

Durch Überführung der Glycerinaldehyde in die zugehörigen Glycerinsäuren¹⁾ wird nunmehr die sterische Konfiguration einiger einfachen Verbindungen festgelegt werden können, für die Übergänge²⁾ zur Glycerinsäure bekannt sind; darüber soll demnächst berichtet werden.

78. Kurt Hoesch und Thadäus v. Zarzecki: Eine neue Synthese aromatischer Ketone. II. Künstliche Darstellung des Maclurins und ihm verwandter Ketone.

[Aus dem Organischen Institut der Universität Stambul.]

(Eingegangen am 29. Januar 1917.)

In der ersten, unter vorstehendem Obertitel erschienenen Abhandlung³⁾ wurde an einfachen Fällen die Kondensationsfähigkeit aliphatischer und aromatischer Nitrile mit Phenolen und die Umwandlung der dabei entstehenden Ketimidsalze zu aromatischen Ketonen studiert. Es wurde damals auch hervorgehoben, daß die neue Synthese vornehmlich auf die Darstellung von Phloroglucin-ketonen abziele, da sich derartige Verbindungen wegen der großen Reaktivität des symmetrischen Trioxybenzols aus diesem nach den bisher bekannten Verfahren nur in geringem Umfange gewinnen lassen. Nun gehören aber in die Klasse der Phloroglucin-ketone verschiedene Naturprodukte, deren künstliche Gewinnung nicht ohne Interesse ist, und es lag daher nahe, die Leistungsfähigkeit des beschriebenen Verfahrens an der Synthese eines derartigen Stoffes zu erproben.

Als ein einfaches, natürlich vorkommendes Phloroglucin-keton muß das im Gelbholz gefundene Maclurin betrachtet werden, welches man zufolge der Untersuchungen von G. Ciamician und P. Silber⁴⁾ und besonders von Kostanecki⁵⁾, der den Pentamethyläther des Maclurins synthetisch gewann, als Pentaoxybenzophenon und zwar als Protocatechu-phloroglucin anzusehen hatte. War diese Anschauung richtig, so hätte die Einwirkung von Protocatechunitril auf Phloroglucin die künstliche Darstellung des Maclurins in Aussicht gestellt. (Gleichzeitig wäre dadurch auch ermittelt worden, in welchem Grade die Oxy-benzonitrile einer Kondensation der beschriebenen Art zugänglich sind.

¹⁾ B. 33, 3102 [1900].

²⁾ E. Fischer, B. 40, 1057 [1907]; Freudenberg, B. 47, 2031 [1914].

³⁾ B. 48, 1122 [1915].

⁴⁾ B. 27, 1628 [1894]; 28, 1394 [1895].

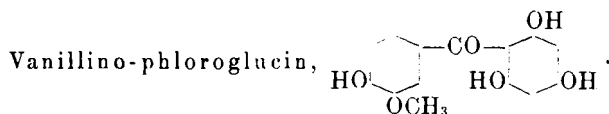
⁵⁾ B. 39, 4022 [1906].

Das Nitril der Protocatechusäure war zwar bisher nicht dargestellt worden, für seine Gewinnung schien aber die Entwässerung des freilich auch nur unvollkommen beschriebenen Protocatechualdoxims¹⁾ mittels Essigsäureanhydrids einen über das Diacetat führenden bequemen Weg zu eröffnen. In der Tat gelang es auf diese Weise, in vorzüglicher Ausbeute dem gesuchten Nitril beizukommen.

Bei der mittels trockner Salzsäure und Chlorzinks in ätherischer Lösung ausgeführten Kondensation des Phloroglucins mit Protocatechunitril zeigte es sich nun, daß die Reaktion wesentlich träger als im Falle der Benzophloroglucin-Synthese verläuft und vielmehr zwecks auskömmlicher Gestaltung mehrstündiges Erhitzen auf 50–60° erheischt.

Zwar konnte das dabei entstehende Ketimidsalz nicht isoliert werden, allein durch Verkochen der in wäßriger Lösung neutralisierten Reaktionsmasse ließ sich in lohnender Ausbeute ein Produkt gewinnen, dessen Eigenschaften mit denen des natürlichen Maclurins vollkommen übereinstimmen. So ist also auch unmittelbar auf synthetischem Wege die Protocatechu-phloroglucin-Konstitution des Maclurins nachgewiesen.

Um für die beschriebene künstliche Darstellung des Maclurins an billigerem Material Erfahrungen zu sammeln, wurde das schon früher²⁾ dargestellte Vanillinnitril der Kondensation mit Phloroglucin und Resorcin unterworfen, wobei sich wiederum das erstere Phenol dem letzteren an Reaktionsfähigkeit überlegen zeigte. Die dabei entstehenden Ketimidechlorhydrate — das Vanillinophloroglucin-Derivat ließ sich gut krystallisierend isolieren — führten beim Verkochen mit Wasser zu den gesuchten, wohldefinierten Ketonen.



Das zur Ketonsynthese erforderliche Vanillinnitril wurde in der von E. Marcus³⁾ angegebenen Weise aus Vanillin über das Oxim dargestellt; dabei konnten wir dies letztere, welches Marcus nach der Vorschrift von Lach⁴⁾ bereitete, auf wesentlich bequemere Art gewinnen, indem wir den Aldehyd in dem 1.2-fachen der berechneten Menge 2-n. Natronlauge ohne Alkoholzusatz heiß lösten und sogleich mit der dem Alkali äquivalenten Menge Hydroxylamin-chlorhydrat versetzten. Nach 2-stündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur war

¹⁾ M. 17, 252.

²⁾ B. 24, 3654 [1891].

³⁾ a. a. O.

⁴⁾ B. 16, 1786 [1883].

das Aldoxim in farblosen, prismatischen Tafeln vollständig rein und in nahezu quantitativer Ausbeute abgeschieden.

Wenn man sich sodann zwecks Verseifung des nach Marcus¹⁾ aus dem Oxim dargestellten Acetvanillinitrils ebenfalls 2-n. Natronlauge bedient, so gelingt es, die Hauptmenge des entstehenden Vanillinitrils in Form seines sich krystallinisch ausscheidenden Natriumsalzes vollkommen rein zu isolieren.

3 g des so gewonnenen Nitrils werden mit 2.5 g wasserfreiem Phloroglucin in 15 ccm trockenem Äther gelöst und dazu 1 g gepulvertes Chlorzink gegeben. Dann leitet man eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur einen mäßigen Strom trockner Salzsäure durch die Flüssigkeit, welche dabei allmählich unter Aufnahme des Zinkchlorids eine dunkelrote Färbung annimmt. Das weitere Durchleiten von Salzsäure geschieht bei einer Temperatur von etwa 50°, wobei das Wegdampfen der Lösungsflüssigkeit durch eine gleichzeitig gegen Feuchtigkeit schützende Quecksilber- oder Schwefelsäure-Sperrsäule verhindert wird. Nach etwa 4 Stunden übergießt man das breiig gewordene Reaktionsgemisch mit 30 ccm 5-fach-n. Salzsäure und schüttelt die Mischung mit Äther aus. Dabei scheidet sich das Chlorhydrat des Ketimids in fester Form ab. Mittels verdünnter Salzsäure kann es zu schönen, gelben Nadeln umgelöst werden. Man preßt es möglichst vollständig ab, wäscht es mit Äther aus und verkocht es 1—2 Stunden lang mit Wasser. Die mit Ammoniak neutralisierte Mutterlauge wird ebenfalls 2 Stunden lang am Rückflußkühler im Sieden gehalten. Aus den erkalteten Lösungen scheidet sich das Keton allmählich in bräunlich gefärbten Warzen zum größten Teil ab; durch Ausäthern der Mutterlauge kann man die Ausbeute auf 1.85 g = 33% der Theorie bringen. Umlösen aus Wasser unter Verwendung von Tierkohle führt zu einem in kleinen, gelben Nadeln krystallisierenden reinen Produkt.

Das Keton enthält 1 Molekül Krystallwasser, das es über 100° abgibt.

0.1760 g Sbst. verloren 0.0110 g Wasser.

Ber. Wasser 6.12. Gef. Wasser 6.25.

Oberhalb 200° erleidet es Verharzung, ohne daß sich ein deutlicher Schmelzpunkt beobachten ließe.

Das wasserfreie Keton ergab folgende Analysenzahlen:

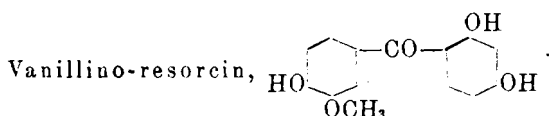
0.1505 g Sbst.: 0.3334 g CO₂, 0.0580 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₆ (276.1.) Ber. C 60.86, H 4.38.

Gef. » 60.44, » 4.31.

Das Vanillino-phloroglucin ist in Alkohol und Äther leicht löslich. Von Wasser wird es schwer aufgenommen, scheidet sich aber aus seiner heißgesättigten wäßrigen Lösung nur sehr langsam ab. Seine alkoholische Lösung wird durch Ferrichlorid tiefbraun gefärbt.

¹⁾ a. a. O.



Die Kondensation wurde in der für die Darstellung des Vanillino-phloroglucins angegebenen Weise vorgenommen; dabei gelang es nicht, ein festes Ketimidsalz zu isolieren. Durch Verkochen der mit Ammoniak neutralisierten Reaktionsmasse wurde ein braungefärbtes Produkt gewonnen, dessen Ausbeute auch bei höherer Kondensations-temperatur und längerer Reaktionsdauer im besten Falle 20% der Theorie erreichte.

Durch Umkrystallisieren aus Wasser unter Hinzufügen von Tierkohle und etwas schwefliger Säure kann das Keton in hellgelben, zu sternförmigen Büscheln verwachsenen Nadeln gewonnen werden, die bei 210° zu einem roten Öl schmelzen.

Es enthält kein Krystallwasser und ergab folgende Analysen-
zahlen:

0.1400 g Sbst.: 0.3300 g CO₂, 0.0585 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₅ (260.1). Ber. C 64.59, H 4.62.

Gef. » 64.29, » 4.68

Das Vanillino-resorcin ist in Alkohol und Äther leicht, in Wasser schwer löslich. Seine alkoholische Lösung wird durch Ferrichlorid intensiv rotbraun gefärbt.

Die bei der künstlichen Darstellung anderer Resorcinketone gemachten Erfahrungen berechtigen zur Aufstellung oben verzeichneten Strukturbildes.

Protocatechu-aldoxim.

Dieses Oxim ist schon von Wegscheider aus dem Aldehyd bereitet¹⁾, aber, wie der Autor angibt, dabei nur in unreiner Form erhalten worden.

Zu seiner Darstellung lösten wir 12 g gepulverten Protocatechualdehyd in 50 ccm 2-n. Natronlauge und fügten dazu eine konzentrierte wäßrige Lösung von 7 g Hydroxylamin-chlorhydrat. Die Flüssigkeit wurde 2 Stunden lang bei Zimmertemperatur aufbewahrt, alsdann bis zur schwach sauren Reaktion angesäuert und mehrfach ausgeäthert. Der mit Chlorcalcium getrocknete Ätherauszug darauf eingeeengt und mit Xylol bis zur beginnenden Trübung versetzt, schied beim weiteren Verdampfen des Äthers das Oxim als schwach gelblich gefärbtes Pulver in einer Ausbeute von 93% der Theorie aus.

Aus Xylol umkrystallisiert, erhält man es in kräftigen gelblich gefärbten Nadeln, die bei 157° zu einem rotbraunen Öle schmelzen,

¹⁾ a. a. O.

während Wegscheider für sein Produkt den Schmp. 149—151° angibt.

Einige Zeit bis in die Nähe seines Schmelzpunktes erhitzt, erleidet das Oxim Zersetzung.

0.1746 g Sbst.: 0.3522 g CO₂, 0.0742 g H₂O. — 0.1788 g Sbst.: 14.1 ccm N (22.5°, 761.5 mm).

C₇H₇O₃N (153.07). Ber. C 54.90, H 4.61, N 9.15.

Gef. » 55.03, » 4.76, » 9.13.

Das Protocatechualdoxim ist in Wasser, Alkohol und Äther sehr leicht, in Ligroin, Benzol, Xylol und Chloroform dagegen schwer löslich. Mit Eisenchlorid nimmt seine wäßrige Lösung eine gelbstichige Grünfärbung an. Bleizuckerlösung ruft, wie schon Wegscheider angibt, eine weiße Fällung hervor.

Protocatechunitril-diacetat. 8 g Protocatechualdoxim werden mit 60 ccm Essigsäureanhydrid unter gutem Umschütteln im Ölbad allmählich auf 125° erhitzt und bei dieser Temperatur 4 Stunden lang aufbewahrt. Zu schnelles Erwärmen des noch nicht veränderten Oxims würde zu störenden Zersetzungen führen. Die Reaktionsmasse wird alsdann in die zehnfache Menge kalten Wassers gegossen, wodurch sich das Diacetat beim Verrühren alsbald in fester Form und einer Ausbeute von etwa 80% der Theorie ausscheidet. Zwecks Reinigung wird das bräunlich gefärbte Rohprodukt aus heißem Wasser oder verdünntem Alkohol zu schönen, weißen Nadeln vom Schmp. 87° umkrystallisiert.

0.1580 g Sbst.: 0.3495 g CO₂, 0.0593 g H₂O. — 0.2130 g Sbst.: 12.2 ccm N (18°, 758.5 mm).

C₁₁H₉O₄N (219.14). Ber. C 60.26, H 4.14, N 6.39.

Gef. » 60.35, » 4.20, » 6.71.

Das Protocatechunitril-diacetat ist in Alkohol und Äther leicht, in Wasser dagegen schwer löslich. Seine alkoholische Lösung wird durch Ferrichlorid nicht gefärbt.

Protocatechunitril.

5 g des Diacetats werden zwecks Verseifung mit 50 ccm 2-n. Natronlauge versetzt und unter einer Petrolätherschicht 2 Stunden lang aufbewahrt. Darauf säuert man bis zur schwach sauren Reaktion an, trennt vom Petroläther und äthert die wäßrige Lösung mehrfach aus. Der mit Chlorecalcium entwässerte Ätherauszug wird sodann zur Trockne eingedampft und der verbleibende Rückstand aus Xylol zu langen, schwach gelblich gefärbten Nadeln in einer Ausbeute von 85% der Theorie umkrystallisiert.

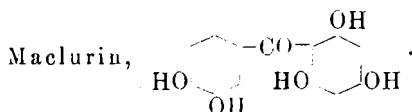
Das Nitril schmilzt bei 156° zu einem braunen Öle. Es ist in Alkohol, Äther und Wasser leicht, in Ligroin, Benzol, Xylol usw. schwer löslich.

Seine wäßrige Lösung erfährt durch Eisenchlorid eine blautichige Grünfärbung.

0.1837 g Sbst.: 0.4170 g CO₂, 0.0527 g H₂O. — 0.2063 g Sbst.: 17.7 ccm N (18.5°, 765 mm).

C₇H₅O₂N (135.09). Ber. C 62.22, H 3.73, N 10.37.

Gef. » 61.93, » 3.21, » 10.11.



2.8 g Protocatechunitril werden mit 2.6 g wasserfreiem Phloroglucin in 15 ccm trockenem Äther gelöst und mit 1 g gepulvertem Chlorzink versetzt. Man leitet wiederum einen mäßigen Strom getrockneter Salzsäure durch die Lösung, wobei allmähliche Aufnahme des Chlorzinks und Dunkelrotfärbung der Mischung erfolgt. Nach einer Stunde erhitzt man die Reaktionsmasse auf 50–60° und setzt das Einleiten von Salzsäure bei dieser Temperatur noch etwa 4 Stunden fort, wobei man wieder die früher erwähnte Sperrvorrichtung anwendet. Alsdann übergießt man das sirupöse Kondensationsprodukt mit 30 ccm Wasser, schüttelt zwecks Entfernung unveränderten Ausgangsmaterials mit Äther sorgfältig durch und verkocht die mit Ammoniak neutralisierte wäßrige Lösung 2 Stunden lang am Rückflußkühler. Die erkaltete Flüssigkeit wird alsdann mehrfach mit Äther extrahiert und der mit Chlorcalcium entwässerte Ätherauszug zur Trockne eingedampft. Das als Rückstand verbleibende Keton läßt sich auf diese Weise in einer Ausbeute von 37% der Theorie als bräunlich gefärbte Masse erhalten. Zwecks Reinigung krystallisiert man es aus Wasser unter Anwendung von Tierkohle und schwefliger Säure zu gelbgefärbten kleinen Nadeln um.

Das so gewonnene Reinprodukt zeigt alle Eigenschaften des natürlich vorkommenden Maclurins. Wie dieses krystallisiert es mit 1 Mol. Wasser:

0.3461 g Sbst. verloren durch Trocknen bei 120° 0.0226 g Wasser.

Ber. Wasser 6.43. Gef. Wasser 6.53,

zeigt, ebenso wie eine Mischprobe, in wasserhaltigem Zustand schnell erhitzt, gegen 170° Aufschäumen, wasserfrei dagegen oberhalb 200° beginnende Verharzung, die gegen 220° zu einem dunkelbraunen Schmelzfluß führt, und bildet mit Ferrichlorid eine intensiv dunkelgrün gefärbte Lösung, aus der sich nach einiger Zeit ein grünscharer Niederschlag absetzt. Auch die Bleizuckerfällung teilt das synthetische Produkt mit dem natürlichen.

Da außerdem die Elementaranalyse der Berechnung entsprechende Werte lieferte:

0.1464 g Sbst.: 0.3184 g CO₂, 0.0530 g H₂O.

C₁₃H₁₀O₆ (262.15). Ber. C 59.53, H 3.85.

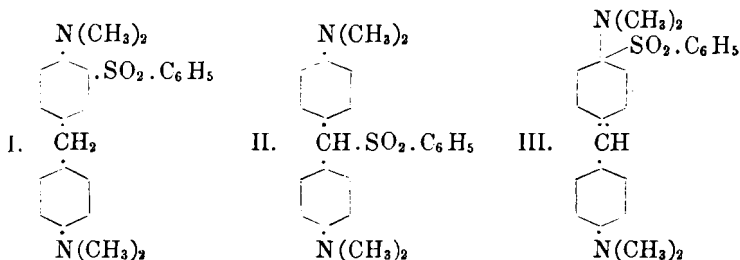
Gef. » 59.33, » 4.05,

so stehen wir nicht an, das künstliche Produkt mit dem natürlichen Maclurin identisch zu erklären und diesem demgemäß in Übereinstimmung mit den eingangs genannten Autoren die Formel eines Pentaoxy-benzophenons und zwar die des Protocatechu-phloroglucins zuzuweisen.

74. O. Hinsberg: Über die Reaktion zwischen aromatischer Sulfinsäure und Di- und Triphenyl-carbinol.

(Eingegangen am 6. Februar 1917.)

Bringt man äquivalente Mengen von Benzolsulfinsäure und Tetramethyldiamino-benzhydrol in schwach salzsaurer Lösung zusammen, so entsteht, wie ich früher gezeigt habe¹⁾, unter Wasseraustritt eine Verbindung $C_{23}H_{26}N_2SO_2$, der ich damals, unter der Annahme, das Hydrol habe in seiner chinoiden Form reagiert, die Konstitution I zuteilte.



Eine genauere Untersuchung hat nun gezeigt, daß diese Auffassung irrtümlich ist, daß der Verbindung vielmehr die Formel II zukommen muß. Es geht dies aus Folgendem hervor.

1. Durch Behandeln mit Zinkstaub in Essig-salzsaurer Lösung wird sie unter H-Aufnahme in Tetramethyldiamino-diphenylmethan und Phenylmercaptan zerlegt.

2. Die Einwirkung von Dimethylanilin in Eisessiglösung ergibt glatt Leuko-Krystallviolett unter Abspaltung der Gruppe $\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

3. Beim Erwärmen der Verbindung mit Methylalkohol und Natronlauge tritt eine Rückwärtszerlegung in Hydrol und Benzolsulfinsäure ein.

Diese Umsetzungen beweisen klar, daß die reaktiven Veränderungen im Molekül des Kondensationsproduktes $C_{23}H_{26}N_2SO_2$ am zentralen Kohlenstoffatom einsetzen; dabei wird aber stets die Gruppe

¹⁾ B. 30, 2803 [1897].