

# 520. Riko Majima und Ikuya Nakamura: Eine neue Synthese von höheren Phenolen.

(Eingegangen am 12. Dezember 1913.)

Im Zusammenhang mit der Untersuchung des Urushiols<sup>1)</sup>, das wir als ein höheres Phenol erkannten, schien uns die Synthese von Phenolen von der Konstitution eines 3.4-Dimethoxy-1-tetradecyl-benzols (I) und 3.4-Dimethoxy-1-pentadecyl-benzols (II) besonders interessant,



da nach unseren bisherigen Untersuchungen der Hydrourushiol-dimethyläther entweder die Konstitution (I) oder noch wahrscheinlicher die Konstitution (II) besitzen dürften.

Um die erstere Substanz synthetisch darzustellen, kondensierten wir zuerst Myristinsäurechlorid und Veratrol mit Hilfe von Aluminiumchlorid. In derselben Weise hat vor langer Zeit Krafft<sup>2)</sup> aus Palmitinsäurechlorid und Anisol Anisyl-pentadecylketon mit vorzüglicher Ausbeute dargestellt. Aber in unserem Falle stieg trotz verschiedener Veränderungen die Ausbeute nicht über 25%. Daß das Myristinsäure-Radikal,  $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\cdot\text{CO}\cdot$ , in *para*-Stellung zu einer Methoxyl-Gruppe eingetreten ist, kann man leicht durch die Bildung von Veratrumsäure bei der Oxydation erkennen.

Zur Reduktion solcher fettaromatischen Ketone gab es bisher kein gutes Verfahren. Zuerst versuchten wir nach Klages<sup>3)</sup>, dieses Keton mit Natrium und Alkohol zu reduzieren, um später durch die verschiedenen Zwischenstufen bis zum Tetradecenyl-veratrol zu gelangen, welch letzteres sich leicht zu Tetradecyl-veratrol reduzieren lassen wird. Aber in diesem Falle ging die Reduktion des Ketons mit diesem Reagens schon nicht so glatt wie bei den niederen Homologen. Es gibt noch ein andres Verfahren von Darzens<sup>4)</sup>, bei dem nach Sabatier-Senderensscher Methode die fettaromatischen Ketone direkt zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen reduziert werden. Aber ob diese Methode für unsere schwer flüchtige Substanz mit phenolischen Eigenschaften ohne weiteres anwendbar sei, schien uns etwas bedenklich, und wir verzichteten darauf, sie zu versuchen.

Wir haben nun die folgenden Verfahren, die häufig in andren Fällen<sup>5)</sup> benutzt worden sind, hier angewandt und konnten in sehr

<sup>1)</sup> Vergl. die voranstehende Abhandlung.

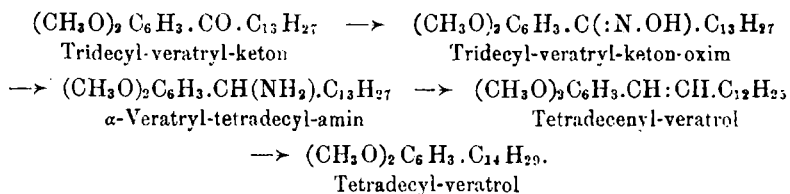
<sup>2)</sup> B. 21, 2269 [1888].

<sup>3)</sup> B. 31, 999 [1899].

<sup>4)</sup> C. r. 139, 868 [1904].

<sup>5)</sup> Harries, Majima; B. 41, 2531 [1908].

glatter Weise über interessante Zwischenprodukte zum Ziel gelangen. Wir oximierten nämlich das Tridecyl-veratryl-keton, und reduzierten das Oxim mit Aluminiumamalgam zum Amin, dessen Phosphorsäuresalz sich dann durch Trockendestillation in Tetradecenyl-veratrol überführen ließ. Die letztere Verbindung wurde durch katalytische Reduktion mit Wasserstoff und Platin in Tetradecyl-veratrol verwandelt.



Inzwischen hat Clemmensen<sup>1)</sup> eine vorzügliche Methode zur Reduktion von Ketonen und Aldehyden bis zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen in diesen »Berichten« veröffentlicht, die vor kurzem auch schon von T. B. Johnson zur Darstellung von Phenolen<sup>2)</sup> angewandt worden ist. Wir haben diese Methode für unser Keton probiert und konnten mit guter Ausbeute schnell unseren Zweck erreichen. Das nach diesen beiden Prozessen dargestellte Tetradecyl-veratrol erwies sich mit dem auf andrem Wege gewonnenen als identisch.

Um Pentadecyl-veratrol darzustellen, wandelten wir Myristinsäure in Pentadecansäure um, die dann mit Veratrol wie zuvor zu Tetradecyl-veratryl-keton kondensiert wurde. Wegen Materialmangels reduzierten wir die letztere Substanz direkt zu Pentadecyl-veratrol. Wir haben auch in ähnlicher Weise Hexadecyl-veratrol dargestellt. Leider stimmte keine von diesen drei Substanzen mit unserem Hydrourushiol-dimethyläther überein. Allerdings zeigten sie in mancher Hinsicht ein mit dem letzteren ziemlich ähnliches Verhalten. Um den Grund dieser Nichtübereinstimmung zu erkennen, bedarf es natürlich einerseits eines noch eingehenderen Studiums des Hydrourushioles resp. Urushioles und andererseits der Untersuchung der synthetisch dargestellten höheren Phenole.

#### Experimenteller Teil.

Tridecyl-veratryl-keton,  $(\text{CH}_3\text{O})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{27}$ .

Das Gemisch von 10.7 g Myristinsäure-chlorid und 17 g Veratrol wurde mit 11 g fein zerriebenem Aluminiumchlorid in kleinen Portionen versetzt. Nach eintägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur

<sup>1)</sup> B. 46, 1839 [1913].

<sup>2)</sup> Am. Soc. 35. 1017 [1913].

erwärmten wir das Gemisch so langsam, daß am Ende des dritten Tages die Temperatur erst bis 70° gestiegen war, und bei dieser Temperatur wurde es noch zwei Tage gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde mit verdünnter Salzsäure gekocht und mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen und Abdampfen der ätherischen Lösung wurde der Rückstand unter ca. 20 mm Vakuum erhitzt, bis ein Gemisch von Veratrol und Guajakol (7.7 g) überging. Bei erneuter Destillation unter 0.3—0.5 mm Druck bekamen wir zwischen 200—220° ca. 8.2 g bald krystallinisch erstarrendes Destillat, das bei der Umkrystallisation aus Alkohol ca. 3.5 g Tridecyl-veratryl-*keton* lieferte. In der Mutterlauge fanden sich Myristinsäure und ein wenig Tridecyl-guajacoyl-*keton*. Beim Umkrystallisieren scheidet sich das Tridecyl-veratryl-*keton* in langen, feinen, sehr voluminösen Nadeln aus. Schmp. 74—75°. Dieses *Keton* ist leicht löslich in mehreren organischen Lösungsmitteln; in Alkohol und Petroläther ist es warm sehr leicht und kalt sehr schwer löslich.

0.1366 g Sbst.: 0.3827 g CO<sub>2</sub>, 0.1179 g H<sub>2</sub>O. — 0.1370 g Sbst.: 0.3791 g CO<sub>2</sub>, 0.1240 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 75.87, H 10.37.

Gef. » 75.30, 75.48, » 9.52, 10.13.

Durch langes Erwärmen mit 3 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1.12 auf dem Wasserbade konnten wir aus 1.5 g dieses Ketons nach der geeigneten Reinigung ca. 0.2 g reine Veratrumsäure vom Schmp. 179° erhalten, die durch Mischprobe weiter identifiziert worden ist. Also besitzt dieses *Keton* die Konstitution des 3.4-Dimethoxybenzoyl-tridecans.

Tridecyl-veratryl-*keton-oxim*, (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub><sup>3,4</sup>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.C(:N.OH).C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>.

5 g Tridecyl-veratryl-*keton* wurden in 25 ccm Alkohol gelöst und unter Zusatz von 1 g Hydroxylamin-hydrochlorid (1 Mol.) und 1.4 g Kaliumacetat (1 Mol.) auf dem Wasserbade 4 Stunden erwärmt. Die noch warm vom Kaliumchlorid abfiltrierte Lösung gab über Nacht kleine Prismen, die sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol in schöne, derbe Nadeln verwandelten. Schmp. 54—55°. Ausbeute 4.2 g. 0.2850 g Sbst.: 10.1 ccm N (18°, 732.5 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>37</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. N 3.85. Gef. N 4.0.

α-Veratryl-tetradecyl-*amin*, (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub><sup>3,4</sup>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CH(NH<sub>2</sub>).C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>.

3.5 g Tridecyl-veratryl-*keton-oxim* in 30 ccm absolutem Äther wurde über 25 g Aluminiumamalgam gegossen und von Zeit zu Zeit mit einigen Tropfen Wasser versetzt. Nachdem die Wasserstoff-Entwicklung aufgehört hatte, filtrierten wir die ätherische Lösung vom Aluminium-Schlamm ab, und kochten den letzteren öfters mit Äther

aus. Nach Zusatz von konzentrierter Salzsäure und Schütteln schied sich aus der vereinigten ätherischen Lösung das salzsaure Salz als weiße Gallerte ab, die 2.9 g wog. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet das Salz schöne prismatische Krystalle vom Schmp. 199°.

0.1143 g Sbst.: 3.5 ccm N (12°, 753 mm). — 0.2257 g Sbst.: 0.0841 g AgCl.

$C_{22}H_{39}O_2N, HCl$ . Ber. N 3.5, Cl 8.83.

Gef. » 3.6, » 9.23.

Die freie Base färbt Phenol-phthalein nicht, aber reagiert basisch gegen Methylorange und Lackmus. Das phosphorsaure Salz ist leicht löslich in Alkohol.

Tetradecenyl-veratrol,  $(CH_3O)_2^{3,4}C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot C_{12}H_{25}$ .

2.1 g  $\alpha$ -Veratryl-tetradecyl-amin-Phosphat wurde unter ca. 0.8 mm Vakuum trocken destilliert, das sofort erstarrende Destillat in Äther gelöst und mittels konzentrierter Salzsäure vom unverändert übergehenden Amin, das sich als unlösliches Salz abschied, befreit. Das ätherische Filtrat gab nach dem Waschen, Trocknen und Abdampfen 1.3 g feste Substanz. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet sie flache Platten, Schmp. 38—40°. Sie absorbiert reichlich Brom.

0.1151 g Sbst.: 0.3352 g  $CO_2$ , 0.1092 g  $H_2O$ .

$C_{27}H_{36}O_2$ . Ber. C 79.40, H 10.61.

Gef. » 79.43, » 10.92.

Tetradecyl-veratrol,  $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot C_{14}H_{29}$ .

Tetradecenyl-veratrol läßt sich in ätherischer Lösung leicht mit Platin und Wasserstoff reduzieren: aus 0.6 g Tetradecenyl-veratrol erhielten wir quantitativ die gesättigte Verbindung. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt Tetradecyl-veratrol bei 49—50°. Es bildet lange, flache Krystalle.

Dieselbe Substanz kann man auch nach Clemmensen direkt aus Tridecyl-veratryl-eton durch Reduktion mit Zinkamalgam erhalten. 2.5 g Substanz wurden mit 35 g Zinkamalgam und Salzsäure (1 Vol. konzentrierte Säure + 2 Vol. Wasser) 12 Stunden auf dem Sandbade gekocht. Unter 0.5 mm Vakuum destilliert, ging der größte Teil des Reduktionsprodukts bei 185—190° über; das Destillat zeigte beim Umkrystallisieren aus Alkohol dieselbe Krystallform und denselben Schmelzpunkt, wie das über das Oxim dargestellte Produkt. Die beiden Produkte erwiesen sich als ganz identisch.

0.1496 g Sbst.<sup>1)</sup>: 0.4326 g  $CO_2$ , 0.1527 g  $H_2O$ . — 0.1234 g Sbst.<sup>2)</sup>: 0.3568 g  $CO_2$ , 0.1231 g  $H_2O$ .

<sup>1)</sup> Die über das Oxim dargestellte Substanz.

<sup>2)</sup> Die Clemmensenschen Reduktionsprodukte.

$C_{23}H_{39}O_2$ . Ber. C 78.95, H 11.46.  
Gef. » 78.87, 78.76, » 11.42, 11.24.

Tetradecyl-veratryl-ke-ton,  $(CH_3O)_2^{3,4}C_6H_3.CO.C_{14}H_{29}$ .

7.9 g Pentadecansäure-chlorid wurden mit 14 g Veratrol und 8 g Aluminiumchlorid genau wie bei der Darstellung von Tridecyl-veratryl-ke-ton behandelt. Das gebildete Tetradecyl-veratryl-ke-ton wog 2.4 g und siedet bei ca.  $220^\circ$  unter 0.3 mm Druck und schmilzt bei  $64-65^\circ$ .

0.1412 g Sbst.: 0.3950 g  $CO_2$ , 0.1321 g  $H_2O$ .  
 $C_{23}H_{38}O_3$ . Ber. C 76.18, H 10.57.  
Gef. » 76.19, » 10.47.

Dieses sieht seinem niederen Homologen zum Verwechseln ähnlich, und obwohl wir es nicht direkt durch Oxydation nachgewiesen haben, kann man mit großer Wahrscheinlichkeit die Stellung des eingetretenen Säureradikals als dieselbe wie im Fall des Tridecyl-veratryl-ke-tons annehmen.

Pentadecyl-veratrol,  $(CH_3O)_2^{3,4}C_6H_3.C_{15}H_{31}$ .

Wegen Materialmangels reduzierten wir 1.2 g dieses Ketons direkt nach Clemmensen. Das Reduktionsprodukt siedet unter 0.5—0.8 mm Druck bei  $185-195^\circ$  und schmilzt bei  $50-51^\circ$ , und sieht dem Tetradecyl-veratrol sehr ähnlich.

0.1479 g Sbst.: 0.4276 g  $CO_2$ , 0.1504 g  $H_2O$ .  
 $C_{23}H_{40}O_2$ . Ber. C 79.24, H 11.57.  
Gef. » 78.96, » 11.42.

Weder diese Substanz, noch ihr niederes oder höheres<sup>1)</sup> Homologes erwies sich mit Hydrourusbiol-dimethyläther identisch. Unser Hydrourusbiol-dimethyläther<sup>2)</sup> krystallisiert in schönen Prismen und schmilzt bei  $36-36.5^\circ$ . Trotzdem scheinen sich diese Körper ziemlich nahe zu stehen, worüber eine genauere, vergleichende Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Pentadecyl-veratryl-ke-ton,  $(CH_3O)_2^{3,4}C_6H_3.CO.C_{15}H_{31}$ .

16.2 g Palmitinsäure-chlorid wurden mit 30 g Veratrol und 16 g Aluminiumchlorid wie bei den andren Homologen behandelt. Das gebildete Keton wog 5.3 g, siedet unter 0.5 mm Druck gegen  $230^\circ$  und schmilzt bei  $79-80^\circ$ .

0.1463 g Sbst.: 0.4108 g  $CO_2$ , 0.1381 g  $H_2O$ .  
 $C_{24}H_{40}O_3$ . Ber. C 76.53, H 10.72.  
Gef. » 76.58, » 10.56.

<sup>1)</sup> Siehe unten.

<sup>2)</sup> B. 45, 2729 [1912].

Hexadecyl-veratrol (Cetyl-veratrol),  $(\text{CH}_3\text{O})_2^{3,4}\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{33}$ .

Direkt nach Clemmensen's Methode reduziert, läßt sich das Keton leicht in Cetyl-veratrol überführen, das zwischen 190—200° unter ca. 0.5 mm Druck siedet und bei 56—57° schmilzt.

0.1563 g Sbst.: 0.4551 g  $\text{CO}_2$ , 0.1620 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_2$ . Ber. C 79.49, H 10.68.

Gef. » 79.11, » 11.55.

Es fällt die Unregelmäßigkeit des Schmelzpunktes der Ketone auf, indem das eine ungerade Seitenkette besitzende Keton bei niedrigerer Temperatur als die beiden direkten Nachbarn schmilzt. Ob hier auch eine ähnliche Erscheinung wie bei den normalen Fettsäuren vorliegt, kann man natürlich nur durch weitere Untersuchung erkennen.

Die Darstellung von Pentadecansäure,  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{O}_2$ .

Um die für unser Experiment erforderliche Pentadecansäure zu erhalten, reduzierten wir Myristinsäure-methylester nach Bouveault<sup>1)</sup> direkt zu Tetradecylalkohol, der dann nach dem wohlbekannten, aber hier noch nicht probierten Verfahren über das Nitril in die nächst höhere Fettsäure umgewandelt wurde. Dieser Weg scheint für die Darstellung von Pentadecansäure ebenso gut geeignet wie der Prozeß von le Sueur<sup>2)</sup>, der von der Palmitinsäure aus durch Abbau zum Ziel führt.

Tetradecylalkohol,  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{OH}$ . Nach Bouveault reduziert, lieferten 80 g Myristinsäure-methylester 32 g Alkohol.

Tetradecyl-jodid,  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{J}$ . 25 g Tetradecylalkohol wurden mit 1.2 g rotem Phosphor gemischt, allmählich mit 16 g Jod versetzt und dann im Ölbade 1 Stunde auf 170° gehalten. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, mit Thiosulfat entfärbt, mit Natriumsulfat getrocknet und unter 17.5 mm Druck destilliert, wobei das leicht gelblich gefärbte Jodid bei 192—195° überging. Ausbeute 31 g.

0.4390 g Sbst.: 0.3501 g AgJ.

$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{J}$ . Ber. J 39.04. Gef. J 38.38.

Tetradecyl-cyanid,  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{CN}$ . 31 g Jodid wurden mit 21 g Kaliumcyanid und 50 ccm absolutem Alkohol im eingeschmolzenen Rohr 10 Stunden bei 100—125° unter Schütteln erhitzt. Dann wurde der Kolbeninhalt vom Jodkalium abfiltriert und das nach dem Abdampfen des Alkohols zurückgebliebene Öl in Äther gelöst, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand bei 14.6 mm destilliert, wo-

<sup>1)</sup> C. r. 136, 1677 [1903].

<sup>2)</sup> Soc. 87, 1898 [1905].

bei das Nitril zwischen 180—190° übergang. Ausbeute 18 g. Der beim Fraktionieren zwischen 181—185° unter 23 mm Druck herausdestillierte Teil wurde einmal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Er schmilzt bei 23° und hat das spez. Gew.  $\frac{30^\circ}{40^\circ} = 0.8187$ .

0.3283 g Sbst.: 17.2 ccm N (16°, 750 mm).

$C_{14}H_{29}.CN$ . Ber. N 6.28. Gef. N 6.20.

Pentadecansäure,  $C_{15}H_{31}O_2$ . Mit dem fünffachen Gewicht von konzentrierter Salzsäure im eingeschmolzenen Rohr 3 Stunden bei 150° unter Schütteln erhitzt, läßt sich das Tetradecyl-cyanid glatt zu Pentadecansäure verseifen. Schmp. 52°.

Sendai (Japan), Chem. Universitäts-Laboratorium.

## 521. Erich Tiede und Emil Domcke: Zur Frage des aktiven Stickstoffs.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Dezember 1913; vorgetragen in der Sitzung am 8. Dezember 1913 von Hrn. E. Tiede.)

Der englische Physiker Sir R. I. Strutt berichtet seit 1911 in einer Reihe umfangreicher Abhandlungen<sup>1)</sup> über eine chemisch aktive Modifikation des Stickstoffs, hervorgerufen durch elektrische Entladung. Er kommt in seinen Experimenten zu ebenso interessanten wie merkwürdigen Resultaten, und so sind seine Versuche von mehreren Seiten wiederholt und von einigen Forschern bestätigt, von anderen aber bestritten worden.

Der eine<sup>2)</sup> von uns hat bereits im Anfang dieses Jahres in diesen »Berichten« in einer vorläufigen Mitteilung darauf hingewiesen, daß er zu ähnlichen Resultaten wie F. Comte<sup>3)</sup> gekommen sei, welcher kurz vorher die Richtigkeit der Strutt'schen Experimente bestritten hatte. Bald darauf erschien eine Arbeit von A. Koenig und E. Elöd<sup>4)</sup>, die im Gegensatz hierzu durch ihre Versuche die Strutt'schen Behauptungen bestätigten. Es sind dann in jüngster Zeit weitere Arbeiten von Strutt erschienen, in denen er seinen Kritikern gegenüber in vollem Umfange auf seinem Standpunkte beharrt und über

<sup>1)</sup> Strutt, Proc. Roy. Soc. London A. 85, 219 [1911]; 86, 56, 262; 87, 179, 302 [1912]; 88, 539 [1913]; Strutt, Phys. Ztschr. 14, 215 [1913].

<sup>2)</sup> E. Tiede, B. 46, 340 [1913].

<sup>3)</sup> F. Comte, Phys. Ztschr. 14, 74 [1913].

<sup>4)</sup> Koenig und Elöd, Phys. Ztschr. 14, 165 [1913].