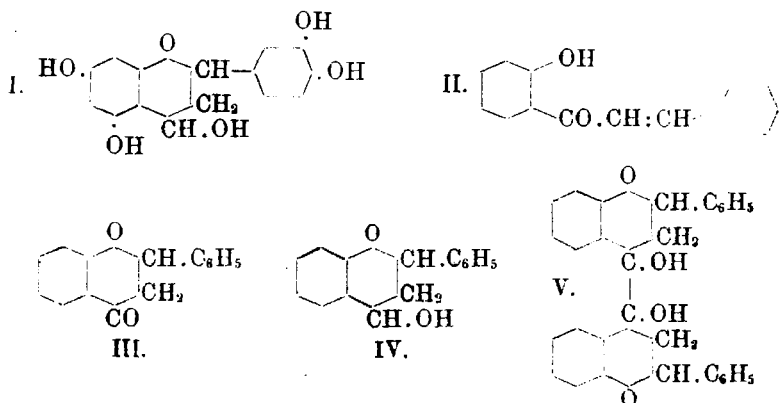


202. Karl Freudenberg und Ludwig Orthner: Die Reduktion des Flavanons.

[Aus d. Chem. Labor. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften, München.]

(Eingegangen am 29. März 1922.)

In der voranstehenden Mitteilung wurde gezeigt, daß eine der wenigen, für das Catechin noch zur Wahl stehenden Formeln die eines Tetraoxy-flavanols (I.) ist. Wir haben die Grundform dieser Verbindung, das Flavanol (4-Oxy-flavan¹⁾ (IV.), durch Reduktion des von St. v. Kostanecki und W. Szabranski²⁾ über das *o*-Oxy-chalkon (II.) bereiteten Flavanons (III.) gewonnen.



Von den beiden, der Formel IV. entsprechenden racemischen Formen wurde nur eine isoliert. Als Nebenprodukt entstand ein Pinakon der Formel V., die 6 Racemate bzw. inaktive Formen erwarten läßt.

Das Flavanol zeigt mit konz. Schwefelsäure eine starke rotviolette Färbung, die viel lebhafter ist, als die entsprechende, gelbrote Färbung des Catechin-tetramethyläthers, die allerdings nach einiger Zeit gleichfalls in tiefe Töne übergeht.

Beschreibung der Versuche.

Das zur Bereitung des Flavanons nötige *o*-Oxy-acetophenon wurde aus Phenylacetat mittels Aluminiumchlorids nach K.

¹⁾ Zur Nomenklatur s. Meyer-Jacobson, Lehrbuch, 2. Bd., 3. Tl., S. 734 [1920].

²⁾ B. 37, 2634 [1904].

Fries und W. Pfaffendorf¹⁾ bereitet. Da wir eine etwas bessere Ausbeute erzielt haben, sei unsere Vorschrift mitgeteilt.

100 g Phenylacetat werden in einem großen, mit Luftkühler versehenen Kolben unter Schütteln portionenweise mit 200 g Aluminiumchlorid versetzt. Zunächst wird die heftige Reaktion durch Abkühlung gemildert. Wenn sie vorüber ist, wird 5 Stdn. im Ölbad auf 120° erhitzt. Nach Zugabe von Eisstückchen wird der Kolbeninhalt der Destillation mit Wasserdampf von 150° unterworfen. Das im Verlaufe von 1 Stde. übergehende *o*-Oxy-acetophenon wird ausgefällt, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Zunächst geht wenig Phenylacetat über, dann folgen 37 g bei 91—92° (13 mm) siedendes Keton.

o-Oxy-chalkon (II.).

Die Kondensation des *o*-Oxy-acetophenons mit Benzaldehyd wurde nach W. Feuerstein und St. v. Kostanecki²⁾ ausgeführt. Das Rohprodukt läßt sich durch Turbinieren in verd. Natriumbisulfid-Lösung vom anhaftenden Benzaldehyd befreien und wird aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Aus 30 g *o*-Oxy-acetophenon wurden 39 g reines *o*-Oxy-chalkon erhalten.

Flavanon (III.).

Die Vorschrift von St. v. Kostanecki und W. Szabranski wurde zwecks Darstellung größerer Mengen des Flavanons umgearbeitet.

20 g *o*-Oxy-chalkon werden in 1 l Alkohol von 96% gelöst, mit 100 ccm konz. Salzsäure (1.19) und 240 ccm Wasser versetzt und 24 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Der Alkohol wird abdestilliert, bis sich die Lösung durch ölig ausgeschiedenes Chalkon trübt. Das Öl setzt sich beim Erkalten zu Boden und erstarrt zu einer Kruste, während das Flavanon, besonders beim Animpfen, vom Flüssigkeitsspiegel aus in feinen weißen Nadeln krystallisiert. Das Flavanon wird abfiltriert, getrocknet und aus heißem Ligroin mit Fasertonerde (zur Adsorption des beigemengten Chalkons) umkrystallisiert. Ausbeute 2—3.5 g Flavanon. Das adsorbierte Chalkon wird durch Kochen mit dem abdestillierten Alkohol aus dem Faserton herausgelöst und zusammen mit dem krustig ausgeschiedenen Ausgangsmaterial von neuem der Umlagerung unterworfen. Zweckmäßig arbeitet man abwechselnd mit 2 Portionen und ersetzt das umgewandelte Chalkon durch neues. Aus 100 g Oxy-chalkon werden 78 g Flavanon erhalten. Der Rest verharzt unter dem Einflusse der Säure.

Flavanol (4-Oxy-flavan, IV.).

Von allen Reduktionsmitteln, die versucht wurden, führte einzig amalgamiertes Aluminium³⁾ in neutraler Lösung zum

¹⁾ B. 43, 215 Anm. [1910]. ²⁾ B. 31, 715 [1898].

³⁾ H. Wislicenus u. L. Kaufmann, B. 28, 1323 [1895].

Ziele. Weil das von uns verwendete Reduktionsmittel nach kurzer Zeit alkalisch reagierte, wurde mit einigen ccm verd. Essigsäure neutralisiert.

Die Lösung von 2g Flavanon in 100 ccm 80-proz. Alkohol wird mit 6g amalgamiertem Aluminiumgriß versetzt und bei 10–15° mit der Turbine gerührt. Die Reaktion ist nach 2–3 Stdn. beendet, was daran zu erkennen ist, daß sich eine Probe der Flüssigkeit mit alkoholischer Natronlauge nicht mehr gelb färbt. Flavanon bildet unter diesen Umständen das gelbe Natriumsalz des *o*-Oxychalkons. Nach der Filtration wird soviel Wasser zugegeben, bis die Lösung nur noch 35–40% Alkohol enthält. Dabei entsteht ein milchiger Niederschlag, der sich auf Zugabe von wenig verd. Salzsäure beim Schütteln zusammenballt. Das Filtrat wird mit viel Wasser versetzt. Im Verlaufe von einigen Stunden scheiden sich Krystalle ab. Sie werden in heißem, 30-proz. Alkohol aufgenommen und fallen nach Abtrennung des Ungelösten aus der erkaltenden Flüssigkeit zunächst milchig, dann in schönen Blättchen aus. Nach erneuter Krystallisation aus 30-proz. Alkohol werden 0.25 g reines Flavanol erhalten.

0.1508 g Sbst.: 0.4418 g CO₂, 0.0849 g H₂O. — 0.1541 g Sbst.: 0.4500 g CO₂, 0.0845 g H₂O.

C₁₅H₁₁O₂ (226.11). Ber. C 79.61, H 6.24,
Gef. » 79.90, 79.64, » 6.30, 6.20.

Das Flavanol schmilzt bei 119° (korr.). Es löst sich leicht in Aceton, Benzol, Chloroform und Alkohol, mäßig in Äther und Ligroin. Mit alkoholischer Natronlauge entsteht keine Färbung. Konz. Schwefelsäure löst mit tief violetter Farbe.

Acetyl-flavanol: Das Flavanol wird in 3 Tln. Essigsäureanhydrid und der gleichen Menge Pyridin gelöst. Nach 1/4-stündigem Erhitzen auf 100° wird in viel Wasser gegossen und nach 1 Stde. ausgeäthert. Die Äther-Lösung wird mit verd. Salzsäure, mit Natriumbicarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das zurückbleibende Öl krystallisiert alsbald. Am besten scheidet sich das Acetylderivat, das von den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen wird, aus Eisessig beim Verdunsten ab. Derbe, kurze Prismen vom Schmp. 85–86°.

0.1087 g Sbst.: 0.3032 g CO₂, 0.0580 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₃ (268.13). Ber. C 76.08, H 5.02,
Gef. » 76.07, » 5.97.

Pinakon (V.).

Diese Substanz befindet sich in den gelben, amorphen Produkten, die bei der Bereitung des Flavanols im 30-proz. Alkohol ungelöst bleiben. Durch Anreiben mit Äther und Alkohol wird ein farbloses Krystallpulver gewonnen, das aus Eisessig in derben Prismen krystallisiert, gegen 250° (korr.) schmilzt, in Alkohol und Ligroin schwer, in Benzol, Aceton und Chloroform mäßig löslich ist. Mit konz. Schwefelsäure färben sich die Krystalle weinrot, alkoholische Natronlauge verändert sie nicht. Die Ausbeute ist minimal.

5.920 mg Sbst : 17.343 mg CO_2 , 3.108 mg H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}$, (450.21). Ber. C 79.96, H 5.82.

Gef. » 79.91, » 5.87.

In 37.98 g Äthylbromid verursachten 0.0921 und 0.2208 g Sbst. eine Siedepunkts-Erhöhung von 0.042° und 0.090° . $K = 64.5$.

Mol.-Gew.: Gef. 374, 417.

208. Erich Schmidt, Richard Schumacher, Willy Bäjén und Adalbert Wagner: Zur Kenntnis des Tetranitro-methans, V. Mitteilung: Tetranitro-methan als Nitrierungsmittel (II.).

[Aus d. Chem. Institut d. Univ. Berlin.]

(Eingegangen am 8. April 1922.)

Mittels Tetranitro-methans gelingt es bei Gegenwart von Pyridin, Wasserstoff an Kohlenstoffatomen mit olefinischer Doppelbildung durch die Nitrogruppe zu ersetzen, wie an der Überführung von Isosafrol und *p*-Anethol in die entsprechenden β -Nitroverbindungen gezeigt wurde¹⁾.

Jedoch ist für den Eintritt der Nitrogruppe die Lage der olefinischen Doppelbildung zum aromatischen Kern entscheidend. Es werden nämlich Allylverbindungen, wie z. B. *o*-Esdragol, Safrol, Eugenol-methyläther, Myristicin, Apiol, mit Tetranitro-methan und Pyridin in acetonischer Lösung unter gleichen Bedingungen wie Isosafrol behandelt, nicht in der Seitenkette nitriert, sondern unverändert zurückerhalten. Dagegen lassen sich die den genannten Allylverbindungen isomeren Propenylverbindungen wie *o*-Anethol, Isosafrol, Isoeugenol-methyläther, Isomyristicin, Isoapiol, sowie Asaron in die entsprechenden β -Nitroderivate überführen.

¹⁾ E. Schmidt und H. Fischer, B. 53, 1535 [1920].