

B. Insolation: 100 ccm Piperiton, gelöst in einer Mischung von 200 ccm Methanol und 30 ccm destilliertem Wasser wurden in Uviolgläsern (der Firma Schott & Gen., Jena) 10 Wochen (von Anfang Juni bis Mitte September mit etwa 20 sehr sonnigen Tagen) dem Sonnenlicht ausgesetzt. Die Flüssigkeit wurde gelb, eine Abscheidung trat nicht ein. Nach Abdestillieren des Methanols wurde der flüchtige Anteil durch Wasserdampf entfernt. Da er ziemlich konstant bei der Siedetemperatur des Piperitons überging, können niedere Abbau-Produkte nicht in faßbarer Menge entstanden sein. Die Menge des wiedergewonnenen Piperitons betrug 70 Gramm. Der nicht-flüchtige, zähe, bräunliche Anteil wurde in heißem Methanol aufgenommen, aus welcher Lösung sich schöne, weiße, seidenglänzende, lange Nadeln abschieden. Bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Methanol änderte sich der Schmp. von 163° nicht. Die Gesamtmenge betrug 3 g. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem Körper I der Quarzlicht-Strahlung vom Schmp. 162° zeigte keinerlei Depression. Auch konnte kein Semicarbazon erhalten werden. Das krystallisierte Produkt der Insolation des Piperitons ist also mit dem Körper I. der Bestrahlung mit Quarzlicht identisch. Der aus den Mutterlaugen erhaltene zähe, klebrige Rückstand (15 g) ging bei 13 mm Druck größtenteils von 200° bis 225° über. Aus dieser Hauptfraktion schied sich nach Versetzen mit etwas Methanol noch eine geringe Menge des krystallisierten Körpers ab.

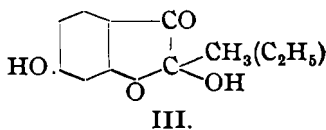
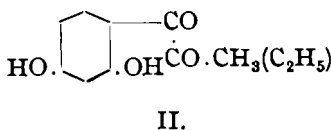
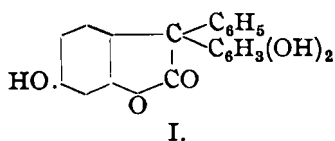
421. W. Borsche und K. Diacont:

Studien über die Synthese von Phenol-ketonen nach Hoesch (IV.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1930.)

In der I. und II. Mitteilung dieser Reihe haben Borsche, Walter und Niemann gezeigt, daß aus Aryl-glyoxylsäure-nitrilen und mehrwertigen Phenolen unter den Bedingungen der Hoeschschen Synthese entgegen den Angaben von Marsh und Stephen keine hydroxylierten Benzile entstehen, sondern Lacton-imine bzw. Lactone von Polyoxy-triphenyl-essigsäuren, im einfachsten Fall, aus Benzoylcyanid und Resorcin, z. B. das Lacton $C_{20}H_{14}O_5$ (I)¹⁾.



Dieser Reaktionsverlauf scheint jedoch auf die Aryl-glyoxylsäure-nitrile beschränkt und durch die Verkettung eines aromatischen Säure-Radikals mit CN oder CO bedingt zu sein. Denn einestheils konnte Hr. Niemann das Lacton I auch aus Phenyl-glyoxylsäure und Resorcin durch Kondensation mit Chlorwasserstoff gewinnen²⁾.

¹⁾ B. 59, 462 [1926], 62, 1360 [1929].

²⁾ Über die Übertragung dieser Reaktion auf Benzil, Phenanthrenchinon, Isatin usw. werden wir bei anderer Gelegenheit berichten.

Auf der anderen Seite lieferten die beiden Alkyl-glyoxylsäure-nitrile, die wir bisher zu Hoesch-Synthesen verwandten, Acetylcyanid und Propionylcyanid, mit Resorcin ausschließlich Monoketimine von 1.2-Diketonen, die sich leicht zu den zugehörigen Diketonen (II) hydrolysieren ließen. Mit Phloroglucin reagierten sie wider Erwarten schwieriger. Dazu besaßen die Reaktionsprodukte so wenig erfreuliche Eigenschaften, daß wir über ihre Zusammensetzung und ihre Konstitution vorläufig nichts Sicheres aussagen können.

Die beiden 1.2-Diketone aus Resorcin sind auffällig schwach gefärbt. Man könnte deshalb versucht sein, für sie auch die bicyclische Formulierung III in Betracht zu ziehen. Wir sind aber dieser Möglichkeit vorerst nicht weiter nachgegangen, weil sie mit Carbaminsäure-hydrazid und Dinitrophenylhydrazin ohne weiteres zu normalen Dihydrazonen zusammentreten.

Beschreibung der Versuche.

I. Tetraoxy-2.4.2'.4'-triphenylessigsäure-lacton $C_{20}H_{14}O_5$ (I) aus Phenyl-glyoxylsäure und Resorcin.

1.5 g Phenyl-glyoxylsäure und 2.2 g Resorcin wurden in 70 ccm wasser-freiem Äther gelöst. Dann wurde 1 g frisch geschmolzenes Chlorzink hinzugefügt und bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach 2-tägigem Aufbewahren im Eisschrank wurde das Reaktionsgemisch mit Eiswasser, Natriumcarbonat-Lösung (die sich dabei rot färbte) und wieder mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Aus der Methanol-Lösung des Rückstandes schieden sich beim Aufbewahren allmählich die charakteristischen Nadeln des Tetraoxy-triphenylessigsäure-lactons ab. Sie wurden aus verd. Äthanol umkrystallisiert und danach durch unmittelbaren Vergleich mit einem Originalpräparat von Walter identifiziert.

Aus Phenyl-glyoxylsäure und Phloroglucin konnten wir unter den gleichen Bedingungen kein krystallisiertes Kondensationsprodukt erhalten.

II. [2.4-Dioxy-phenyl]-1-propandion-1.2, $C_9H_8O_4$, aus Acetylcyanid und Resorcin.

Eine Lösung von 1.38 g frisch destilliertem Acetylcyanid³⁾ und 4.4 g Resorcin (2 Mole, da wir mit der Bildung von Methyl-tetraoxy-diphenylessigsäure-lacton gerechnet hatten!) in 80 ccm trockenem Äther wurde bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt und 2 Tage im Eisschrank verwahrt. Sie war farblos geblieben, hatte aber 2.9 g [Dioxy-phenyl]-propandion-monoketimin-Chlorhydrat als weißes Krystallpulver abgeschieden. Es ist ebenso wie das Diketon selbst äußerst leicht löslich in allen in Frage kommenden Lösungsmitteln. Wir haben es deshalb nicht weiter gereinigt, sondern es nach dem Auswaschen mit Äther sogleich der Hydrolyse unterworfen, indem wir es mit möglichst wenig 20-proz. Kochsalz-Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmten. Dabei entstand eine klare Lösung, die erst nach 2–3 Tagen die Hauptmenge des Diketons in gelblichen, zu Büscheln vereinigten Nadeln ausgeschieden hatte. Sie schmolzen bei 159°

³⁾ Dargestellt nach Tschelinzeff u. Schmidt, B. **62**, 2210 [1929]; Ausbeute aus 50 g Acetylbromid etwa 14 g vom Sdp. 92–95°, entsprechend 50% der Theorie.

unter Braunfärbung und wurden, nachdem sie mit etwas Eiswasser von anhaftender Mutterlauge befreit waren, bei 118° im Vakuum getrocknet.

3.150 mg Sbst.: 6.900 mg CO₂, 1.375 mg H₂O.

C₉H₈O₄. Ber. C 59.98, H 4.48. Gef. C 59.74, H 4.88.

Aus der Mutterlauge von dieser ersten Krystallisation fielen bei weiterem Stehen noch ziemlich reichlich gelblichweiße Krystallflocken aus, die um 158° unter Braunfärbung schmolzen und sich ebenfalls als Diketon erwiesen.

2.800 mg Sbst.: 5.280 mg CO₂, 1.010 mg H₂O, 0.415 mg Rückstand (NaCl).

C₉H₈O₄. Ber. C 59.98, H 4.48. Gef. C 60.38, H 4.74.

Ein Ansatz mit den gleichen Mengen der Ausgangsstoffe, dem wir 1 g Chlorzink hinzugefügt hatten, färbte sich bereits beim Einleiten des Chlorwasserstoffs rot und schied dann ein rotbraunes Harz ab, das nach 2 Tagen durch Abgießen des Äthers isoliert und mit etwas Wasser 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Es löste sich darin, dann schieden sich braune Öltropfen ab, die nicht zur Krystallisation zu bringen waren.

Disemicarbazon des Diketons: Aus 0.9 g Diketon, 1.2 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 1.4 g Natriumacetat in 15 ccm Wasser durch 1/2-stdg. Erwärmen. Das Disemicarbazon schied sich erst beim Erkalten aus. Es krystallisierte aus Methanol in gelblichen Nadelchen und schmolz bei 243—245°.

2.745 mg Sbst.: 4.510 mg CO₂, 1.170 mg H₂O. — 6.560 mg Sbst.: 1.590 ccm N (19°, 746 mm).

C₁₁H₁₄O₄N₆. Ber. C 44.88, H 4.80, N 28.56. Gef. C 44.81, H 4.77, N 27.82.

Bis-[dinitro-2.4-phenyl]-hydrazon des Diketons: Aus 0.5 g Diketon und 1 g [Dinitro-2.4-phenyl]-hydrazin wie üblich. Aus siedendem Methanol krystallisierte es in kugeligen Aggregaten mikroskopischer roter Nadelchen vom Schmp. 249—250°.

3.140 mg Sbst.: 0.568 ccm N (21°, 745 mm). — C₂₁H₁₆O₁₀N₈. Ber. N 20.74. Gef. N 20.59.

Acetylcyanid und Phloroglucin.

2.5 g Phloroglucin wurden mit 100 ccm trockenem Äther + 1.38 g frisch destilliertem Acetylcyanid übergossen und nach dem Sättigen mit Chlorwasserstoff einige Tage im Eisschrank sich selbst überlassen. Dabei färbte sich die Mischung gelb und schied einen festen, von einem zähen, braunen Harz durchsetzten Stoff ab. Beim Erwärmen mit salzsäure-haltigem Wasser verwandelte er sich, nachdem er sich vorübergehend z. T. gelöst hatte, in amorphe, gelbe Flocken, unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Ihre Zusammensetzung entfernte sich nicht allzu sehr von der des Trioxyphenyl-propandions.

2.730, 2.645 mg Sbst.: 5.415, 5.220 mg CO₂, 1.115, 1.075 mg H₂O.

C₉H₈O₈. Ber. C 55.09, H 4.11. Gef. C 54.10, 53.80, H 4.57, 4.55.

Wir haben uns aber ohne Erfolg bemüht, einen zuverlässigen experimentellen Anhalt für das Vorliegen dieser Verbindung zu finden.

III. [2.4-Dioxy-phenyl]-1-butandion-1.2, C₁₀H₁₀O₄, aus Propionylcyanid und Resorcin.

Propionylcyanid vom Sdp. 105—110° erhielten wir nach der Vorschrift von Tschelinzeff und Schmidt³⁾ in einer Ausbeute von etwa 45% d. Th. 1.66 g davon in 80 ccm trockenem Äther wurden wie früher mit 4.4 g Resorcin in Reaktion gebracht. Die Lösung färbte sich beim

Sättigen mit Chlorwasserstoff dunkel und hatte nach 3 Tagen 3.3 g (etwa 70% d. Th.) an Monoketimin-Chlorhydrat in bräunlichen Drusen gut ausgebildeter, rhomboeder-artiger Krystalle abgesetzt. Eine Probe davon wurde ohne weitere Reinigung bei 100° im Vakuum getrocknet und analysiert.

2.405 mg Sbst.: 4.560 mg CO₂, 1.180 mg H₂O. — 11.575 mg Sbst.: 0.625 ccm N (21°, 755 mm).

C₁₀H₁₂O₃NCl. Ber. C 52.27, H 5.27, N 6.10. Gef. C 51.71, H 5.49, N 6.23.

Zur Hydrolyse wurden 1.15 g dieses Chlorhydrats 8 Stdn. mit 15 ccm 0.5-n. Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten schied sich das Diketon als kompakte Krystallmasse ab, die beim Umkrystallisieren aus Benzol in ein gelbliches Pulver vom Schmp. 150° überging.

2.195 mg Sbst.: 4.990 mg CO₂, 0.975 mg H₂O.

C₁₀H₁₀O₄. Ber. C 61.83, H 5.19. Gef. C 62.00, H 4.97.

Das Disemicarbazon des Dioxyphenyl-butandions krystallisierte aus Methanol in weißen Blättchen vom Schmp. 205°.

3.675 mg Sbst.: 0.854 ccm N (21°, 759 mm). — C₁₂H₁₆O₄N₆. Ber. N 27.27. Gef. N 26.95.

Das in Methanol leicht lösliche Bis-[dinitro-2.4-phenyl]-hydrazon bildete nach dem Umlösen rote, mikroskopisch kleine Nadelchen, die sich bei 245° verflüssigten.

5.935 mg Sbst.: 1.021 ccm N (23°, 769 mm).

C₂₂H₁₈O₁₀N₈. Ber. N 20.22. Gef. N 20.01.

Unsere Versuche, Propionylcyanid durch Chlorwasserstoff mit Phloroglucin zu vereinigen, verliefen äußerlich und in ihrem Endergebnis ganz ähnlich, wie wir es oben für Acetylcyanid beschrieben haben. Wir brauchen deshalb hier nicht weiter auf sie einzugehen.

422. E. Wedekind und F. Feistel: Über den Zerfall von aktiven und inaktiven quartären Ammoniumnitraten unter dem Einfluß von Aminen; zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der Solvat-Bildung bei Ammoniumsalzen (58. Mitteil. über das asymmetrische Stickstoffatom¹⁾).

[Aus d. Chem. Institut d. Forstl. Hochschule, Hann.-Münden.]

(Eingegangen am 4. Oktober 1930.)

E. Wedekind und H. Uthe²⁾ zeigten vor einiger Zeit, daß das Methyl-phenyl-benzyl-[β-(methyl-phenyl-amino)-äthylen]-ammoniumnitrat in chloroformischer Lösung auf Zusatz von Aminen eine starke Beschleunigung seines Zerfalls — bei der aktiven Form unter entsprechendem Drehungsverlust — erleidet. Kinetische Messungen führten zu der Erkenntnis, daß Sekundärbasen am stärksten wirken; ihnen schließen sich die Primärbasen an, während Tertiärbasen keine oder nur geringe Wirkung zeigen, und zwar ziemlich unabhängig davon, ob das Nitrat direkt in den Aminen gelöst oder in chloroformischer Lösung mit geringen Mengen der Basen versetzt wurde. Die hierbei verlaufenden Vorgänge wurden dahin erklärt, daß zunächst eine, u. a. am Ansteigen der spezif. Drehung kenntliche, Bildung eines Solvates erfolgt, das dann infolge seiner relativen

¹⁾ Letzte Mitteilung, s. Ztschr. Elektrochem. 1929, 438ff.

²⁾ B. 58, 470ff. u. 1303ff. [1925].