstoffstrom 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden lang auf dunkle Rotglut erhitzt; dabei wurden 0.3 g eines gelben oder rötlichen Destillats erhalten, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol oder Essigäther den Schmelzpunkt 110 bis 112° zeigte, also vermutlich Fluoren war; ein Mischschmelzpunkt mit Fluoren vom Schmelzpunkt 109 bis 112° wurde bei 109 bis 111° beobachtet. Auf eine Analyse mußte wegen der geringen Mengen reiner Substanz verzichtet werden.

Die Herstellung von Methyloresoflavin gestaltet sich durch die Anwendung des Diazomethans ziemlich mühsam und kostspielig. Es ist daher begreiflich, daß man andere Methoden für die vollkommene Methylierung gesucht hat. Herzig und Tscherne¹ beschreiben einen Versuch mit negativem Resultat unter Anwendung von Kali- und Dimethylsulfat. Ich habe diesen Versuch wiederholt und variiert und habe ein noch schlechteres Resultat zu verzeichnen, indem das Reaktionsprodukt nur 9.87% OCH_3 aufwies (Herzig und Tscherne 14.37%). Die Verbindungen dieser Klasse lassen sich also vollkommen nur mit Diazomethan methylieren. Es tritt hier wieder der oft erwähnte Parallelismus zum Vorschein. Auch bei der Ellagsäure führte nur das Diazomethan zum Ziele und hat Goldschmiedt² eine Reihe negativer Resultate nach anderen Verfahrensweisen publiziert.³

¹ L. c.

² Monatshefte für Chemie, 26, 1139.

³ Durch Anwendung eines großen Überschusses von Kali und Dimethylsulfat ist es mir unterdessen gelungen, das Resoflavin $\text{C}_{14}\text{H}_3\text{O}_4(\text{OH})_3$ direkt in den Ätherester $\text{C}_{12}\text{H}_3(\text{OCH}_3)_5(\text{COOCH}_3)_2$ überzuführen.