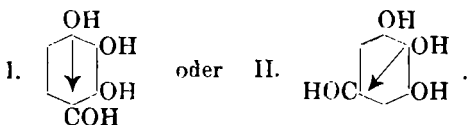


41. L. Gattermann und M. Köbner: Synthese des Daphnetins und Aesculetins.

(Eingegangen am 2. Februar.)

Für den aus Blausäure und Pyrogallol erhaltenen Aldehyd kommen zwei Constitutionsformeln in Frage, je nachdem eine der beiden endständigen Hydroxylgruppen oder die mittlere derselben auf den Eintritt der Aldehydgruppe orientirend eingewirkt hat:



Wenngleich die Eigenschaft des Pyrogallolaldehydes, auf metallischen Beizen zu ziehen, die erstere Formel sehr wahrscheinlich machte, so haben wir uns doch bemüht, einen exacten Constitutionsbeweis zu erbringen. Wir haben zu diesem Zwecke den Aldehyd der Perkin'schen Synthese unter Anwendung von Essigsäure unterworfen, wobei nach Formel I das Diacetylderivat eines Dioxycumarins entstehen, während ein Körper der Formel II zu dem Triacetat einer Trioxyzimmtsäure führen musste. Der Versuch war um so interessanter, als der erstere Körper das Acetylderivat des Daphnetins sein musste, welches denn auch wie erwartet bei der Reaction entstand.

Synthese des Daphnetins.

Eine Mischung von 2 g Pyrogallolaldehyd, 3 g wasserfreiem Natriumacetat und 10 g Essigsäureanhydrid wurde entweder im offenen Gefäße im Oelbade oder in einer Bombe fünf Stunden lang auf 170–180° erhitzt. Das bräunlich gefärbte Reactionsproduct wurde sodann mit etwa 15 g Wasser so lange auf dem Wasserbade digerirt, bis alles Anhydrid zersetzt war, worauf von einer kleinen Menge eines ungelösten Oeles abfiltrirt wurde. Beim Abkühlen schieden sich dann etwas gelblich gefärbte Krystalle ab, welche, aus Wasser umkrystallisirt, lange Nadeln vom Schmp. 128–129° ergaben, die in allen Punkten sich mit dem Diacetyldaphnetin als identisch erwiesen.

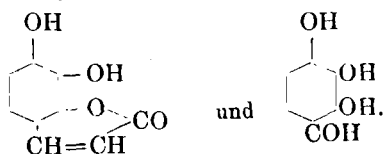
0.1456 g Subst.: 0.318 g CO₂, 0.0502 g H₂O.

C₁₃H₁₀O₆. Ber. C 59.54, H 3.82.

Gef. » 59.57, » 3.83.

Erwärmt man das Acetylderivat einige Zeit mit 50-procentiger Schwefelsäure, so wird dasselbe verseift und man erhält das freie Daphnetin, welches aus Wasser umkrystallisirt wurde und sowohl den Schmelzpunkt des natürlichen Daphnetins (256°), wie auch alle Reactionen desselben zeigte. In Uebereinstimmung mit den von v. Pechmann erhaltenen Resultaten (vergl. diese Berichte 17, 929),

kommt damit dem Daphnetin und in Folge dessen dem Pyrogallolaldehyd die folgende Constitutionsformel zu:



Synthese des Aesculetins.

Im Verfolg der eben erwähnten Synthese des Daphnetins versuchte v. Pechmann, das dem Daphnetin isomere Aesculetin aus Phloroglucin und Aepfelsäure synthetisch zu erhalten, was ihm jedoch nicht gelang. Dieses negative Resultat fand seine Erklärung, als kurze Zeit nachher Will nachwies, dass das Aesculetin sich nicht vom Phloroglucin, sondern vom Oxyhydrochinon ableitet. Im Besitz eines Oxyhydrochinonaldehydes erschien es uns nun von Interesse, zu versuchen, ob nicht etwa dieser bei der Perkin'schen Synthese zu dem bislang noch nicht synthetisch erhaltenen Aesculetin führen würde. Der Versuch erfüllte unsere Hoffnungen, und es gelang uns, auf dem angedeuteten Wege, über das Acetylderivat zum Aesculetin zu gelangen.

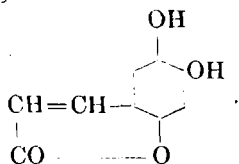
2 g Oxyhydrochinonaldehyd, 3 g wasserfreies Natriumacetat und 10 g Essigsäureanhydrid wurden 4—5 Stunden in einer Bombe auf 170—180° erhitzt. Nachdem das Anhydrid durch längeres Schütteln mit kaltem Wasser zerlegt war, wurde von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirt und dieser aus heissem Wasser umkrystallisirt. Beim Abkühlen erhielten wir derbe, farblose Nadeln, welche den Schmelzpunkt des Diacetyläsculetins (133—134°) zeigten.

0.1148 g Subst.: 0.251 g CO₂, 0.0393 g H₂O.

C₁₃H₁₀O₆. Ber. C 59.54, H 3.82.

Gef. » 59.63, » 3.8.

Bei der Verseifung, welche sehr leicht verläuft, erhielten wir das freie Aesculetin, welches mit dem natürlichen durch seine so charakteristischen Reactionen (Fluorescenz, Rochleder'sche Reaction etc.) identificirt wurde. Auf Grund der für den Oxyhydrochinonaldehyd der Analogie nach aufgestellten Formel muss dem Aesculetin die folgende Constitution zugeschrieben werden:



Heidelberg, Universitätslaboratorium.