Zur Überführung dieses ungesättigten Kohlenwasserstoffes in die gesättigte Verbindung haben wir 5 g desselben in 15 cm³ absolutem Alkohol gelöst und nach Zufügen von 1 g Platinschwarz mit Wasserstoff reduziert. Nach 2 Stunden war die für eine Doppelbindung berechnete Wasserstoffmenge (540 cm³, 0°, 760 mm) aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren des Lösungsmittels fraktionierten wir den gesättigten Kohlenwasserstoff bei gewöhnlichem Druck und fingen dabei folgende Fraktionen auf:

Sdp. $_{716}$	241—242°	0,3 g
Sdp. $_{716}$	242—244°	3,0 g
Sdp. $_{716}$	244—245°	0,2 g

Die Mittelfraktion wurde hierauf einer nochmaligen Destillation über Natrium unterworfen und siedete dann konstant bei 242° (729 mm).

4,520 mg Subst. gaben 14,02 mg CO_2 und 6,01 mg H_2O

$C_{15}H_{32}$	Ber. C 84,80	H 15,18%
	Gef. „ 84,59	„ 14,88%

Betreffs der übrigen Konstanten vergleiche die Einleitung.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Über die Verwendung von Titantrichlorid zur Reduktion von Kohlenstoffdoppelbindungen, Flavonen und Flavanonen

von **P. Karrer, Y. Yen** und **I. Reichstein.**

(24. X. 30.)

Über die Reduktion von Kohlenstoffdoppelbindungen mittelst Titantrichlorid liegen bisher nur wenige vereinzelte Beobachtungen vor. *Knecht*[1]) teilte mit, dass *Neville* Fumarsäure und Citraconsäure in saurer Lösung durch Titantrichlorid zu den entsprechenden gesättigten Säuren reduzieren konnte, ferner war die Reduktion von Bixin[2]), Nor-bixin[3]) und α-Crocetin[4]) zu den Dihydroverbindungen geglückt. In den letzteren Fällen erfolgte die Addition des Wasserstoffs an den beiden Enden des ganzen Systems konjugierter Doppelbindungen. Durch Anwendung eines Überschusses von Titantrichlorid war es möglich, die Reduktion über die Dihydrostufe hinaus zu führen und so die Reduktionsprodukte des Bixins und Crocetins zu erhalten, die 4 oder 6 Wasserstoffatome mehr als das Ausgangsmaterial besassen. Da sich diese nur in amorpher Form gewinnen liessen, konnte ihre Reinigung bis zu einheitlichen Produkten nicht durchgeführt werden.

---

[1]) *Knecht*, B. **36**, 166 (1903).

[2]) *Van Hasselt*, Chem. Weekblad **13**, 429 (1916). — *P. Karrer, A. Helfenstein, R. Widmer* und *van Itallie*, Helv. **12**, 742 (1929).

[3]) *Karrer, Helfenstein, Widmer* und *van Itallie*, Helv. **12**, 742 (1929).

[4]) *Karrer, Helfenstein* und *Widmer*, Helv. **11**, 1202 (1928).

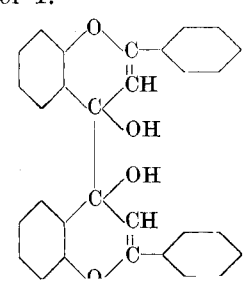
Wir haben nun versucht, das Reduktionsverfahren mit Titantrichlorid auf einfachere ungesättigte Kohlenstoffverbindungen anzuwenden, um so über seine Leistungsfähigkeit und seinen Umfang Anhaltspunkte zu gewinnen. Dabei hat sich ergeben, dass nur solche Äthylendoppelbindungen durch Titantrichlorid in ammoniakalischer Lösung hydriert werden, welche Carbonylgruppen benachbart liegen. Stilben, as.-Diphenyläthylen und Diphenyl-acetylen widerstanden der Hydrierung. Dagegen wurde Zimtsäure zu Phenyl-propionsäure, Zimtsäure-amid zu Dihydro-zimtsäure-amid, und Benzal-aceton zu Benzylaceton reduziert. Auch die Cinnamal-essigsäure fiel der Reduktion anheim; das Hydrierungsprodukt bestand zum kleineren Teil aus γ-Benzal-buttersäure, zur Hauptmenge aus Δ^3-5-Phenyl-pentensäure (γ-Benzyl-vinylessigsäure). Im letzteren Falle war also teilweise die der Carboxylgruppe benachbarte Doppelbindung der Cinnamal-essigsäure reduziert worden, in der Hauptsache jedoch hatten sich die beiden Wasserstoffatome an den Enden des Systems konjugierter Doppelbindungen der Seitenkette angegliedert.

Merkwürdigerweise geht die Reduktion unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht bei allen Verbindungen, welche eine Äthylenlücke mit einer Carbonyllücke konjugiert enthalten, vor sich. So versagte der Reduktionsversuch beim Zimtsäure-ester und bei der Δ^2-Hexensäure.

Das bisherige Versuchsmaterial scheint darauf hinzuweisen, dass besonders solche Äthylenlücken, die zwischen zwei Carbonylen oder einem Phenylrest und einem Carbonyl eingeschlossen sind, durch Titantrichlorid in ammoniakalischer Lösung leicht angegriffen werden.

Da sich die Menge des Titantrichlorids genau dosieren lässt, kann diese Methode für stufenweise Reduktion in gewissen Fällen vor andern Verfahren Vorteile bieten, wie die Beispiele des Bixins und Crocetins zeigen.

In der Gruppe des Flavons nimmt die Reduktion mit Titantrichlorid merkwürdigerweise einen Verlauf, der mit dem an einfacheren ungesättigten Verbindungen beobachteten kontrastiert. So konnten wir durch Reduktion des Flavons selbst nicht, wie erwartet, Flavanon erhalten, sondern, in allerdings sehr kleiner Ausbeute, ein bimolekulares Pinakon der Formel I.



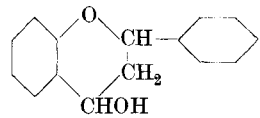
I

Die Doppelbindung bleibt also unversehrt, während das Carbonyl der Reduktion anheim fällt. Daneben entsteht nun allerdings als Hauptprodukt eine äther- und benzinlösliche Substanz, die aber nicht krystallisierte und daher nicht gereinigt werden konnte, so dass wir über ihre Natur vorläufig nichts auszusagen vermögen.

Obwohl die Reduktion des 4′-Methoxy-flavons mit Titantrichlorid in genau gleicher Weise wie diejenige des Flavons selbst ausgeführt wurde, war die Ausbeute an dem entsprechenden Pinakonreduktionsprodukt noch wesentlich kleiner als in dem vorerwähnten Fall.

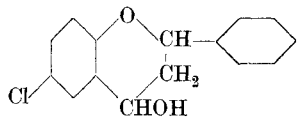
Überraschend gute Resultate ergab andererseits die Reduktion verschiedener Flavanone.

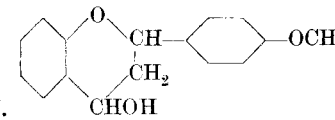
Flavanon selbst liefert in guter Ausbeute 4-Oxy-flavan:

II. 

und zwar entstehen gleichzeitig die beiden möglichen stereo-isomeren Formen. Das sogenannte β-4-Oxy-flavan schmolz bei 148—149°, die α-Form bei 120—120,5°. Daneben bildeten sich Spuren des von *Freudenberg* bereits beschriebenen Pinakons[1]). Bei der Reduktion des Flavanons mit amalgamiertem Aluminium hatte derselbe Autor nur die tiefschmelzende Form des 4-Oxy-flavans erhalten können.

Durch Reduktion des 6-Chlor-flavanons und des 4′-Methoxy-flavanons mit Titantrichlorid bildeten sich die entsprechenden 4-Oxy-flavane (Formel III und IV):

III. 

IV. 

nur wurde in diesen beiden Fällen bloss das eine der beiden möglichen Isomeren isoliert. Endlich konnte durch Reduktion des Quercetin-penta-methyläthers ein weiterer neuartiger Reduktionsverlauf bei einer Titantrichloridbehandlung festgestellt werden, indem dabei in kleiner Menge Pentamethyl-cyanidin auftritt, welches schon von *Robinson*[2]), sowie von *Asahina* und Mitarbeitern[3]) auf synthetischem Wege hergestellt worden war.

Die Synthesen der benutzten Flavone wurden meist nach schon bekannten Vorschriften ausgeführt, wobei immerhin einige neue Erfahrungen gesammelt werden konnten, besonders was die Bevorzugung der einen oder der andern, von verschiedenen Forschern angegebenen Darstellungsmethoden betrifft.

---

[1]) B. **55**, 748 (1922).
[2]) Soc. **127**, 171 (1925). [3]) B. **62**, 3016 (1929).

Bei der Synthese des Flavons erwies sich die Methode nach *Löwenbein*[1]) günstiger als diejenige nach *Feuerstein* und *Kostanecki*[2]), indem Reinheit und Ausbeute des Produktes im ersteren Falle besser waren.

Auch bei der Synthese des Flavanons und Methoxy-flavanons konnten wir mit der neueren *Löwenbein*'schen Methode bessere Ausbeuten erzielen als mit den älteren, wogegen sich die Vorschrift von *Kostanecki* und *Szabrański*[3]) für die Herstellung des 6-Chlor-flavanons als sehr günstig erwies.

Experimenteller Teil.

1. Die Reduktion von Zimtsäure.

1,5 g Zimtsäure wurden mit 100 cm³ 20-proz. Alkohol und 30 cm³ 20-proz. wässerigem Ammoniak unter Erwärmung gelöst. Dazu gab man 30 cm³ ($2^1/_2$ Mol.) 15-proz. wässeriges Titantrichlorid, erwärmte das Gemisch eine Viertelstunde auf dem Wasserbad, nutschte den Niederschlag ab, säuerte das Filtrat mit verdünnter Salzsäure an und ätherte dasselbe aus. Den ätherischen Extrakt trockneten wir nach dem Waschen mit Wasser über Calciumchlorid, verdampften den Äther und krystallisierten den Rückstand zweimal aus Ligroin um. Das erhaltene Produkt schmolz bei 48° und erwies sich identisch mit β-Phenylpropionsäure.

2. Die Reduktion von Zimtsäure-amid.

Zu 3 g Zimtsäure-amid, gelöst in verdünntem Alkohol, wurden unter Erwärmen nach und nach 50 cm³ 20-proz. Ammoniak und 25 cm³ 15-proz. Titantrichlorid gegeben. Nach halbstündigem Kochen am Rückflusskühler auf dem Wasserbad nutschten wir die ausgefallene Titansäure ab und verdampften das Filtrat zur Trockene. Der Rückstand konnte aus Wasser umkrystallisiert, und auf diese Weise in farblosen Krystallen vom Smp. 105° gewonnen werden. Die Verbindung erwies sich identisch mit Hydro-zimtsäure-amid.

3. Die Reduktion von Benzal-aceton.

10 g Benzal-aceton werden in 100 cm³ Alkohol gelöst, hiezu 250 cm³ 20-proz. wässeriges Ammoniak gegeben. Beim Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbad trat teilweise Entmischung unter Ausscheidung öliger Tropfen ein. Nun gaben wir unter ständigem Erwärmen nach und nach 220 cm³ 15-proz. Titantrichloridlösung hinzu, deren rasche Entfärbung die eintretende Reduktion anzeigte. Nach halbstündigem Erwärmen wurde der Titansäureniederschlag abgenutscht, das Filtrat mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Auch der Titansäureniederschlag enthielt grössere Mengen des Reduktionsproduktes, welches sich durch wiederholtes Ausziehen mit Äther daraus gewinnen liess. Die

[1]) B. **57**, 1515 (1924).
[2]) B. **31**, 1757 (1898). [3]) B. **37**, 2634 (1904).

vereinigten Ätherextrakte haben wir mit Natriumsulfat getrocknet und den nach dem Abdampfen des Äthers zurückbleibenden Rückstand im Vakuum fraktioniert. Die Hauptmenge destillierte unter 17 mm Druck zwischen 118—120°. Der Siedepunkt stimmt mit demjenigen des Benzyl-acetons überein. Zur Identifizierung wurde das Semicarbazon dargestellt.

Zu diesem Zweck erhitzten wir 1 g des erhaltenen Benzyl-acetons mit 1 g Semicarbazid-chlorhydrat und 1,5 g Natriumacetat in 20 cm³ 50-proz. Alkohol 2 Stunden auf dem Wasserbad. Der ausgefallene Niederschalg besass nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 142—144°, welcher mit dem für Benzyl-aceton-semicarbazon angegebenen übereinstimmt.

5,800 mg Subst. gaben 1,05 cm³ N_2 (20°, 729 mm).
$C_{11}H_{13}ON_3$ Ber. N 20,69 Gef. N 20,82%

4. Die Reduktion von Cinnamal-essigsäure.

Man löst 8 g Cinnamal-essigsäure in 250 cm³ 3-proz. Ammoniak und gibt zu dieser heissen Lösung unter Umschüttlen 240 cm³ Titantrichlorid ($4^1/_2$ Mol.), gleichzeitig die zur Neutralisation der Flüssigkeit notwendige Menge an 20-proz. Ammoniak. Nach einstündigem Kochen der Mischung wird der Titansäureniederschlag abfiltriert, mit heissem, verdünntem Ammoniak ausgewaschen, das Filtrat angesäuert, ausgeäthert und der Ätherextrakt mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels destilliert man den Rückstand im Vakuum. Die Hauptmenge geht unter 13 mm bei 185—187° über. Beim Erkalten erstarrt das Destillat teilweise krystallin. Wir trennten die Krystalle von dem anhaftenden Öl durch Abnutschen ab und krystallisierten sie aus Petroläther um. Die mehrmals krystallisierte Substanz schmolz bei 90° und stimmte darin mit der γ-Benzal-buttersäure überein. Die Ausbeute an dieser Verbindung war jedoch sehr gering. Der Hauptanteil des Reduktionsproduktes der Cinnamal-essigsäure besteht aus dem erwähnten Öl, welches nach mehrwöchigem Stehen im Eisschrank zu einer Krystallmasse erstarrte. Diesen Krystallbrei nutschten wir ab und wuschen ihn mehrmals mit eiskaltem Petroläther aus, wobei sich allerdings ein grosser Teil bereits wieder auflöste. Der zurückbleibende feste, krystallisierte Körper schmolz bei 28—30°, und scheint somit die Δ^3-5-Phenyl-pentensäure (γ-Benzyl-vinylessigsäure) zu sein, deren Schmelzpunkt bei 31° liegt.

Reduktion von Flavon.

Die Darstellung des Flavons erfogte zuerst nach der Methode von *Feuerstein-Kostanecki*[1]) über Benzal-o-oxy-acetophenon, welches acetyliert, hierauf bromiert wird, worauf man mit alkoholischem Kali den Ringschluss zum Flavon durchführt. Das Benzal-o-oxy-acetophenon

[1]) B. **31**, 1757 (1898).

haben wir mit Benzaldehyd und Natronlauge aus o-Oxy-acetophenon dargestellt, letzteres aus Phenyl-acetat durch *Fries*'sche Verschiebung nach *Rosenmund* und *Schnurr*[1]) mit Aluminiumchlorid.

In einem zweiten Versuch wurde nach der Methode *Löwenbein* gearbeitet[2]), bei der die Überführung des Flavanons in Flavon durch Phosphorpentachlorid geschieht.

Das Flavon bildete, aus Benzin oder Alkohol krystallisiert, weisse, federbuschartige Nadeln vom Smp. 96—97°. Das aus der Mutterlauge ausgeätherte Präparat wurde durch Destillation im Hochvakuum (Sdp.$_{1\,mm}$ 180—185°) vorgereinigt und hierauf durch Umkrystallisation aus Benzin rein erhalten.

Die Reduktion des Flavons mit Titantrichlorid in der Hitze lieferte ein amorphes Produkt, welches wir nicht genügend reinigen konnten, und über dessen Natur daher nichts Bestimmtes bekannt ist.

Ein etwas besseres Ergebnis zeitigte die Reduktion bei Zimmertemperatur. Zu diesem Zweck wurden 2 g Flavon in Alkohol von gewöhnlicher Temperatur gelöst, hiezu 50 cm³ 15-proz. Titantrichloridlösung und 25 cm³ wässeriges Ammoniak gegeben, worauf man das Flüssigkeitsgemisch in einer verschlossenen Flasche während 3 Stunden auf der Schüttelmaschine schüttelte. Hierauf haben wir den Niederschlag der Titanverbindungen abgenutscht, mit Alkohol ausgekocht und die vereinigten Filtrate im Vakuum vom Alkohol völlig befreit. Zum Rückstand setzten wir etwas Wasser und Äther. Dabei blieb ein in Wasser und Äther nahezu unlöslicher Körper zurück, der abgenutscht und aus Alkohol bis zur Konstanz des Schmelzpunktes umkrystallisiert wurde. Er bildet weisse Nadeln, die den Smp. 220—220,5° (korr.) besitzen. Zur Analyse haben wir ihn im Vakuum bei 100° über Calciumchlorid getrocknet.

5,086 mg gaben beim Trocknen im Vakuum über P_2O_5 bei 130° keinen Gewichtsverlust.

5,086 mg Subst. gaben 15,050 mg CO_2 und 2,33 mg H_2O
0,234 mg Subst., 3,065 mg Campher, Smp.-Depression 7,2°
0,261 mg Subst., 1,930 mg Campher, Smp.-Depression 12,0°

$C_{30}H_{22}O_4$	Ber. C 80,69	H 4,96%	Mol.-Gew.	446,1
	Gef. „ 80,70	„ 5,09%	„	424; 450

Demnach liegt in der Verbindung das dem Flavon entsprechende Pinakon (Formel I) vor.

Reduktion von Flavanon.

Die Herstellung des Flavanons erfolgte nach der Methode von *Löwenbein*[3]) aus Benzal-o-oxy-acetophenon, welches man in alkoholischer Lösung mit 1,5-proz. Natronlauge versetzt, worauf sich nach längerem Stehen das Flavanon ausscheidet. Ausbeute nach dem Umkrystallisieren aus Benzin ca. 80% der Theorie. Smp. 75—76° (korr.).

[1]) A. **469**, 56/98 (1929).
[2]) B. **57**, 1515 (1924). [3]) B. **57**, 1515 (1924).

Zur Reduktion des Flavanons lösten wir 1 g Substanz in ca. 150 cm³ Alkohol, setzten 12 cm³ 15-proz. Titantrichloridlösung und hierauf bis zur alkalischen Reaktion konz. Ammoniakflüssigkeit hinzu, von welcher ca. 9 cm³ erforderlich waren. Nun wurde die Flüssigkeit unter Luftabschluss während 2 Stunden auf der Maschine geschüttelt, hierauf der farblos gewordene Niederschlag abgenutscht, mit Alkohol ausgekocht, aus den Filtraten der Alkohol im Vakuum vollständig verdunstet und der zurückbleibende farblose Rückstand mit Wasser angerührt und abgenutscht. Wir krystallisierten ihn zuerst aus Benzin, nachher zweimal aus Alkohol um, worauf der Schmelzpunkt schliesslich bei 148—149° (korr.) konstant wurde.

Das im Vakuum bei 100° über Calciumchlorid getrocknete Präparat gab folgende Analysenzahlen:

4,659 mg Subst. gaben 13,600 mg CO_2 und 2,61 mg H_2O
0,200 mg Subst., 2,330 mg Campher, Smp.-Depression 15,5°
0,138 mg Subst., 2,100 mg Campher, Smp.-Depression 11,7°

$C_{15}H_{14}O_2$	Ber. C 79,61	H 6,24%	Mol.-Gew.	226,1
	Gef. „ 79,61	„ 6,23%	„	222; 224

Darnach handelt es sich um ein 4-Oxy-flavan, welches wir zum Unterschied von dem schon bekannten Isomeren β-Form nennen. In Übereinstimmung damit liefert die Verbindung ein Mono-acetat. Zu diesem Zweck haben wir 0,5 g 4-Oxy-flavan mit Essigsäure-anhydrid und 0,5 g wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbad erhitzt, hierauf mit Wasser verdünnt und das nach der Zerstörung des Essigsäure-anhydrids ausgefallene Acetat abgesaugt, getrocknet und aus Benzin umkrystallisiert. In diesem Lösungsmittel löst es sich in der Hitze leicht und krystallisiert beim Erkalten gut aus. Smp. 97—98° (korr.).

Zur Analyse wurde die Substanz während 3 Stunden bei 60—70° im Vakuum getrocknet.

4,809 mg Subst. gaben 13,430 mg CO_2 und 2,61 mg H_2O
0,185 mg Subst., 2,020 mg Campher, Smp.-Depression 14,1°
0,295 mg Subst., 2,400 mg Campher, Smp.-Depression 17,8°

$C_{17}H_{16}O_2$	Ber. C 76,09	H 6,01	Mol.-Gew.	268,1
	Gef. „ 76,16	„ 6,03	„	261; 276

Zur Verseifung des Acetates wurden 0,1 g in alkoholischer Kalilauge 15 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Die mit Wasser ausgefällte, abgenutschte, ausgewaschene und umkrystallisierte Verbindung schmolz bei 147—148° und ergab in der Mischprobe mit β-4-Oxy-flavan keine Schmelzpunkts-Depression.

In den bei der Darstellung des β-4-Oxy-flavans abfallenden alkoholischen und verdünnt alkoholischen Mutterlaugen ist die α-Form des 4-Oxy-flavans enthalten. Wenn man dieselben eindampft, fällt ein Niederschlag aus, der grossenteils bei ca. 115—116° zusammenfällt, jedoch erst bei 180° vollständig verflüssigt ist, was auf ein Gemisch

schliessen lässt. Eine teilweise Trennung erfolgt, wenn man die Masse in Alkohol löst und sehr langsam auskrystallisieren lässt. Zuerst fallen nur wenige nadelige Krystalle aus, die man sogleich abnutscht; sie zeigen einen Schmelzpunkt von ca. 223° (korr.). Die Verbindung dürfte mit dem von *Freudenberg* beschriebenen Pinakon[1]) identisch sein. Nach längerem Stehen setzen sich aus dem Filtrat grobe Krystalle ab, von denen einige, mit der Pinzette herausgesucht, den Smp. 119—120° ergaben und mit der α-Form des 4-Oxy-flavans identisch sind.

Da sich dieses α-4-Oxy-flavan als ein im Vakuum destillierbarer Körper erwies, reinigten wir die Mutterlaugen der Darstellung des β-4-Oxy-flavans bei weiteren Versuchen derart, dass wir sie zur Trockene verdampften und den Rückstand einer Destillation im Hochvakuum unterwarfen. Das Destillat wurde aus Benzin und hierauf aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Dabei gewannen wir das α-4-Oxy-flavan in strahlenförmigen Nadeln vom Smp. 120—120,5° (korr.). Sdp.$_{1\,mm}$ ca. 150°.

4,742 mg Subst. gaben 13,830 mg CO_2 und 2,64 mg H_2O

$C_{15}H_{14}O_2$	Ber. C 79,61	H 6,24%
	Gef. „ 79,54	„ 6,19%

Das Acetat des α-4-Oxy-flavans, nach *Freudenberg*[2]) hergestellt, wurde nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol und schliesslich aus Eisessig durch Abdunsten des Lösungsmittels in farblosen Prismen vom Smp. 83—84° (korr.) erhalten.

6-Chlor-flavanon.

Zur Herstellung des 6-Chlor-flavanons wurde von 21,5 g p-Chlorphenol ausgegangen, welches über das p-Chlor-phenol-acetat und 2-Oxy-5-chlor-acetophenon auf Benzal-2-oxy-5-chlor-acetophenon verarbeitet wurde. Die Ausbeute an p-Chlor-phenol-acetat (Sdp.$_{15\,mm}$ 100—102°) war 27 g, diejenige an 2-Oxy-5-chlor-acetophenon (Smp. 52—54°) 27 g und jene an Benzal-2-oxy-5-chlor-acetophenon (Smp. 109—110°) 44 g. Die Umwandlung der letztgenannten Verbindung in 6-Chlor-flavanon geschah ungefähr nach der Vorschrift, die bei der Synthese des einfachsten Flavanons befolgt wird, wobei indessen gewisse Abänderungen innegehalten wurden.

Wir haben 8 g Benzal-2-oxy-5-chlor-acetophenon in 400 cm³ Alkohol gelöst, 40 g konz. Salzsäure und 50 cm³ Wasser zugegeben und die Mischung vier Tage auf dem Wasserbad unter Rückfluss gekocht. Beim Erkalten schied sich ein grosser Teil des 6-Chlor-flavanons in Form weisser Nadeln ab; durch Eindampfen der alkoholischen Mutterlauge lässt sich eine zweite Fraktion gewinnen. Die Gesamtausbeute betrug 6 g. Aus der Mutterlauge konnten nach dem Ansäuern 2 g des Ausgangsmaterials zurückgewonnen werden.

---

[1]) B. **55**, 1748 (1922). [2]) B. **55**, 1750 (1922).

Ein Versuch, den Ringschluss des Benzal-2-oxy-5-chlor-acetophenons zum 6-Chlor-flavanon mit alkoholischer Natronlauge durchzuführen, ähnlich wie dies beim Flavanon möglich ist, ergab hier eine sehr geringe Ausbeute.

4-Oxy-6-chlor-flavan.

Zu einer Lösung von 1 g 6-Chlor-flavanon in 250 cm³ Alkohol setzten wir 21 cm³ 15-proz. Titantrichloridlösung und hierauf bis zur alkalischen Reaktion, d. h. ca. 20 cm³, konz. Ammoniak, verschlossen die Flüssigkeit in einer Schüttelflasche und schüttelten sie während 2 Stunden auf der Maschine. Nachdem sich die Titanverbindungen etwas abgesetzt hatten, nutschten wir den Niederschlag ab, kochten ihn mit Alkohol aus, vereinigten die Filtrate und destillierten im Vakuum den grössten Teil des Alkohols ab. Bei Wasserzusatz fiel aus dem Rückstand nach einiger Zeit ein weisser, krystalliner Niederschlag neben geringen Mengen harziger Bestandteile aus. Diesen Niederschlag haben wir abfiltriert und zuerst aus Alkohol, nachher aus Benzin umkrystallisiert. Die Verbindung, 4-Oxy-6-chlor-flavan, die in einer Ausbeute von 0,9 g erhalten wurde, schmilzt bei 114—115° (korr.).

Im Vakuum bei 100° über Calciumchlorid getrocknet, besass sie folgende Zusammensetzung:

4,994 mg Subst. gaben 12,650 mg CO_2 und 2,15 mg H_2O
3,207 mg Subst. gaben 0,432 mg Cl

$C_{15}H_{13}O_2Cl$	Ber.	C 69,07	H 5,03	Cl 13,61%
	Gef.	„ 68,72	„ 4,78	„ 13,47%

4′-Methoxy-flavanon.

Für die Bereitung des [p′-Methoxy-benzal]-o-oxy-acetophenons wurden 6,3 g o-Oxy-acetophenon mit 7,5 g Anisaldehyd in 70 cm³ Alkohol gelöst und dazu 12,6 g 50-proz. Natronlauge gegeben. Nach einigen Stunden erstarrte die Flüssigkeit zu einem orange farbigen Brei des Natriumsalzes des [p′-Methoxy-benzal]-o-oxy-acetophenons. Durch Zugabe von verdünnter Salzsäure schied man daraus das freie Keton ab, das abgesaugt und getrocknet den Smp. 89—91° besass. Dieser stieg durch Umkrystallisieren aus Alkohol auf 94°. Ausbeute 10,7 g.

Zwecks Darstellung des 4′-Methoxy-flavanons wurden 3 g des vorgenannten Ketons in 9 cm³ Alkohol gelöst und 45 cm³ 1,5-proz. Natronlauge zugesetzt. Die Flüssigkeit blieb über Nacht stehen, während welcher Zeit sich ein Niederschlag bildete, den wir abfiltrierten und mit verdünnter Natronlauge auswuschen. Der Schmelzpunkt dieses noch gelblich gefärbten 4′-Methoxy-flavanons lag zunächst unscharf bei 83°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, konnte er auf 90—91° (korr.) gebracht werden.

Wir erhielten an reinem weissen Produkt 1,5 g.

5,069 mg Subst. gaben 14,050 mg CO_2 und 2,57 mg H_2O
3,037 mg Subst. gaben 2,800 mg AgJ (Methoxylbest.)

$C_{16}H_{14}O_3$	Ber. C 75,56	H 5,55	CH_3O	12,20%
	Gef. „ 75,59	„ 5,63	„	12,16%

4-Oxy-4′-methoxy-flavan.

Zu einer Lösung von 1 g 4′-Methoxy-flavanon in 250 cm³ Alkohol fügten wir 24 cm³ 15-proz. Titantrichloridlösung und 14 cm³ konz. wässeriges Ammoniak, wodurch die Reaktion alkalisch wurde. Die Lösung schüttelte man in einer verschlossenen Flasche während zwei Stunden auf der Maschine und liess sie hierauf über Nacht stehen, wobei sich auf dem abgenutschten Titansäureschlamm bereits weisse Krystalle gebildet hatten. Der Schlamm wurde abfiltriert und mit viel Alkohol bis zur völligen Erschöpfung ausgekocht. Nachdem im Filtrat der Alkohol durch Verdampfen, zuletzt im Vakuum, vertrieben war, gaben wir zum Rückstand Wasser, nutschten den ausgefallenen Niederschlag ab und wuschen ihn mit viel Wasser. Hierauf wurde er mehrere Male aus Alkohol und verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Das 4-Oxy-4′-methoxy-flavan entstand so in einer Ausbeute von 0,7 g und bildete rein weisse Krystalle vom Smp. 144—145° (korr.).

Die 2 Stunden bei 100° im Vakuum über Calciumchlorid getrocknete Substanz ergab folgende Analysenwerte:

4,981 mg Subst. gaben 13,705 mg CO_2 und 2,78 mg H_2O
3,659 mg Subst. gaben 3,110 mg AgJ (Methoxylbestimmung)

$C_{16}H_{16}O_3$	Ber. C 74,96	H 6,29	CH_3O	12,10%
	Gef. „ 75,04	„ 6,20	„	11,22%

4′-Methoxy-flavon.

10 g 4′-Methoxy-flavanon werden in 50 cm³ absolutem Benzol gelöst, hierzu 30 g Phosphorpentachlorid zugefügt und die Mischung erwärmt. In heftiger Reaktion entweicht Chlorwasserstoffgas. Während des Erhitzens, welches wir ca. 15 Minuten ausgedehnt haben, entstand ein dicker orangefarbiger Brei. Nun wurde die Reaktionsmasse vorsichtig mit Alkohol zersetzt, nachher erkalten gelassen, wobei sie grossenteils zu einem Krystallbrei erstarrte. Diesen haben wir abgenutscht und aus Alkohol umkrystallisiert, wobei das 4′-Methoxy-flavon in einer Ausbeute von 6 g in Form weisser Nadeln erhalten wurde; $^1/_2$ g liess sich durch Aufarbeiten der Mutterlaugen noch gewinnen. Smp. 160—161° (korr.). Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° im Vakuum getrocknet.

5,099 mg Subst. gaben 14,240 mg CO_2 und 2,20 mg H_2O
3,330 mg Subst. gaben 3,140 mg AgJ (Methoxylbestimmung)

$C_{16}H_{12}O_3$	Ber. C 76,16	H 4,79	CH_3O	12,29%
	Gef. „ 76,16	„ 4,82	„	12,46%

Reduktion des 4'-Methoxy-flavons.

Für die Reduktion des 4'-Methoxy-flavons lösten wir 1 g in 250 cm³ heissem Alkohol, kühlten die Flüssigkeit ab und setzten hierauf 24 cm³ 15-proz. Titantrichloridlösung und 14 cm³ konz. wässeriges Ammoniak (d. h. bis zur alkalischen Reaktion) hinzu. Hierauf wurde die Mischung während 2 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nachdem sich durch längeres Stehenlassen der Schlamm der Titanverbindungen in der Flüssigkeit abgesetzt hatte, wurde dieser abgesaugt und hernach mit Alkohol nochmals ausgekocht. Aus den vereinigten Filtraten destillierten wir den Alkohol im Vakuum ab und setzten zum Rückstand Wasser, wodurch sich ein orangefarbiger Niederschlag bildete, der abfiltriert und getrocknet wurde. Durch Behandlung mit Äther ging ein Teil des Niederschlages in Lösung. Den unlöslichen gelben Niederschlag krystallisierten wir mehrmals aus Alkohol bis zur Schmelzpunktskonstanz um. Die Ausbeute an diesem Reduktionsprodukt betrug nur 16 mg. Der Schmelzpunkt lag bei 147—148° unter Zusetzung. Die Substanz wurde nur an der Luft getrocknet, um den Gehalt an Krystall-Alkohol resp. Krystallwasser bestimmen zu können.

4,421 mg Subst. gaben 11,955 mg CO_2 und 2,35 mg H_2O
3,299 mg Subst. gaben 4,045 mg AgJ (Methoxylbestimmung)
4,559 mg Subst. verloren, ½ Stunde bei 110° im Hochvakuum über P_2O_5 getrocknet, 0,070 mg an Gewicht
4,489 mg Subst. verloren, 10 Minuten bei 150° im Hochvakuum über P_2O_5 getrocknet, 0,441 mg an Gewicht
4,048 mg der so getrockneten Subst. gaben 11,170 mg CO_2 und 1,83 mg H_2O, 0,019 mg Rckst.

$C_{32}H_{26}O_6 + C_2H_5OH$	Ber.	C 73,88	H 5,84	CH_3O	16,84%
	Gef.	„ 73,75	„ 5,91	„	16,19%
$C_{32}H_{26}O_6$	Ber.	C 75,86	H 5,18%		
	Gef.	„ 75,61	„ 5,05%		

Auch die Molekulargewichtsbestimmung wies auf die Formel $C_{32}H_{26}O_6$ hin. Demnach liegt das aus dem 4'-Methoxy-flavon entstandene Pinakon vor, das in lufttrockenem Zustande 1 Molekel Krystallalkohol enthält.

Reduktion des Quercetin-penta-methyläthers.

Die Darstellung des Quercetin-penta-methyläthers erfolgte im wesentlichen nach den Angaben von *Waliaschko*[1]).

Zur Reduktion wurden 3 g dieses Penta-methyläthers in 300 cm³ Methylalkohol warm gelöst, dazu 54 cm³ methylalkoholische 15-proz. Titantrichloridlösung warm hinzugegeben und schliesslich ca. 22 cm³ Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion zugefügt. Die noch warme Lösung haben wir, gut verschlossen, auf der Schüttelmaschine 3 Stunden geschüttelt. Hierauf wurde der Niederschlag der Titanverbindungen

[1]) B. **42**, 726 (1909).

abgenutscht, mit Methylalkohol ausgekocht und das vereinigte Filtrat im Vakuum grösstenteils vom Methylalkohol befreit. Nach der Zugabe von Wasser und Äther bildete sich eine Emulsion, die sich nur allmählich trennte; ein Teil der festen Substanz war ätherunlöslich und wurde durch Abnutschen isoliert. Er erwies sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe als unverändertes Ausgangsmaterial.

Aus den ätherischen Extrakten fiel nach Zugabe von ätherischer Salzsäure ein rotes, krystallines Farbsalz aus. Dieses wurde abfiltriert, mit absolutem Äther nachgewaschen und zur Reinigung nochmals in die Pseudobase übergeführt, indem man das Salz mit etwas Sodalösung behandelte, bis Entfärbung eingetreten war. Sodann schüttelten wir erneut mit Äther aus, wobei sich allerdings wieder lästige Emulsionen bildeten. Nachdem diese verschwunden, und eine klare Ätherlösung erzielt worden war, wurde durch Zusatz von ätherischer Salzsäure erneut das Farbstoffchlorhydrat ausgefällt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol, dem entweder eine kleine Menge Äther oder Wasser zugesetzt war, konnte es schliesslich in hübschen Krystallen gewonnen werden. Die Ausbeute an dem häufig gereinigten Salz betrug 0,2 g. Es stellt ein dunkelbraunes grün-schimmerndes Pulver dar, welches bei 154—155° unter Zersetzung schmilzt.

Nach seinem ganzen Verhalten liegt in ihm ein Anthocyanidinfarbstoff vor, und zwar der Penta-methyläther des Cyanidins.

Beim Trocknen verliert das Chlorhydrat leicht einen Teil des gebundenen Chlors, ausserdem scheint es Wasser zu enthalten, so dass die Analysen, wie es bei Anthocyanidin-chlorhydraten häufig der Fall ist, schlecht stimmende Resultate ergeben. Bereits die Analysen, welche *Robinson* einerseits und *Asahina* andererseits für den Cyanidin-pentamethyläther mitteilten, waren unter sich abweichend, und die unsrigen ergaben nochmals andere Werte. Wir führen das auf den wechselnden Gehalt an Chlorwasserstoff und Wasser zurück.

	Gef.	C 52,47	H 6,25	Cl 9,15	OCH_3 35,10%
2. Präp.	Gef.	„ 51,76	„ 5,96	„ 9,82%	

Zürich, Chemisches Institut der Universität.