

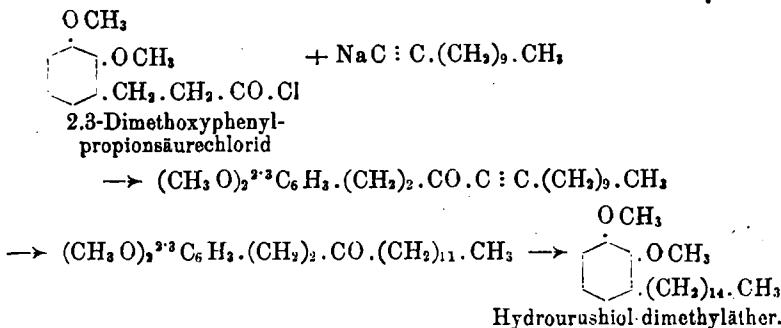
durch die weitere Behandlung mit Salpetersäure in ein Dinitroderivat überzuführen, trotz der Beschreibung von Thoms¹⁾, der die Darstellung eines Di- und sogar Trinitroderivates aus diesem Dihydromethyleugenol und dem chemisch sehr nahe verwandten Dihydrosafrol angab.

198. Rikō Majima und Joshihide Tahara: Über den Hauptbestandteil des Japanlacks.

VI. Mitteilung: Über die Synthese des Hydro-urushiol.

(Eingegangen am 21. August 1915.)

Daß dem Hydrourushiol-dimethyläther die Konstitution eines 1-n-Pentadecyl-2,3-dimethoxy-benzols zukommt, scheint aus verschiedenen schon mitgeteilten Gründen²⁾ ziemlich sicher nachgewiesen. Aber zur endgültigen Feststellung wollten wir noch die Synthese dieser Substanz ausführen, die auch zuletzt in folgender Weise erledigt wurde. 2,3-Dimethoxyphenyl-propionsäurechlorid (*o*-Dimethyl-hydrokaffeesäurechlorid) reagiert leicht mit Dodekinnatrium unter Abscheidung von Chlornatrium. Da aber das ungesättigte Keton, welches das direkte Kondensationsprodukt bildet, weder krystallisiert, noch sich unzersetzt destillieren läßt, reduzierten wir das Produkt mit Platin-schwarz und Wasserstoff. Das so gebildete gesättigte Keton krystallisiert leicht. Reduziert mit amalgamiertem Zink und Salzsäure, läßt sich das gesättigte Keton in das 1-n-Pentadecyl-2,3-dimethoxy-benzol verwandeln, das bei 36—37° schmilzt und, mit Hydrourushiol-dimethyläther vermischt, keine Schmelzpunktterniedrigung zeigte. Die synthetische Substanz liefert ein Mononitro- und ein Dinitroderivat, die sich auch als identisch mit den entsprechenden Derivaten aus dem Hydrourushiol-dimethyläther erwiesen. Die Synthese verläuft wie folgt:



¹⁾ B. 36, 862 [1903]; Ar. 242, 90 [1904].

²⁾ s. voranstehende Mitteilungen.

Die Kondensation von Metallacetylenverbindungen mit Säurechloriden ist selten in der Literatur zu finden. Nef kondensierte das Phenylacetylen mit Acetylchlorid resp. Chlorkohlsäureäther¹⁾, und Moureu und Delange ließen das Heptin auf Acetylchlorid resp. Benzoylchlorid reagieren²⁾. Daher probierten wir, um diese Reaktion auf die noch höhere und verwickeltere Verbindung anzuwenden, vorher die Kondensation von 2.3-Dimethoxyphenyl-propionsäurechlorid und Hexadekin-(1) statt des noch viel schwerer zugänglichen Dodekins-(1). Erst nach dem Erfolg dieser Reaktion wurde sie mit der letzteren Substanz ausgeführt.

Bevor wir zu einer solchen etwas seltenen Reaktion unsere Zuflucht nahmen, versuchten wir natürlich noch andere gewöhnlichere Reaktionen, die sich jeder leicht ausdenken kann. Einige vergebens gemachte Experimente gestatten wir uns hier kurz zu erwähnen. Wie der eine von uns zusammen mit Dr. Nakamura gezeigt hat, lieferte weder die Kondensation von Fettsäurechlorid mit Veratrol in der Gegenwart von Aluminiumchlorid³⁾ noch die von Fettsäure mit Brenzcatechin mittels Zinnchlorids⁴⁾ Verbindungen, die in die Reihe des Hydrourushiols gehören, sondern nur solche vom Isohydrourushiol. Die Kondensation von höheren Alkoholen mit Brenzcatechin mittels Zinkchlorids wurde auch versucht⁵⁾, aber sie endete ebenfalls mit einem Mißerfolg in der eben erwähnten Art.

Nun wurde die Kondensation von *o*-Vanillinmethyläther mit Methylundecylketon untersucht. Wie schon gezeigt, geht diese Reaktion beim gewöhnlichen Methylvanillin leicht⁶⁾. Aber im Falle von *o*-Vanillinmethyläther gelang diese Kondensation zwischen je einem Molekül der Komponenten nicht, während 1 Mol. des Aldehyds mit 2 Mol. des Ketons sich leicht zu schönen langen Nadeln kondensierte, die bei 98.5—99° schmolzen. Die Natur dieses Produkts ist noch nicht aufgeklärt. Unser etwas modifizierter Versuch, 2.3-Dimethoxyacetophenon, $(\text{CH}_3\text{O})_2^{23}\text{C}_6\text{H}_3\text{CO.CH}_3$, mit *n*-Tridecansäurealdehyd, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{CHO}$, zu kondensieren, schlug ebenfalls fehl. Nun wollten wir 2.3-Dimethoxyphenyl-acetaldehyd, $(\text{CH}_3\text{O})_2^{23}\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, mit Methylundecylketon, $\text{CH}_3\text{CO.C}_{11}\text{H}_{23}$, kondensieren, aber wegen der schlechten Ausbeute des erstgenannten Aldehyds konnten wir dies nicht probieren. Dann versuchten wir nach dem Mißlingen der Kondensation von 2.3-Dimethoxy-benzoylchlorid, $(\text{CH}_3\text{O})_2^{23}\text{C}_6\text{H}_3\text{COCl}$, mit Homologen des Acetylennatriums die oben angegebene Methode, die

¹⁾ A. 308, 278 [1899]. ²⁾ C. r. 131, 710 [1900]. ³⁾ B. 46, 4089 [1913].

⁴⁾ Zweite Abhandlung, S. 1597.

⁵⁾ D. R.-P. 78882; B. 28, R. 312 [1895].

⁶⁾ Majima, Nakamura, unsere zweite Abhandlung, S. 1597.

uns endlich zum Ziel führte. Natürlich könnten noch andere leichter ausführbare Verfahren ausfindig gemacht werden, aber wir begnügten uns mit der Erreichung unseres theoretischen Zweckes und gaben weitere dahin gehende Versuche auf.

Experimenteller Teil.

2.3-Dimethoxyphenyl-äthyl-dodecylketon,
 $(\text{CH}_3\text{O})_2^{\text{2-}} \text{C}_6\text{H}_3\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{CO}\cdot(\text{CH}_2)_{11}\cdot\text{CH}_3$.

Das für diese Synthese nötige Dodekin-(1) wurde nach Krafft aus Dodecanol-(1) dargestellt¹⁾. Das aus dem Laurinsäuremethylester durch Reduktion erhaltene Dodecanol-(1) wurde in den Palmitinsäureester verwandelt und der letztere trocken destilliert. Das aus dem so erhaltenen Dodekin-(1) hergestellte 1.2-Dibrom-dodecan wurde durch Erwärmen mit alkoholischem Kali in Dodekin-(1) übergeführt, das dann als Silberverbindung gereinigt wurde. Aus 40 g Dodecanol kann man leicht 7.8 g reines Dodekin erhalten.

Anderseits stellten wir 2.3-Dimethoxyphenyl-propionsäure dar durch die Kondensation des o-Vanillinmethyläthers mit Essigester mittels Natriums und darauffolgende Reduktion des gebildeten 2.3-Dimethoxy-zimtsäureesters²⁾. 2.3-Dimethoxyphenyl-propionsäure lässt sich durch Thionylchlorid leicht ins Säurechlorid überführen³⁾.

Die Kondensation von diesen beiden Substanzen ist folgendermaßen ausgeführt worden: 0.38 g (0.9 Atom) Natrium wurde in kleinem Reagensglas mit heißem Toluol stark geschüttelt und in fein verteilten Zustand versetzt. Der das feine Natrium enthaltende untere Teil des Reagenglasses wurde abgeschnitten und in ein 2 ccm absoluten Äther enthaltendes, langes Glasrohr hineingeworfen, nach dem Absetzen des Natriums wurde das Gefäßchen herausgenommen. Nun kühlten wir den unteren Teil des Glasrohres mit Schnee und Salz ab, fügten 3 g Dodekin-(1) zu und schmolzen unter starker Evakuierung das Rohr ein. Bei gewöhnlicher Temperatur reagierte das Natrium schon auf Dodekin-(1), und nach einstündigem Erhitzen auf 60° veränderte sich alles in eine weiße krystallitische Masse. Nach dem Abkühlen mit Eis öffneten wir das Rohr unter Stickstoffatmosphäre und versetzten seinen Inhalt mit in wenig absolutem Äther gelösten 3.8 g 2.3-Dimethoxyphenyl-propionsäurechlorid. Das wieder eingeschmolzene Rohr wurde unter häufigem Schütteln 2 Stunden lang

¹⁾ B. 16, 3020 [1883]; 17, 1372 [1884]; 25, 2250 [1892]; 29, 2236 [1896]; 33, 3586 [1900].

²⁾ Perkin, Soc. 105, 2387 [1914].

³⁾ Heinrich v. Kranichfeldt, B. 46, 4023 [1913].

auf 60° erwärmt. Dann wurde das Rohr geöffnet, mit Äther und Wasser versetzt, die ätherische Lösung mit verdünntem Alkali geschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des größten Teils des Äthers wurde der Rückstand mit Wasserstoff und Platinschwarz katalytisch reduziert. Die Absorption des Wasserstoffs erfolgte zuerst schnell, aber da sie nach einigen Stunden nur sehr langsam fortschritt, wurde zweimal neues Platin zugefügt, und so konnten im Laufe von 2 Tagen ca. 390 ccm Wasserstoff absorbiert werden. Beim Abdampfen der vom Platin abfiltrierten ätherischen Lösung schieden sich sofort aus dem Rückstand Krystalle ab, die nach dem Trocknen auf der Tonplatte ca. 1.1 g wogen. Nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol bekamen wir 0.9 g weiße, flache Nadeln vom Schmp. 47—49°. Der Versuch, das bei der Kondensation direkt entstehende ungesättigte Keton zu isolieren, gelang nicht, da das Keton nicht krystallisierte und auch nicht unzersetzt destillierte. Man muß bei der Reinigung des Dodekins und bei der Darstellung von 2,3-Dimethoxyphenyl-propionsäurechlorid und auch bei der Kondensation dieser Substanzen das Hineinkommen von auf die Katalyse schädlich wirkenden fremden Substanzen (z. B. Gummistaub) sorgfältigst vermeiden, sonst geht die katalytische Reduktion nicht, und die ganzen Experimente mißlingen.

Die Analyse des gesättigten Ketons folgt hier.

0.1144 g Sbst.: 0.3178 g CO₂, 0.1082 g H₂O.

C₂₃H₃₈O₃. Ber. C 76.15, H 10.59.

Gef. • 75.77, • 10.60.

1-n-Pentadecyl-2,3-dimethoxy-benzol (Hydrourushiol-dimethyläther),
 $(\text{CH}_3\text{O})_{2,3}\text{C}_6\text{H}_3\cdot(\text{CH}_3)_{14}\cdot\text{CH}_3$.

0.7 g des 2,3-Dimethoxyphenyläthyl-dodecylketons wurden nach Clemmensen'scher Methode mit 14 g amalgamiertem Zink und Salzsäure (1 Tl. konzentrierte Salzsäure + 2 Tle. Wasser) auf dem Sandbade unter Rückfluß 10 Stunden gekocht. Nach dem Abkühlen wurde der Kolbeninhalt ausgeäthert, mit Wasser gut gewaschen und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Abdampfen des Äthers erstarrte der Rückstand, der aus Methylalkohol in schönen dünnen Prismen auskrystallisierte und schmolz bei 36—37°. Beim Mischen mit Hydrourushiol-dimethyläther zeigte diese Substanz keine Schmelzpunkterniedrigung. Die Analyse stimmte mit der oben angegebenen Zusammensetzung überein.

0.1125 g Sbst.: 0.3254 g CO₂, 0.1137 g H₂O.

C₂₃H₄₀O₂. Ber. C 79.21, H 11.58.

Gef. • 78.89, • 11.33.

In gleicher Weise wie der Hydrourusbioldimethyläther nitriert, lieferte diese synthetische Substanz ein Mononitro- und ein Dinitro-derivat, die bei 72° resp. 83° schmolzen und sich als identisch mit den entsprechenden Nitroderivaten des Hydrourushiol-dimethyläthers erwiesen.

Wir beschreiben nachstehend einige neue Verbindungen, die bei verschiedenen Versuchen für diese Synthese gewonnen worden sind.

2.3-Dimethoxyphenyläthyl-hexadecyl-keton,
 $(\text{CH}_3\text{O})^2\text{C}_6\text{H}_3\cdot(\text{CH}_2)_7\cdot\text{CO}\cdot(\text{CH}_2)_{15}\cdot\text{CH}_3$.

Da die Einwirkung von Natrium auf Hexadekin viel langsamer als auf Dodekin sich vollzieht, wurden beide 2 Stunden lang auf 100° erwärmt. Alle anderen Reaktionen verliefen ganz wie bei Dodekin, und es bildete sich das in der Überschrift angegebene gesättigte Keton. Schmp. 57°.

0.1099 g Sbst.: 0.3113 g CO₂, 0.1092 g H₂O.

C₂₇H₄₆O₂. Ber. C 77.41, H 11.10.

Gef. • 77.23, • 11.14.

2-Acetoxy-3-methoxy-phenylacetaldehyd,
 $(\text{CH}_3\text{O})^2(\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2)^2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$.

Das nach der Claisenschen Methode dargestellte *o*-Eugenol (10 g) wurde zur Acetylierung mit Essigsäureanhydrid (6 g) im Kältemisch mit etwas Schwefelsäure (0.2 g konzentrierte Säure + 1 g Essigsäureanhydrid) behandelt. In geeigneter Weise isoliert, bildet das *o*-Acetyleugenol ein farbloses Öl, das bei 146—148° unter 15 mm Druck siedet.

o-Acetyleugenol wurde dann in Chloroform gelöst und bei 0° mit Ozon (5 %) ozonisiert und sofort mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Natriumbicarbonatlösung geschüttelt. Die in Äther gelöste aldehydische Substanz wog ca. 8 g, aber wir konnten daraus nur ca. 1 g Semicarbazone darstellen, das aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bei 179.5° schmolz.

0.1242 g Sbst.: 18.22 ccm N (26.9°, 752.5 mm).

C₁₉H₁₅O₄N₂. Ber. N 15.85. Gef. N 16.02.

Wegen der geringen Ausbeute konnten wir die beabsichtigte Kondensation mit dieser Substanz nicht ausführen. Aus der Natrium-

bicarbonatlösung kann man leicht 2-Acetoxy-3-methoxy-phenyl-essigsäure, die bei 146° schmilzt, gewinnen.

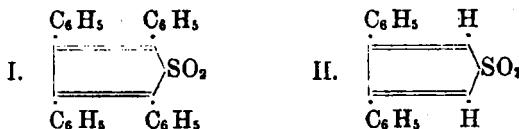
0.1048 g Sbst.: 0.2244 g CO₂, 0.0512 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₅. Ber. C 58.91, H 5.41.
Gef. > 58.39, > 5.48.

199. O. Hinsberg: Über Sulfone der Thiophenreihe.

(Eingegangen am 4. Oktober 1915.)

Erwärmst man das Tetraphenyl-thiophen (Thionessal) in Eisessiglösung mit Hydroperoxyd, so entsteht als Reaktionsprodukt eine gelbgelb gefärbte Verbindung vom Schmp. 265°, welche ohne Zweifel als das Sulfon des Thionessals (I) anzusprechen ist.



Ganz analog verhält sich das 3,4-Diphenyl-thiophen, welches leicht aus seiner Dicarbonsäure¹⁾ durch Erhitzen erhalten werden kann. Auch hier wird beim Behandeln mit Hydroperoxyd und Essigsäure ein schwachgelb gefärbtes Dioxyd (II) von Sulfoncharakter erhalten.

Dies Ergebnis ist nicht ohne theoretisches Interesse, denn es zeigt, daß der Schwefel der beiden Thiophene sich Sauerstoff gegenüber wie zweiseitiger Sulfidschwefel verhält, was bei der Indifferenz des Thiophens und seiner Derivate Jodalkylen gegenüber²⁾ durchaus nicht zu erwarten war. Wie weit dies Verhalten ein den Thiophenderivaten Gemeinsames ist, müssen weitere Erfahrungen zeigen.

Das Thiophen selbst ist übrigens bereits von Lanfry³⁾ auf sein Verhalten gegen H₂O₂ geprüft worden. Dabei erhielt Lanfry zwei Verbindungen von der Formel C₄H₄SO₂ und C₄H₄SO₄, von denen die erstere nach seiner Ansicht den Sauerstoff am Schwefelatom gebunden enthält. Sie wäre hiernach als das Sulfon des Thiophens aufzufassen. Sie verhält sich aber chemisch anders wie die beiden hier beschriebenen Dioxyde. Diese werden durch Reduktionsmittel, wie

¹⁾ Hinsberg, B. 48, 902 [1910].

²⁾ Ich habe mich noch besonders davon überzeugt, daß auch Diphenylthiophen nicht mit Jodmethyl reagiert.

³⁾ C. 1911, II 693.