

Identifizierung wurde das platinchlorwasserstoffsaure Salz der Base hergestellt. Es ergab bei der Analyse einen Gehalt von 31.48% Pt, während die Theorie für platinchlorwasserstoffsäures Benzylamin 31.19% fordert.

183. W. Mosimann und J. Tambor: Versuche zur Synthese des Naringenins.

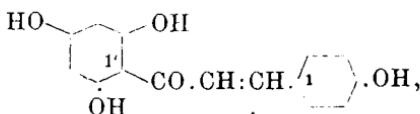
[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 17. Juni 1916.)

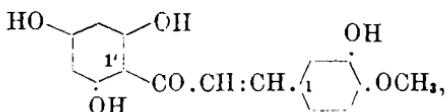
Das in den Blüten von Citrus decumana L. enthaltene Glucosid Naringin zerfällt bei der Hydrolyse in Rhamnose, Dextrose und Naringenin. Weil sich dieses beim Kochen in Phloroglucin und *p*-Cumarsäure spaltet, wurde das Naringenin von Will¹⁾ als *p*-Cumarsäure-ester des Phloroglucins angesehen.

Auf Grund der Arbeiten von A. Sonn²⁾ ist diese Ansicht nicht mehr aufrecht zu erhalten, denn das *p*-Cumaryl-phloroglucin erwies sich als nicht identisch mit dem natürlichen Naringenin. Außerdem konnte H. Frank³⁾ das Naringenin durch katalytische Hydrierung in ein Dihydro-naringenin überführen, das mit dem Phloretin⁴⁾ identisch war.

Franc Tutin⁵⁾ betrachtet das Naringenin als 2'.4'.6'.4-Tetraoxy-chalkon:



d. h. ein unter Wasseraustritt gebildetes Kondensationsprodukt des Acetophloroglucins mit dem *p*-Oxybenzaldehyd. Diese Auffassung besitzt sehr hohe Wahrscheinlichkeit, denn O. Oesterle⁶⁾ konnte zeigen, daß das mit dem Naringenin sehr nahe verwandte Hesperitin:



das 2'.4'.6'.3-Tetraoxy-4-methoxy-chalkon ist.

¹⁾ B. 18, 1322 [1885]; 20, 303 [1887]. ²⁾ B. 46, 4050 [1913].

³⁾ C. 1914, II, 253. ⁴⁾ B. 46, 4051 [1913].

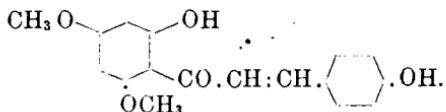
⁵⁾ C. 1911, I, 151. ⁶⁾ Ar. 253, 384 [1915].

Um die Richtigkeit der Ansicht von Tutin zu prüfen, gaben wir uns viel Mühe, das Acetophloroglucin mit *p*-Oxybenzaldehyd zu kondensieren, und zwar unter den verschiedensten Variationen der Methode, die Göscké und Tambor¹⁾ zum Butein geführt hatte. Wir mußten uns aber überzeugen, daß auf diesem Wege vorläufig das Ziel nicht zu erreichen ist; es wurde stets nur Ausgangsmaterial zurück erhalten. Wir sehen davon ab, die zahlreichen Versuche zu beschreiben.

Wir schlugen einen andern Weg ein. Wir stellten verschiedene Alkyläther des 2'.4'.6'.4-Tetraoxy-chalkons dar, versuchten sie mit Brom- oder Jodwasserstoffsäure zu entalkylieren, um so zum gesuchten Tetraoxy-chalkon zu gelangen, das mit dem Naringenin identisch sein konnte. Es war nötig, verschiedene Alkyläther auf ihr Verhalten gegen die erwähnten Halogenwasserstoffsäuren zu prüfen, denn nur das 2'-Oxy-4'.6'.4-trimethoxy-chalkon²⁾ lieferte bei der Entalkyierungsmethode ein krystallisierendes Produkt.

Auch dieser Weg, den wir weiter verfolgen wollen, lieferte kein abschließendes Resultat, denn in der gegenwärtigen schwierigen Zeit ist es uns unmöglich geworden, den zu unseren Versuchen notwendigen Phloracetophenon-trimethyläther in größerer Menge zu beschaffen.

2'.4-Dioxy-4'.6'-dimethoxy-chalkon,



Eine heiße, alkoholische Lösung von 1.4 g Acetophloroglucin-dimethyläther und 0.7 g *p*-Oxybenzaldehyd wird mit 10 g 50-prozentiger Kalilauge versetzt und während 24 Stunden auf einem schwach kochenden Wasserbade erhitzt. Verdünnt man die alkoholisch-alkalische Lösung mit Wasser und säuert sie unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure an, so scheidet sich das in Freiheit gesetzte Chalkonderivat als braunes Pulver ab, welches aus verdünntem Alkohol und dann noch aus Benzol umkrystallisiert wird. Es stellt mikroskopisch kleine, orangefarbene, schwertförmige, zu Büscheln verwachsene Nadeln dar, die bei 188° schmelzen.

Mit konzentrierter Schwefelsäure betupft, färben sich die Krystalle dunkelrot, die Lösung ist dunkelgelb.

¹⁾ B. 44, 3503 [1911].

²⁾ Kostanecki und Tambor, B. 37, 792 [1904].

0.1926 g Sbst.: 0.4814 g CO₂, 0.0874 g H₂O.
 $C_{17}H_{16}O_5$. Ber. C 68.00, H 5.30.
 Gef. » 68.17, » 5.04.

Das Acetylprodukt krystallisiert aus Methylalkohol in schwach gelben Nadeln vom Schmp. 147°.

0.126 g Sbst.: 0.3024 g CO₂, 0.0606 g H₂O.
 $C_{11}H_{20}O_7$. Ber. C 65.60, H 5.20.
 Gef. » 65.59, » 5.34.

Aus Phloracetophenon-trimethyläther und *p*-Oxybenzaldehyd entsteht nach der soeben beschriebenen Arbeitsmethode das

2'.4'.6'-Trimethoxy-4-oxy-chalkon,
 welches aus Methylalkohol in goldgelben, glänzenden Tetraedern vom Schmp. 195—196° krystallisiert.

Mit konzentrierter Schwefelsäure betupft, färben sich die Kristalle rot, die Lösung ist orangerot.

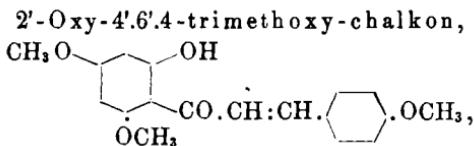
0.223 g Sbst.: 0.559 g CO₂, 0.1088 g H₂O.
 $C_{16}H_{18}O_5$. Ber. C 68.80, H 5.70.
 Gef. » 68.40, » 5.40.

Acetylverbindung.

Aus Methylalkohol schwach gelblich gefärbte, spitze Rhomboeder vom Schmp. 108°.

0.154 g Sbst.: 0.3794 g CO₂, 0.0768 g H₂O.
 $C_{20}H_{20}O_6$. Ber. C 67.4, H 5.6.
 Gef. » 67.19, » 5.54.

Ist die Naringenin-Formel von Tutin richtig, dann sind diese Chalkonderivate als Äther des Naringenins anzusehen. Versuche, diese beschriebenen Chalkonderivate mit Brom- oder Jodwasserstoffsäure von verschiedenen Dichten zu entalkylieren, schlugen fehl, denn wir erhielten nur amorphe Produkte, die keine Neigung zur Krystallisation besaßen. Auch das aus Anisaldehyd und Phloracetophenon-trimethyläther von G. Bargellini dargestellte 2'.4'.6'.4-Tetramethoxy-chalkon¹⁾ gab kein krystallisierendes Entmethylierungsprodukt. Hin gegen lässt sich das von Kostanecki und Tambor²⁾ aus Phloracetophenon-dimethyläther und Anisaldehyd erhaltene



partiell entalkylieren.

¹⁾ C. 1915, I, 612. ²⁾ B. 37, 792 [1904]; C. 1915, I, 790.

2 g dieser Verbindung werden in 12 g Eisessig gelöst und mit 10 g Bromwasserstoffsäure (1.49) 3 Stunden lang auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Aus der mit Wasser versetzten Lösung scheidet sich ein orangeroter, flockiger Niederschlag ab, der sich schlecht krystallisieren läßt. Wir haben das Produkt acetyliert, in Benzol gelöst, die Lösung mit Ligroin versetzt und die sich abscheidenden Schmieren rasch abfiltriert. Beim freiwilligen Verdunsten des Filtrates scheidet sich ein weißer Niederschlag ab, der noch Verunreinigungen enthält, die man durch Behandlung mit wenig warmem Methylalkohol entfernen kann. Der weiße, körnige Rückstand krystallisiert aus Alkohol in weißen, feinen, zu Büscheln angeordneten Nadelchen vom Schmp. 157°.

Die Ausbeute ist sehr schlecht.

Mikroanalyse nach Pregl.

7.38 mg Sbst.: 17.885 mg CO₂, 3.44 mg H₂O.

C₂₁H₂₀O₇. Ber. C 65.6, H 5.2.

Gef. » 66.09, » 5.17.

Die Analyse zeigt, daß bei der Entalkylierung eine Methylgruppe abgespalten wurde und daß ein Dimethoxy-diacetoxy-chalkon vorliegt; die abgespaltene Methylgruppe befand sich in der 4'- oder 6'-Stellung, denn das Acetylprodukt des isomeren 2'.4-Dioxy-4'.6'-dimethoxy-chalkons schmilzt bei 147° und krystallisiert in schwach gelben Nadeln; die Produkte sind zweifellos verschieden, denn der Schmelzpunkt einer Mischung beider liegt bei 142°.

Aus Mangel an Ausgangsmaterial mußten hier die Versuche, eine vollständige Entalkylierung zu erreichen, abgebrochen werden.

Weil das Cyano-maclurin¹⁾), der Farbstoff von Actocarpus integrifolia, das 2'.4'.6'.2.4-Pentaoxy-chalkon sein kann, so stellten wir uns aus Resorcytaldehyd-dimethyläther und Phloracetophenon-trimethyläther durch Kondensation mit 50-prozentiger Kalilauge das

2'.4'.6'.2.4-Pentamethoxy-chalkon

dar. Das Kondensationsprodukt scheidet sich ölig aus. Man trennt mechanisch das Öl durch Abgießen von der alkalischen Flüssigkeit und löst es in Alkohol auf. Das Chalkonderivat scheidet sich in schönen, schwach gelben, zu Rosetten angeordneten Krystallen ab, die nach einer zweiten Krystallisation bei 127° schmelzen.

Beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Krystalle rot; die Lösung ist dunkelrot.

¹⁾ Rupe, Chemie d. nat. Farbstoffe, II. Teil, S. 94.

0.2054 g Sbst.: 0.502 g CO₂, 0.113 g H₂O.

C₂₀H₂₂O₆. Ber. C 67.00, H 6.1.

Gef. > 66.65, > 6.11.

Weder aus diesem Pentamethyläther noch aus dem von Kostanecki und Tambor¹⁾ dargestellten 2'-Oxy-4'.6'.2.4-tetramethoxy-chalkon konnten wir bisher das freie Pentaoxy-chalkon gewinnen.

Bern, Universitätslaboratorium.

184. J. Tambor: Zur Kenntnis der Oxy-chalkone.

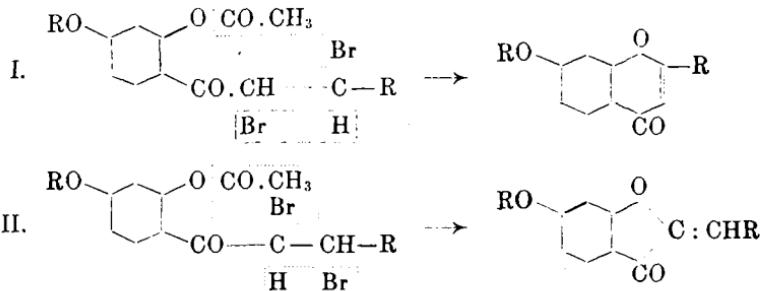
(Eingegangen am 17. Juni 1916.)

Die von St. v. Kostanecki und seinen Schülern erschlossene Gruppe der Oxy-chalkone darf in mehrfacher Hinsicht Interesse beanspruchen:

Erstens gehören ihr, wie neuere Forschungen ergeben haben, einige natürliche Farbstoffe oder Komponenten von solchen an, so das Butein²⁾, der orangerote Blütenfarbstoff der *Butea frondosa* und das Hesperitin³⁾, das Spaltungsprodukt des Glucosids Hesperidin.

Zweitens sind Oxy-chalkone in Oxy-flavone und Oxy-flavonole übergeführt worden, die sich mit einigen gelben Pflanzenfarbstoffen identisch erwiesen, wie z. B. mit Chrysanthemum, Apigenin, Luteolin, Fisetin, Quercetin, Morin.

Nach einer von Kostanecki⁴⁾ ausgearbeiteten Methode bilden sich Alkyläther von Oxy-flavonen oder von Cumaranonderivaten aus Alkyl-*o*-acetoxy-chalkondibromiden durch deren Behandlung mit alkoholischem Kali nach folgendem Schema:



¹⁾ B. 37, 794 [1904].

²⁾ A. G. Perkin und Hummel, Soc. 85, 1459 [1904]. Göschke und Tambor, B. 44, 3502 [1911].

³⁾ Oesterle und Kueny, Ar. 253, 384 [1915]

⁴⁾ Feuerstein und v. Kostanecki, B. 31, 1757 [1898].