

a_D^{20} in Äther ($c = 0.2020$) = -123.8° ; für die absolut-alkoholische Lösung ($c = 0.9868$) = -18.2° .

Ein Gemisch der Hydrobase mit der entsprechenden Cupreinbase zeigt keine Schmelzpunktsdepression. Durch Schütteln der Lösung der Base in Chloroform mit Natronlauge und der berechneten Menge Chlorkohlensäureäthylester entsteht unter Erwärmung das nicht kry stallinisch erhaltene Äthyl-hydrocuprein-[äthyl-urethan]-5, das unscharf zwischen $100-110^\circ$ schmilzt, in Wasser und Petroläther unlöslich, sonst sehr leicht löslich ist und bei 20° eine spezifische Drehung ($c = 1.0108$) von $+14.8^\circ$ besitzt.

0.1086 g Sbst.: 0.2704 g CO_2 , 0.0741 g H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{N}_3$ (427.4). Ber. C 67.41, H 7.78.

Gef. » 67.98, • 7.64.

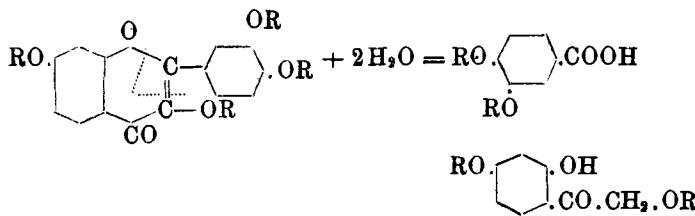
Hamburg, Chemische Abteilung des Instituts für Schiffs- und Tropenkrankheiten.

105. Adolf Sonn: Versuche zur Synthese des Fisetols.

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

(Eingegangen am 15. März 1919.)

Bei der Spaltung eines Alkyläthers des Fisetins¹⁾ durch Kochen mit alkoholischem Kali entsteht neben Dialkyl-protocatechusäure der Dialkyläther des ω -Oxy-resacetophenons:

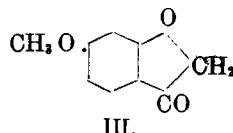
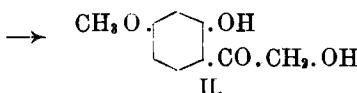
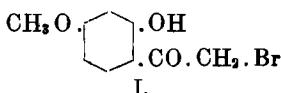


Das ω -Oxy-resacetophenon, $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{CO.CH}_2.\text{OH}$, selbst, das »Fisetol«, konnte durch Entalkylierung nicht erhalten werden. Es ist auch jetzt noch unbekannt.

Vor einiger Zeit haben J. Tambor und Edmund M. Du Bois²⁾ einen Versuch zur Synthese des Fisetols beschrieben. Sie erhitzten den Monomethyläther des ω -Brom-resacetophenons (I.) mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat; durch Verseifung mit alkoholischem

¹⁾ Herzig, M. 12, 184 [1891]. ²⁾ B. 51, 748 [1918].

Kali entstand aus dem bromfreien Diacetat der 4-Monomethyläther (II.) des Fisetols:



Die Entfernung des Alkyls haben sie wegen Materialmangels noch nicht durchführen können.

In der gleichen Weise wie Tambor und Du Bois hatte ich versucht, von dem früher von mir dargestellten Chloraceto-resorcincin, (OH_2^{24}) $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}^1$), zum Fisetol zu gelangen. Bei der Behandlung mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat bildete sich aber ein Produkt, das sich als identisch erwies mit der Verbindung, die bei der Acetylierung von 5-Oxy-cumaron mit Essigsäure-anhydrid neben dem Monacetyl derivat in geringer Menge entstanden war²). Sie entsteht in besserer Ausbeute, wenn man zum Essigsäure-anhydrid etwas Natriumacetat hinzufügt. Ihre Analyse stimmte auf eine Diacetylverbindung.

Auch eine kleinere Menge des ω -Chlor-resacetophenon-monomethyläthers-4, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}^4$, ergab beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat eine vom Diacetat von Tambor und Du Bois verschiedene Verbindung, die auch aus 5-Methoxy-cumaranon (III.) durch Acetylierung erhalten werden konnte. Um die Verschiedenheit im Verlauf der Reaktion aufzuklären, soll der Versuch später, wenn die Materialbeschaffung nicht mehr so schwierig ist, in größerem Maßstab wiederholt werden.

Den ω -Brom-resacetophenon-monomethyläther stellten Tambor und Du Bois³) aus Resorcin-dimethyläther und Brom-acetylchlorid unter Anwendung von Aluminiumchlorid dar. Da der Dimethyläther auf diese Weise nicht erhalten werden kann, versuchte ich, ihn durch Kondensation von Brom-acetonitril mit Resorcin-dimethyläther durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung der Komponenten zu gewinnen. Die schönen Krystalle, die nach dem Aussehen ganz einheitlich zu sein schienen, enthielten aber etwas (0.9 %) zu wenig Brom; man kann vermuten, daß bei der Aufarbeitung etwas Brom durch Chlor verdrängt worden ist. Um

¹) B. 50, 1267 [1917].

²) B. 50, 1269 [1917].

³) a. a. O.

eine völlig reine Verbindung zu bekommen, müßte man wohl die Kondensation durch gasförmige Bromwasserstoffsäure bewirken. Aus Brom-acetonitril und Resorcin entstand ein Produkt, das anstatt 34.6 % nur 32.4 % Brom enthielt.

Der Versuch ferner, aus dem ω -Phenyläther des Fisetols, $C_6H_5O.H_2C.O.C_6H_4(OH)_2$, der leicht aus Phenoxy-acetonitril und Resorcin darzustellen ist, in glatter Reaktion Phenol abzuspalten, hatte nicht den gewünschten Erfolg.

Von Äthern des Fisetols schließlich wurde noch das ω -Äthoxy-resacetophenon durch Vereinigung von Äthoxy-acetonitril mit Resorcin dargestellt. Durch Behandlung mit Dimethyl- und Diäthylsulfat entstanden das Äthyl-dimethyl-fisetol und das Triäthyl-fisetol; letztere Verbindung war identisch mit dem von Herzig¹⁾ aus »Äthylfisetin« gewonnenen Äthyläther des »Äthylfisetols«.

ω -Chloraceto-resorcin-monomethyläther-2,

$$\begin{array}{c} 4 & 2 & 1 \\ C_6H_5(OH) \cdot (OCH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Cl \end{array}$$

Durch eine Lösung von 5 g Resorcin-monomethyläther und 3 g Chlor-acetonitril in 20 ccm wasserfreiem Äther leitet man nach Zugabe von 5 g frisch geschmolzenem Zinkchlorid trocknen Chlorwasserstoff. Je nach der Stärke des Gasstroms entsteht nach der Sättigung eine ölige Schicht, oder, wenn der Äther mit fortgerissen wird, schließlich eine feste Masse. Beim Erwärmen mit Wasser bildet sich ein Öl, das beim Abkühlen rasch fest wird. Neben dem 2-Methyläther des ω -Chlor-resacetophenons ist auch der 4-Äther entstanden. Sie lassen sich durch Wasserdampfdestillation trennen; nur der 4-Äther geht über. Das Mengenverhältnis der beiden Isomeren ist nicht ganz konstant; im allgemeinen überwiegt der 2-Äther. Die Ausbeute ist gut. Der 4-Methyläther verwandelt sich beim Erwärmen mit Kaliumacetat in einer Lösung von Eisessig oder Alkohol in das ebenfalls schon bekannte 5-Methoxy-cumaranon (III.) vom Schmp. 121° (Mischschmelzpunkt).

Der 2-Methyläther wurde für die Analyse aus Wasser oder ganz verdünntem Alkohol umkristallisiert und bei 100° im Vakuum getrocknet.

0.1773 g Sbst.: 0.1265 g AgCl.

$C_9H_8O_3Cl$ (200.58). Ber. Cl 17.68. Gef. Cl 17.65.

Der Äther bildet glänzende, schuppenartige Krystalle. Sie schmelzen nach vorheriger Sinterung bei 173—174° (unkorr.). Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung.

¹⁾ M. 12, 185 [1891].

In Wasser, von dem der Äther nur schwer benetzt wird, ist er in der Hitze ziemlich leicht löslich. Sehr leicht wird er schon in der Kälte von Aceton aufgenommen, leicht auch von Alkohol und Essigester; er ist ziemlich schwer löslich in heißem Benzol und Chloroform, noch schwerer in Äther und Ligroin.

ω -Bromaceto-resorcin-dimethyläther,
 $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2.\overset{2,4}{\text{CO}}.\overset{1}{\text{CH}_2}.\text{Br}$

Eine Lösung von 4 g Brom-acetonitril und 5 g Resorcin-dimethyläther (ber. 4.6 g) in 20 ccm trockenem Äther wird nach Zusatz von 5 g Zinkchlorid mit Salzsäuregas gesättigt. Die sich bildende untere ölige Schicht wird beim Stehen über Nacht fest. Man gießt den Äther ab, schüttelt nochmals mit Äther durch und erwärmt dann mit Wasser $\frac{1}{4}$ Stunde zum Sieden. Der größte Teil des Äthers sammelt sich am Boden als Öl an; nur wenig geht in Lösung. Beim Abkühlen erfolgt bald Krystallisation: 5.3 g. Man krystallisiert aus 25 ccm Alkohol um.

0.2016 g Sbst.: 0.1418 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Br}$ (259.06). Ber. Br 30.85. Gef. Br 29.93.

Der Brom-resacetophenon-dimethyläther schmilzt nach vorheriger Sinterung bei 102—104° (unkorr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Er scheidet sich aus Alkohol in weißen, linealförmigen Krystallen ab. Er ist leicht löslich in heißem Essigester und Benzol; von Äther und Ligroin wird er nur mäßig leicht aufgenommen.

2 g Bromid und 2 g Kaliumacetat wurden in 12 ccm Essigsäure-anhydrid gelöst. Nachdem ich das Gemisch etwa 1—2 Stunden zum Sieden erhitzt hatte, zersetzte ich das Anhydrid durch Wasser und nahm das Öl in Äther auf. Den festen Rückstand nach dem Verdunsten des Äthers krystallisierte ich aus Ligroin um. Es sind weiße, lange, schmale Prismen, die bei 75° schmelzen. Sie stellen wahrscheinlich das Acetat des ω -Oxy-resacetophenon-2,4-dimethyläthers dar.

Die Kondensation von Brom-acetonitril und Resorcin wurde wie beim Äther bewirkt. Das erhaltene Produkt schmilzt nach vorheriger Sinterung bei 127° (unkorr.) zu einer klaren Flüssigkeit. Aus Äther, worin es sich in der Kälte löst, erhält man auf Zusatz von Ligroin schmale Prismen mit schrägen Endflächen. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid bordeauxrot.

ω -Phenoxy-resacetophenon, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2.\text{CO}.\text{CH}_3.\text{OC}_6\text{H}_5$.

Phenoxy-acetonitril stellte ich dar durch Erhitzen einer Lösung von Phenol in der berechneten Menge 20-proz. Kalilauge mit Chlor-

acetonitril auf dem Wasserbade. Für die Kondensation wurde das getrocknete Rohprodukt verwandt.

Bei der Sättigung einer Lösung gleicher Moleküle des Nitrils und Resorcin in wasserfreiem Äther mit trockenem Chlorwasserstoff bei Gegenwart von geschmolzenem Zinkchlorid bildete sich schließlich ein dickflüssiges Öl. Nach Aufbewahren über Nacht wurde mit Wasser erhitzt; schon beim Anwärmen erfolgte die Abscheidung eines festen Körpers. Die Ausbeute ist sehr gut. Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in glänzenden, derben, langgestreckten Platten.

0.1492 g Sbst.: 0.3747 g CO₂, 0.0664 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₄ (244.17). Ber. C 68.83, H 4.96.

Gef. > 68.51, • 5.00.

Beim Erhitzen im Capillarrohr beginnt das ω -Phenoxy-resacetophenon von 200° an zu sintern und schmilzt bei 204—205° (unkorr.) zu einer schwach bräunlichen Flüssigkeit. Es ist ziemlich leicht löslich in heißem Aceton und Essigester, woraus es sich auf Zusatz von Ligroin in glänzenden Tafeln ausscheidet; es löst sich ziemlich schwer in Benzol, sehr schwer in Äther und fast gar nicht in Wasser.

Dimethylderivat. Schüttelt man eine Lösung von 5 g ω -Phenoxy-resacetophenon in 35 ccm 10-proz. Natronlauge nach Zugabe von 3.8 g Dimethylsulfat kräftig durch, so scheidet sich bald ein Öl aus, das beim Stehen über Nacht erstarrt. Man krystallisiert aus der 8—10-fachen Menge Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle um.

0.2227 g Sbst.: 0.5738 g CO₂, 0.1202 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₄ (272.21) Ber. C 70.56, H 5.93.

Gef. > 70.29, > 6.04.

Das Dimethylderivat bildet dünne Prismen oder Nadeln. Sie schmelzen nach vorheriger Sinterung bei 115° (unkorr.). Es ist sehr leicht löslich in heißem Essigester und Benzol, leicht in Aceton und Alkohol, schwerer in Äther und Ligroin.

ω -Äthoxy-resacetophenon, C₉H₈O.H₂O.¹CO.C₆H₅(OH)₂.^{2.4}

Das Äthoxy-acetonitril wurde nach der Vorschrift von Sommelet¹⁾ bereitet. In eine Lösung von 8.5 g Cyanid und 13 g Resorcin (ber. 11 g) in 30 ccm wasserfreiem Äther leitet man nach Zusatz von 5—10 g frisch geschmolzenem Zinkchlorid trocknen Chlorwasserstoff. Unter schwacher Erwärmung bildet sich, nachdem der Äther zum großen Teil vom Gasstrom mit fortgerissen ist, ein dickes Öl, aus dem sich allmählich Krystalle abscheiden, und das schließlich ganz

¹⁾ C. r. 148, 827 [1906]; C. 1907, I 400.

erstarrt. Man erwärmt einige Zeit mit heißem Wasser und saugt nach dem Abkühlen die Krystallmasse ab: 19 g.

Für die Analyse wurde zweimal aus der 40—50-fachen Menge heißem Wasser umkristallisiert.

0.1576 g Sbst. (im Vakuum bei 100° getr.): 0.3560 g CO₂, 0.0882 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₄ (196.15). Ber. C 61.17, H 6.17.

Gef. » 61.62, » 6.26.

Das Äthoxy-resacetophenon schmilzt nach vorheriger Sinterung bei 136—137° (unkorr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Aus heißem Wasser scheidet es sich beim Abkühlen zunächst als Emulsion ab, die sich sehr bald in schöne, glänzende Prismen verwandelt. Sie enthalten Krystallwasser, das sie beim Stehen an der Luft verlieren. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Äther in der Kälte, leicht in heißem Benzol, ziemlich schwer in Ligroin. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schöne, bordeauxrote Färbung.

Diäthyläther des α -Äthoxy-resacetophenons.

1 g des Äthoxy-resacetophenons wurde durch Erwärmung seiner Lösung in verdünnter Kalilauge mit Diäthylsulfat in das Diäthyl-derivat übergeführt. Unverändertes Äthoxy-resacetophenon und Mono-äthylverbindung trennte man durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Lauge ab; ihre Trennung von einander wurde nicht versucht. Das Triäthylfisetol fällt aus verdünntem Alkohol erst ölig aus, erstarrt dann zu schmalen, prismatischen Krystallen. Aus Ligroin erhält man Büschel von derben Prismen mit schräg abgeschnittenen Endflächen. Sie besitzen den von Herzig für das aus Fisetin gewonnene »Äthyl-fisetol« angegebenen Schmelzpunkt von 66°.

Dimethyl-derivat. Es bildet sich bei der Behandlung des Äthoxy resacetophenons mit Lauge und Dimethylsulfat zunächst ein Öl, das beim Stehen über Nacht zu langen Krystallen erstarrt. Aus Ligroin erhält man Drusen von kleinen, unregelmäßigen Platten. Schmp. 56—57° nach vorheriger schwacher Sinterung. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht löslich.

106. A. v. Weinberg: Zum Benzol-Problem.

(Eingegangen am 11. März 1919.)

Vor kurzem hat H. Pauly eine übersichtliche Studie »Über den derzeitigen Stand des Benzol-Problems« veröffentlicht¹⁾. Inzwischen hat Vorländer²⁾ eine weitere Theorie des Benzols unter der An-

¹⁾ J. pr. [2] 98, 106 [1918]. ²⁾ B. 52, 274 [1919].