

272. Adolf Sonn: Über Flechtenstoffe. II. Synthese der Rhizoninsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Königsberg i. Pr.]

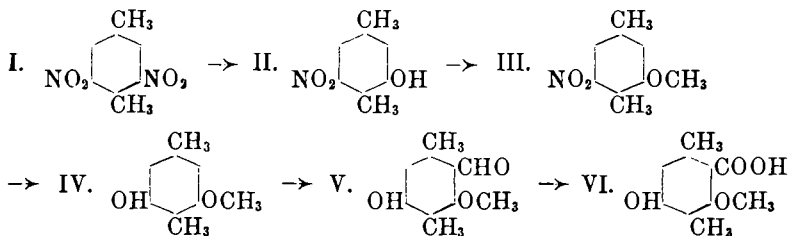
(Eingegangen am 9. Oktober 1916.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich gezeigt, daß man für die Darstellung des β -Orcins, das aus vielen Flechtenstoffen erhalten wurde, leicht größere Mengen von einheitlichem *m*-Dinitro-*p*-xylol (I.) aus *p*-Xylidin gewinnen kann. Das daraus nach v. Kostanecki²⁾ bereitete *m*-Nitro-*p*-xylenol (II.) wurde mit Dimethylsulfat methyliert, dann reduziert und die Aminogruppe durch Hydroxyl ersetzt. In diesen Monomethyläther des Betorcinols (IV.) ließ sich durch wasserfreie Blausäure und Chlorwasserstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid leicht eine Aldehydgruppe einführen.

Aus den zahlreichen Versuchen von Gattermann³⁾ hat sich ganz allgemein ergeben, daß, wenn die *para*-Stellung zur Hydroxylgruppe frei ist, diese ausschließlich durch die Aldehydgruppe eingenommen wird. Dem Aldehyd kommt daher wahrscheinlich die Formel V zu.

Dieser Aldehyd wurde acetyliert und mit Kaliumpermanganat oxydiert, der Essigsäure-Rest dann wieder abgespalten: die entstandene Säure erwies sich als identisch mit der Rhizoninsäure, die O. Hesse aus mehreren Flechtenstoffen isoliert hat. Zum unmittelbaren Vergleich der synthetischen Säure mit der natürlichen verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. O. Hesse eine Probe Barbatinsäure, aus der sich die Rhizoninsäure bequem darstellen läßt; ich sage Hrn. Hesse auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

Die Rhizoninsäure entspricht demnach der Struktur VI. Die Synthese verlief kurz im Sinne folgender Formeln:



m-Nitro-*m*'-methoxy-*p*-xylol (Formel III).

Schüttelt man eine Lösung von *m*-Nitro-*p*-xylenol (II.) in der berechneten Menge 2-*n*. Kalilauge mit etwas überschüssigem Dimethyl-

¹⁾ B. 49, 621 [1916]. ²⁾ B. 19, 2320 [1886].

³⁾ A. 357, 303 [1907].

sulfat, so scheidet sich unter ziemlich starker Erwärmung ein Öl aus, das in der Kälte zum größten Teil strahlig-krystallinisch erstarrt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch einmal mit etwas Alkali und Methylsulfat behandelt. Man nimmt dann am besten in Äther auf, entfernt das unangegriffene Phenol durch verdünnte Lauge und dunstet ein.

Aus der 5-fachen Menge Methylalkohol schießt der Nitroäther in zentimeterlangen, derben, vielfach verwachsenen Nadeln an. Sie schmelzen bei 62—62.5° zu einer klaren Flüssigkeit.

0.1710 g Subst.: 12.3 ccm N (27°, 746 mm, 33% KOH).

$C_9H_{11}O_2N$ (181.09). Ber. N 7.74. Gef. N 8.03.

Der Nitroäther löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser. Aus seiner Lösung in Alkohol oder Aceton fällt er auf Zusatz von Wasser in gelblichen, feinen Nadeln. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt er, und ein kleiner Teil geht dann in Lösung.

Reduktion des Nitro-äthers.

Der Nitroäther wurde durch Zinn und Salzsäure unter Zusatz von etwas Alkohol bei gelinder Wärme reduziert. Schon in der Hitze schied sich schließlich das schwer lösliche Zinndoppelsalz der Base aus.

Das Doppelsalz krystallisiert aus der 10-fachen Menge 2-n. Salzsäure in großen, glänzenden Nadeln. Sie verwittern an der Luft. Die wasserfreie Substanz zersetzt sich beim Erhitzen im Capillarrohr nach vorheriger Dunkelfärbung gegen 250° unter Schäumen.

Die durch Schwefelwasserstoff vom Zinn. befreite Lösung des Doppelsalzes wurde auf dem Wasserbade eingeeengt. Die wasserklare Flüssigkeit färbte sich dabei schwach rosa und schließlich etwas braun. Schon in der Wärme begann das Chlorhydrat der Base sich in weißen Krystallen abzuscheiden; nach völligem Eindunsten war die Krystallmasse bräunlich gefärbt. Es wird sich empfehlen, im Vakuum einzudampfen.

Für die Analyse wurde 1 g aus der 10-fachen Menge heißem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Die seiden-glänzenden, langen Nadeln enthalten ein Molekül Krystallwasser:

0.2140 g Subst. verloren im Vakuum über Phosphorpentoxyd 0.0190 g.

$C_9H_{14}ONCl + H_2O$. Ber. H_2O 8.8. Gef. H_2O 8.9.

Zur Bestimmung des Chlorgehalts in der wasserfreien Substanz fällte man mit überschüssiger, gemessener Silberlösung und titrierte mit Rhodanammonium zurück.

0.1898 g Subst. verbrauchten 10.2 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

C₉H₁₄ONCl (187.57). Ber. Cl 18.90. Gef. Cl 19.05.

Das wasserfreie Chlorhydrat schmilzt unter lebhaftem Schäumen bei 250—251° (unkorr.).

Betorcinol-monomethyläther (Formel IV).

Für die Diazotierung löste ich das Chlorhydrat der Base in etwa 100 Tln. Wasser unter Zusatz von 10 Tln. konzentrierter Schwefelsäure und kühlte auf 0° ab. Bei Zimmertemperatur aufbewahrt, begann in der diazotierten Flüssigkeit bald die Stickstoffentwicklung. Am nächsten Tage wurde nach kurzem Aufkochen von wenig feinpulverigem, rotbraunem Niederschlag filtriert und das rotgefärbte Filtrat nach dem Erkalten mehrmals ausgeäthert. Das nach dem Verdunsten des Äthers erhaltene braunrote Öl wurde im Vakuum-Exsiccator bald fest. Die Ausbeute betrug, auf den Nitroäther berechnet, etwa 40% der Theorie.

Der Betorcinol monomethyläther ist in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser ungemein leicht löslich; bei völligem Eindunsten der Lösung in Äther oder Petroläther bleibt er in etwas bräunlichrot gefärbten Krusten von derben Tafeln zurück.

Die Bereitung von analysenreinem Material bietet bei kleinen Mengen Schwierigkeiten. Da die Zeit meines Urlaubs nicht ausreichte, eine größere Menge darzustellen, und mir von den Versuchen vor Kriegsausbruch nur wenig Substanz zur Verfügung stand, mußte ich auf eine nähere Untersuchung des Äthers verzichten.

Für die Weiterverarbeitung ist das Rohprodukt aber hinreichend rein.

Rhizoninsäurealdehyd (Formel V).

In eine Lösung von 2 g Methyl- β -orcin in 10 ccm Benzol wird nach Zusatz von 4 g sublimiertem Aluminiumchlorid und 5 ccm wasserfreier Blausäure trocknes Salzsäuregas, zunächst unter Eiskühlung ($\frac{1}{4}$ Stunde), dann bei Zimmertemperatur ($1\frac{1}{4}$ Stunde), eingeleitet. Bei längerem Stehen setzen sich schöne Krystalle des Imidchlorids ab, die sich durch starke Abkühlung noch vermehren lassen. Ohne sie jedoch von der Benzollösung zu trennen, fügt man Wasser hinzu: bei der durch die Zersetzung des Aluminiumchlorids verursachten Erwärmung geht das Imidchlorid in der wäßrigen Schicht in Lösung. Das Benzol wird im Scheidetrichter abgetrennt und die wäßrige Lösung zum Sieden erhitzt; dabei scheidet sich der Aldehyd als dicker Krystallbrei ab. Zur Reinigung krystallisiert man aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle um. Die Aus-

beute an analysenreiner Substanz betrug 1.5 g. Die Benzollösung hinterläßt beim Eindunsten noch eine kleine Menge Aldehyd.

0.1563 g Sbst.: 0.3827 g CO_2 , 0.1009 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (180.09). Ber. C 66.63, H 6.72.

Gef. » 66.78, » 7.22.

Der Aldehyd stellt glänzende, dünne Prismen dar. Er schmilzt bei 136° (unkorr.) zu einer klaren Flüssigkeit. In Äther, Essigester und Benzol, in warmem Alkohol und Aceton löst er sich leicht; auch von heißem Petroläther wird er noch leicht aufgenommen; in heißem Wasser ist er schwer löslich. Die wäßrig-alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid braunrot.

Rhizoninsäure (Formel VI).

1 g Aldehyd wird mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid unter Zusatz von etwas geschmolzenem Natriumacetat 2 Stunden am Rückfluß erhitzt. Auf Zusatz von Wasser fällt ein farbloses Öl, das man nach einigen Stunden in Äther aufnimmt. Zur Entfernung des noch unveränderten Anhydrids schüttelt man solange mit verdünnter Sodalösung durch, bis sich beim Ansäuern Kohlensäure-Entwicklung zeigt. Die Sodalösung färbt sich schließlich ein wenig, und auf Zusatz von Säure tritt eine geringe Trübung ein. Es wird dann noch mit Wasser gewaschen und schließlich der Äther verjagt. Das zurückbleibende farblose Öl löst man in der 10-fachen Menge Aceton und trägt eine 5-prozentige warme Lösung von Kaliumpermanganat allmählich innerhalb von 10–15 Minuten ein, so daß die Temperatur auf etwa 50° steigt. Ist die Oxydation beendet, so wird das ausgeschiedene Mangansuperoxyd durch abwechselnden Zusatz von festem Natriumbisulfid und verdünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht. Die gebildete Säure hat sich zuerst ölig abgeschieden, wird aber rasch fest. Sie wird abgesaugt und zur Entfernung des Essigsäurerestes mit 20 ccm *n*-Kalilauge 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt; aus der von wenig Ungelöstem filtrierten Lösung fällt auf Zusatz von Säure ein weißer Niederschlag. Aus verdünntem Alkohol erhält man farblose, dünne Prismen.

Für die Analyse wurde im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.1586 g Sbst.: 0.3544 g CO_2 , 0.0868 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (196.1). Ber. C 61.19, H 6.17.

Gef. » 60.94, » 6.12.

Zum unmittelbaren Vergleich stellte ich die Rhizoninsäure aus der mir von Hrn. Hesse gütigst überlassenen Probe von Barbatinsäure durch Kochen mit Barytwasser her. Die synthetische Säure zeigt in allen Eigenschaften vollkommene Übereinstimmung mit der

natürlichen. Sie kann sowohl in würfelförmigen Tafeln (aus Eisessig), wie auch als feine Prismen (aus verdünntem Alkohol) erhalten werden. Sie läßt sich bei schnellem Erhitzen ohne Zersetzung sublimieren. Hesse gibt als Schmp. 186° an. Da sich aber beim Schmelzen Kohlendioxyd abspaltet, so ist die Zersetzungstemperatur nicht konstant. Nur wenn man zum Schluß sehr langsam erhitzt, findet man den Schmelzpunkt von 186° ; bei etwas rascherem Erhitzen zersetzt sich die Säure bei einer um einige Grade höheren Temperatur. In jedem Fall zeigen aber natürliches und künstliches Produkt, wie auch ein Gemisch beider, dasselbe Verhalten. Mit Eisenchlorid geben sie ferner die gleiche blauviolette Färbung; dabei ist jedoch zu erwähnen, daß die rein alkoholische Lösung die Färbung nur in schwachem Maße aufweist; erst auf Zusatz eines Tropfens Wasser tritt sie lebhaft hervor. Charakteristisch sind schließlich die glänzenden, feinen Nadeln oder schmalen Prismen des Kaliumsalzes aus konzentrierter Kaliumbicarbonatlösung.

273. O. Hinsberg: Notiz über Diaryldisulfone.

(Eingegangen am 31. Oktober 1916.)

Schüttelt man nach der Methode von Kohler und Donald¹⁾ eine konzentrierte wäßrige Auflösung von β -naphthalin-sulfinsaurem Natrium, welche etwas Soda enthält, mit etwas weniger als 1 Mol. Benzol-sulfochlorid bis zum Verschwinden des letzteren, so erhält man als Hauptreaktionsprodukt eine feste krümelige Masse. Nach dem mehrfachen Umkrystallisieren aus Eisessig werden farblose, zu Drusen vereinigte, kleine Nadelchen erhalten. Sie schmelzen bei 166° und sind schwer löslich in Alkohol, mäßig löslich in Eisessig, leicht löslich in Chloroform. Mit konzentrierter Schwefelsäure geben sie eine schmutzig-violette Färbung.

Ohne Zweifel liegt das nach der Gleichung:

$$\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{.SO}_2\text{.Na} + \text{C}_6\text{H}_5\text{.SO}_2\text{Cl} = \text{C}_{10}\text{H}_7\text{.SO}_2\text{.SO}_2\text{.C}_6\text{H}_5 + \text{NaCl}$$

entstandene Phenyl- β -naphthyl-disulfon vor.

Die Reaktion ist aber anscheinend nicht ganz einheitlich nach diesem Schema verlaufen, denn in den Mutterlaugen der Verbindung vom Schmp. 166° findet sich eine etwas höher — bei ungefähr 175° — schmelzende Fraktion, und außerdem läßt die Analyse des bei 166°

¹⁾ C. 1899, II, 719.