

Praktischer Teil.**Isolierung des Solanthrens.**

Aus den Mutterlaugen des aus Kartoffelkeimen hergestellten Solanidins konnten feine Kristallnadeln erhalten werden, die jedoch einen verhältnismäßig unscharfen Schmelzpunkt von 160 bis 210° zeigen. Durch zahlreiche fraktionierte Kristallisationen aus Essigester, 96%igem Alkohol und absolutem Alkohol gelang es, eine Fraktion vom Fp. 160 bis 170° zu erhalten. Diese Kristalle wurden nun aus absolutem Alkohol so lange umgelöst, bis sie den konstanten Fp. 172° zeigten. Die kleinen, schön ausgebildeten, weißen Kristalle sind leicht löslich in siedendem Alkohol, Essigester und Azeton, unlöslich in Wasser.

Analysen-Ergebnisse:

4.728 mg Subst.: 14.735 mg CO₂, 4.54 mg H₂O. — 4.518 mg Subst.: 14.075 mg CO₂, 4.39 mg H₂O. — 3.444 mg Subst.: 0.114 ccm N (757 mm, 22°). — 2.296 mg Subst.: 0.074 ccm N (757 mm, 22°).

C₂₀H₄₁N. Ber.: C 84.94, H 11.25, N 3.81.
Gef.: C 85.01, 85.00, H. 10.75, 10.87, N 3.81, 3.71.

Molekulargewichtsbestimmung:

0.249 mg Subst. in 2.620 mg Kampfer: $\Delta = 9.9^\circ$.

0.160 mg Subst. in 1.900 mg Kampfer: $\Delta = 8.8^\circ$.

C₂₀H₄₁N. Ber.: 367.
Gef.: 385, 384.

Dihydrosolanthren C₂₀H₄₃N.

100 mg Solanthren, gelöst in verdünntem Alkohol unter Zugabe von einem Tropfen Salzsäure, werden mit der Katalysatorlösung, bestehend aus 50 mg arabischem Gummi in 1 ccm Wasser und 3 ccm einer 1%igen Palladiumchlorürlösung, in der Schüttelente geschüttelt, bis keine Wasserstoffaufnahme mehr stattfindet. Es wird vom ausgeflockten Palladium abfiltriert, das Filtrat eingengt und mit Ammoniak die Base ausgefällt. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen des Niederschlags erhält man nach dreimaligem Umlösen aus absolutem Alkohol Nadeln vom Fp. 163°. Wie aus der Anzahl Kubikzentimeter Wasserstoff, die absorbiert wurden, und den Analysenwerten hervorgeht, hat die Absättigung einer Doppelbindung stattgefunden.

Analysen-Ergebnisse:

4.570 mg Subst.: 14.170 mg CO₂, 4.760 mg H₂O.

C₂₀H₄₃N. Ber.: C 84.47, H 11.73.
Gef.: C 84.56, H 11.65.

494. Benno Reichert:**Über eine Synthese von 2,3-Dimethoxyfluorenon.**

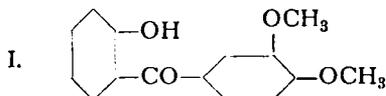
(Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.)

Eingegangen am 22. Oktober 1932.

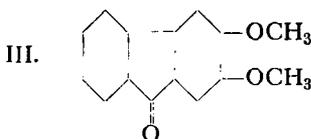
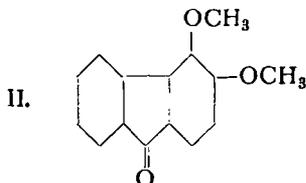
Vor längerer Zeit haben Graebe und Ullmann¹⁾ gezeigt, daß sich Phenole mit in Orthostellung befindlichem Benzoylrest

¹⁾ Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27, 3483 (1894).

leicht in Fluorenonderivate überführen lassen. Aus 2-Oxy-3,4'-dimethoxybenzophenon (I) wurde dann

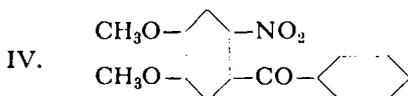


später von Ullmann und Denzler²⁾ ein Fluorenon erhalten, dessen mögliche Konstitution II bzw. III veranschaulichen.



Die Autoren haben damals die Frage offengelassen, welche der beiden Formeln dem Körper zuzuschreiben ist. Der Beweis, daß das Fluorenonderivat der Formel III entspricht, kann durch folgende Synthese erbracht werden.

Bei der Nitrierung des 3,4-Dimethoxybenzophenons³⁾ erhält man in sehr guter Ausbeute das 6-Nitro-3,4-dimethoxybenzophenon (IV).



Daß die Nitrogruppe in 6-Stellung eintritt und nicht am zweiten Kohlenstoffatom des Ringes haftet, ergibt sich daraus, daß bei ihrem Ersatz durch die Karboxylgruppe eine Säure entsteht⁴⁾, die unter Wasserabspaltung in das bereits bekannte 2,3-Dimethoxyanthrachinon⁵⁾ übergeht. Unterwirft man den Nitrokörper (IV) der katalytischen Hydrierung, so werden 3 Mol Wasserstoff aufgenommen, und man erhält ein Amin, welches nach dem Diazotieren und Verkochen spontan in das Fluorenon übergeht. Der Körper ist mit der von Ullmann und Denzler⁶⁾ beschriebenen Substanz identisch, die demnach als 2,3-Dimethoxyfluorenon anzusprechen ist.

Beschreibung der Versuche.

6-Nitro-3,4-dimethoxybenzophenon.

10 g Dimethoxybenzophenon⁷⁾ werden in 50 cm Salpetersäure (65%ig) bei Zimmertemperatur eingetragen. Nachdem das Gemisch

²⁾ Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39, 4336 (1906).

³⁾ Ebenda, 37, 3332 (1904).

⁴⁾ Noch unveröffentlichte Privatmitteilung des Herrn Wenfang Yü.

⁵⁾ Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28, 118 (1895).

⁶⁾ l. c.

⁷⁾ l. c.

5 Minuten gestanden hat, gießt man in 500 ccm Eiswasser und saugt nach kurzem Stehenlassen ab. Nach dem Umkristallisieren aus Äthylalkohol erhält man gelbliche, bei 137° schmelzende Nadeln. Ausbeute: nahezu quantitativ.

0.1186 g Sbst.: 5.0 ccm N (19°, 758 mm). — 0.1030 g Sbst.: 4.2 ccm N (19°, 765 mm). — 0.1259 g Sbst.: 0.2889 g CO₂, 0.0492 g H₂O.

C₁₅H₁₃O₅N. Ber.: C 62.70, H 4.56, N 4.88.
Gef.: C 62.6, H 4.4, N 4.9, 4.8.

Salzsaures Salz des 6-Amino-3,4-dimethoxybenzophenons.

10 g Nitrokörper werden in der zehnfachen Menge Alkohol (96%ig) suspendiert und mit Platinoxid als Katalysator bei 40° hydriert. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator und Eindunsten hinterbleibt die Base als gelbes Öl. Beim Aufnehmen mit Salzsäure erhält man das Hydrochlorid, welches nach dem Umkristallisieren aus Alkohol und Waschen mit Azeton farblose, bei 201° unter Zersetzung schmelzende Nadeln bildet. Die wässrige Lösung reagiert infolge Hydrolyse kongosauer.

0.1190 g Sbst.: 4.8 ccm N (19°, 762 mm). — 0.1045 g Sbst.: 4.4 ccm N (18°, 756 mm).

C₁₅H₁₆O₃NCl. Ber.: N 4.77.
Gef.: N 4.7, 4.9.

Die Benzoylverbindung kristallisiert aus Äthylalkohol in langen gelblichen, bei 188° schmelzenden Nadeln.

0.1334 g Sbst.: 4.6 ccm N (21°, 747 mm).

C₂₂H₁₉O₄N. Ber.: N 3.88.
Gef.: N 3.9.

2,3-Dimethoxyfluorenon.

5 g salzsaures Salz des vorstehend beschriebenenamins werden nach dem Lösen in verdünnter Salzsäure in der üblichen Weise diazotiert. Beim Verkochen auf dem Wasserbade scheidet sich ein gelber Körper ab, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol gelbe, bei 164° schmelzende Blättchen bildet. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist blaugrün. Die Substanz stimmt mit der von Ullmann und Denzler⁶⁾ beschriebenen überein.

0.1243 g Sbst.: 0.3402 g CO₂, 0.0562 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₃. Ber.: C 74.97, H 5.06.
Gef.: C 74.7, H 5.0.

Bei der Ausführung der Versuche bin ich von Herrn cand. chem. Werner Koch bestens unterstützt worden.

⁶⁾ l. c.