

[1896]) benutzt; sie war nur durch eine offene Röhre mit den Quarzglasgefäßen verbunden, aber trotzdem ohne jede Reinigung beim letzten Versuch ebenso brauchbar wie beim ersten.

Wir wären trotz Zusammenwirkens unserer Erfahrungen doch wohl nicht im Stande gewesen, die vorstehenden schönen Versuche binnen kurzer Frist mit aller Ruhe und Bequemlichkeit durchzuführen, hätte uns nicht die Firma W. C. Heraeus die reichen Hilfsmittel ihrer Laboratorien ohne Einschränkung in dankenswerthester Weise zur Verfügung gestellt.

305. H. Thoms: Studien über die Phenoläther.

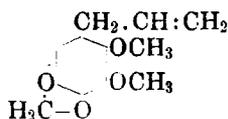
[II. Mittheilung.]

[Aus dem Pharmaceutischen Institut der Universität Berlin.]

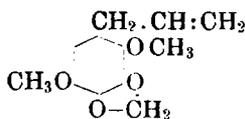
(Vorgetragen in der Sitzung am 11. Mai 1903 vom Verfasser.)

Ueber die Constitution des Apiols.

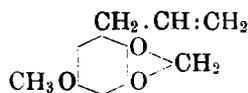
Die Frage nach der Constitution des Apiols, des Phenoläthers der Petersilie, ist bisher nicht völlig gelöst. Ciamician und Silber¹⁾ haben sich mit dem Abbau des Apiols erfolgreich beschäftigt und gelangen auf Grund ihrer Untersuchungsergebnisse zu einer Discussion der Configurationen I bis III für den Körper:



I.



II.



III.

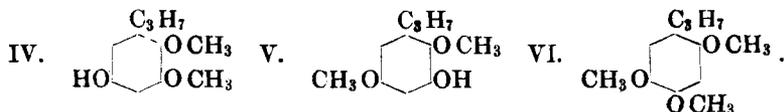
Sie halten die dritte Formulierung für zwar nicht unmöglich, aber doch für weniger wahrscheinlich als die beiden ersten; eine Entscheidung jedoch, welche Formulierung für das Apiol der Petersilie die zutreffende ist, haben sie nicht herbeizuführen vermocht.

Es ist mir gelungen, Beweise für die Richtigkeit des zweiten Formelausdruckes zu erbringen, und zwar auf Grund von Beobachtungen, die ich gelegentlich meiner Arbeiten über die Einwirkung der Salpetersäure auf Phenoläther gemacht habe. Ich bin auf folgendem Wege zum Ziele gelangt.

¹⁾ Diese Berichte 21, 913, 1621, 2129 [1888]; 23, 1159, 2283 [1890]; 29, 1800 [1896].

Ciamician und Silber haben gezeigt, dass beim Behandeln von Apiol mit alkoholischem Alkali Isapiol und bei der Einwirkung von Natrium auf die alkoholische Lösung des Isapiols, neben der Bildung von Dihydroapiol, eine Aufspaltung zu einem Propyl-dimethoxyphenol erfolgt, analog derjenigen des Isosafrols zu *m*-Propylphenol bei gleicher Behandlung.

Verfasser erwägen daher für dieses Phenol die Formulierungen IV und V.



Wird dieses Phenol methyliert, so gelangen sie, mag nun die erste oder zweite Formulierung zu Recht bestehen, zu dem gleichen Phenoläther. Dass dieser von dem durch Hydrirung des Asarons erhältlichen Dihydroasarone von der bekannten Constitution (F. VI) verschieden ist, haben sie durch den verschiedenen Verlauf der Einwirkung von Salpetersäure auf die beiden Phenoläther gezeigt.

Während das Dihydroasarone hierbei ein Chinon liefert, werden aus dem durch Aufspaltung des Isapiols und Methyliren erhältlichen Phenoläther nach Ciamician und Silber nur »unerquickliche, ölige Schmier« erhalten. Ich konnte unlängst darthun¹⁾, dass je nach der Concentration der verwendeten Salpetersäure und je nach der bei der Einwirkung derselben auf das Dihydroasarone waltenden Temperatur ein Chinon und ein Nitroderivat in wechselnden Mengenverhältnissen entstehen.

Lässt man Salpetersäure unter den Bedingungen, die beim Dihydroasarone zu einem Resultate führen, auf den aus dem Isapiol erhaltenen Phenoläther einwirken, so entstehen tatsächlich nur »unerquickliche, ölige Schmier«. Es gelang mir jedoch, einen Concentrationsgrad für die Salpetersäure aufzufinden, der auch von dem in Rede stehenden Phenoläther, dem (1)-Propyl-(2.3.5)-trimethoxy-benzol ausgehend, zu wohl charakterisierbaren Verbindungen führte.

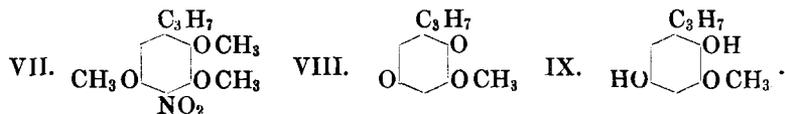
Bringt man nämlich den Phenoläther in einen Eisessig, in welchem nur 1½ pCt. Salpetersäure gelöst sind, so tritt schon bei einer Temperatur von 0° nach ungefähr einer Minute Reaction ein. Die Lösung färbt sich tief dunkelbraun und hellt sich bald darauf zu einer bräunlich-gelben Farbe auf. Giesst man nach einigen Minuten, während welcher man das Reactionsgemisch in Eis hat stehen lassen, auf Eisstückchen aus, so erstarrt die Masse zu einem gelben Krystall-

¹⁾ Diese Berichte 36, 854 [1903].

brei. Dieser wird abgesaugt und das Filtrat so lange mit Wasser versetzt, als noch eine Trübung auftritt. Von dieser wird abfiltrirt und in die noch stark tingirte Lösung Natriumcarbonat eingetragen. Es scheidet sich alsbald ein dunkelcitronengelb gefärbter Körper ab.

Das erste Product ist ein Nitroderivat, das zweite ein Chinon. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schmilzt der Nitrokörper bei 65°, das Chinon bei 79°. Letzteres lässt sich durch schweflige Säure in ein bei 105° schmelzendes Hydrochinon überführen.

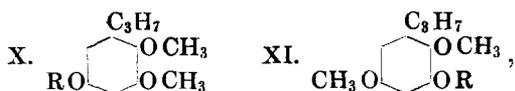
Die Analysen beweisen, dass die folgenden Körper entstanden sind:



Während also beim Dihydroasaron die Salpetersäure eine Methoxygruppe beseitigt, nimmt bei dem (1)-Propyl-(2.3.5)-trimethoxy-benzol die Nitrogruppe die freie *p*-Stellung zur Propylgruppe ein. Die Abspaltung einer Methoxygruppe erfolgt nicht. Gleichzeitig entsteht ein Chinon, das dem aus dem Dihydroasaron erhältlichen Chinon isomer ist. Das Verhältniss des entstandenen Nitrokörpers zum Chinon beträgt gegen 2 : 1. Es wurden aus 8 g Phenoläther 5 g Nitrokörper und 2.6 g Chinon gewonnen.

Nachdem somit ein Verfahren aufgefunden war, aus dem von dem Isapiol derivirenden Phenoläther nicht nur ein Nitroderivat, sondern auch, was besonders wichtig war, ein Chinon zu bilden, mussten sich diese Erfahrungen verwerthen lassen zur Entscheidung der Frage, welche der beiden möglichen Formulierungen für das betreffende Phenol die richtige ist. Und mit der Feststellung dieser Constitution war zugleich diejenige des Apiols selbst ermittelt.

Die Frage konnte nun dadurch unschwer entschieden werden, dass für das Wasserstoffatom des phenolischen Hydroxyls eine dem Methyl ungleichartige Alkylgruppe eingesetzt wurde. Zu dem Zwecke stellte ich ein Propyl-dimethoxy-äthoxy-benzol und ein Propyl-dimethoxy-propyloxy-benzol auf geeignete Weise dar. Je nachdem nun die Aethoxy- bzw. Propyloxy-Gruppe sich zur Propylgruppe in Stellung 1 : 5 oder 1 : 3 befand (F. X und XI), musste bei der Einwirkung



der Salpetersäure entweder stets das gleiche Chinon bzw. daraus das gleiche Hydrochinon entstehen, indem erfahrungsgemäss die in

p-Stellung zueinander befindlichen Alkyle beseitigt wurden, oder es mussten unter sich verschiedene, homologe Chinone bezw. Hydrochinone erhalten werden. Es zeigte sich nun, dass das Letztere stattfand. Hieraus lässt sich der Schluss ziehen, dass in dem aus dem Isapiol erhaltenen Phenol die Propylgruppe zur Hydroxylgruppe sich in Stellung 1:3 befindet.

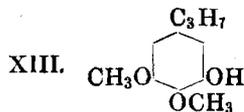
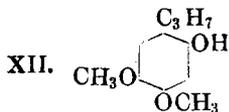
Erwähnenswerth ist, dass bei der Einwirkung der 1½-procentigen Salpetersäure auf das Propyl-dimethoxy-äthoxy-benzol eine Reactions-temperatur von 15°, auf das Propyl-dimethoxy-propyloxy-benzol eine solche von 60° erforderlich ist. Die nach Abtrennung der Nitro-körper aus diesen beiden Phenoläthern erhaltlichen Chinone schieden sich im öligen Zustande aus und konnten krystallisirt nicht erhalten werden. Wohl aber zeigten die aus diesen Chinonen durch Einwirkung von schwefliger Säure gebildeten Hydrochinone ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen, besonders das Aethylderivat, dessen Schmelzpunkt bei 143° liegt.

Durch diese Arbeit ist somit der Beweis erbracht, dass die zweite der von Ciamician und Silber formulirten Constitutionen (F. II) für das Apiol die zutreffende ist, und dass dieses nunmehr als ein (1)-Allyl-(2.5)-dimethoxy-(3.4)-methylenedioxy-benzol bezeichnet werden muss.

Bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf das Isapiol in alkoholischer Lösung wird neben Dihydroapiol ein (1)-Propyl-(2.5)-dimethoxy-(3)-oxy-benzol gebildet.

Die dritte, von Ciamician und Silber für das Apiol discutierte Formel (F. III) scheidet aus folgenden Gründen aus:

Unter Annahme dieser Constitution müsste bei der Aufspaltung des Isapiols mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung entweder ein Phenol von der Constitution XII oder XIII entstehen.



Beim Methyliren würde im ersteren Falle Dihydroasaron gebildet werden, was nicht geschieht; im zweiten Falle würde ein Trimethyl-äther erhalten werden, aus welchem ein Chinon unter Eliminirung von zwei Methylgruppen jedoch nicht entstehen könnte.

Verschieden von dem Apiol der Petersilie soll das Apiol aus Dillöl¹⁾ sein. Die Constitution des Letzteren hoffe ich feststellen zu können, sobald ich über Material verfüge. Es war mir bisher nicht möglich, solches zu erhalten.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1800 [1896].

Experimenteller Theil.

(1)-Propyl-(2.5)-dimethoxy-(3)-oxy-benzol (F. V).

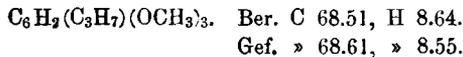
Die Ueberführung des Apiols in Isapiol und die Umwandlung des Letzteren in das (1)-Propyl-(2.5)-dimethoxy-(3)-oxy-benzol wurden gemäss den Vorschriften Ciamician und Silber's¹⁾ vorgenommen.

Aus 200 g Apiol wurden 131 g reines Isapiol gewonnen und aus diesem 80 g des Phenols. Bei der Rectification gingen 68 g des Letzteren zwischen 149.5—151° unter 12 mm Druck über. Ciamician und Silber fanden den Sdp. 168° bei 36 mm und 277—278° bei gewöhnlichem Druck.

(1)-Propyl-(2.3.5)-trimethoxy-benzol.

15 g des Phenols werden mit 25 g Natronlauge (von 15 pCt.) vermischt und mit 15 g Methyljodid und 50 g Methylalkohol 3 Stunden lang im Autoclaven auf 120° erhitzt. Das Reactionsproduct wird auf dem Wasserbade erwärmt, sodann mit alkalischem Wasser verdünnt und der Trimethyläther ausgeäthert.

Bei der Rectification des von Aether befreiten Rückstandes wurden 9 g des Phenoläthers erhalten. Sdp. 144—146° bei 12 mm Druck. 0.1743 g Sbst.: 0.4385 g CO₂, 0.1341 g H₂O. — 0.1786 g Sbst.: 0.5850 g AgJ.

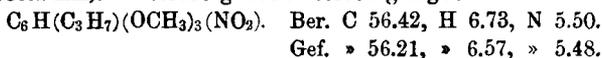


Aus 0.1786 g Sbst.: 0.5950 g AgJ. Ber. 0.5985 g AgJ.

(1)-Propyl-(2.3.5)-trimethoxy-(4)-nitro-benzol (F. VII).

Der Einwirkung von Salpetersäure wurden 8 g des Trimethyläthers unterworfen, und zwar in 8 Einzelantheilen. Je 1 g des Phenoläthers wurde in 15 g Eisessig gelöst, auf 0° abgekühlt und mit 1 ccm 25-procentiger Salpetersäure vermischt. Nach beendeter Reaction (die anfängliche Dunkelbraunfärbung hat sich wieder aufgehellt) wird das Gemisch auf Eis ausgegossen. Das sich ausscheidende Nitroproduct wird abgesaugt und aus 70-procentigem Alkohol umkrySTALLISIRT. Es kommt in gelben, glänzenden Nadelchen heraus. Schmp. 65°.

0.1840 g Sbst.: 0.3792 g CO₂, 0.1089 g H₂O. — 0.1126 g Sbst.: 5.3 ccm N (14°, 753.4 mm). — 0.1630 g Sbst.: 0.4356 g AgJ.



Aus 0.1630 g Sbst.: 0.4356 g AgJ. Ber. 0.449 g AgJ.

Der Nitrokörper lässt sich mit Aluminiumamalgam gut reduciren.

¹⁾ Diese Berichte 23, 2285 [1890].

(1)-Propyl-(3)-methoxy-(2.5)-chinon (F. VIII).

Nach Abscheidung des Nitrokörpers wird das Filtrat mit so viel Wasser verdünnt, dass keine Trübung mehr erfolgt, und sodann mit Natriumcarbonat versetzt. Das sich ausscheidende Chinon wird aus Wasser umkrystallisiert. Es bildet derbe, dunkel citronengelb gefärbte Krystalle. Schmp. 79°.

0.1840 g Sbst.: 0.4523 g CO₂, 0.1096 g H₂O. — 0.1024 g Sbst.: 0.1290 g AgJ.

C₆H₂(C₃H₇)(OCH₃)O₂. Ber. C 66.63, H 6.72.

Gef. » 67.03, » 6.68.

Aus 0.1024 g Sbst.: 0.1290 g AgJ. Ber. 0.1337 g AgJ.

(1)-Propyl-(3)-methoxy-(2.5)-hydrochinon (F. IX).

Das Chinon wird mit heissem Wasser in Lösung gebracht, die Lösung mit schwefliger Säure gesättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Das beim Verdampfen des Aethers zurückbleibende Hydrochinon wird aus Wasser umkrystallisiert. Die mikroskopisch kleinen, farblosen Nadeln vereinigen sich zu grösseren Conglomeraten. Der trockne Körper wird beim Reiben stark elektrisch. Schmp. 105°.

0.0999 g Sbst.: 0.2405 g CO₂, 0.0673 g H₂O.

C₆H₂(C₃H₇)(OCH₃)(OH)₂. Ber. C 65.89, H 7.76.

Gef. » 65.66, » 7.48:

(1)-Propyl-(2.5)-dimethoxy-(3)-äthoxy-benzol.

25 g (1)-Propyl-(2.5)-dimethoxy-(3)-oxy-benzol, 25 g Aethyljodid, 40 g Natronlauge (von 15 pCt.), 100 g Aethylalkohol werden im Autoclaven 3 Stunden lang auf 140° erhitzt (bei 8 Atmosphären Druck). Der Phenoläther wird in analoger Weise wie der Trimethyläther abgeschieden.

Es werden 16.8 g Phenoläther erhalten. Sdp. 147—149° bei 12 mm Druck. Der Aether bildet eine schwach gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit.

0.1967 g Sbst.: 0.5018 g CO₂, 0.1568 g H₂O.

C₆H₂(C₃H₇)(OCH₃)₂(OC₂H₅). Ber. C 69.59, H 9.00.

Gef. » 69.57, » 8.80.

(1)-Propyl-(2.5)-dimethoxy-(3)-äthoxy-(4)-nitro-benzol.

Je 1 g (1)-Propyl-(2.5)-dimethoxy-(3)-äthoxy-benzol wird in 15 g Eisessig gelöst und mit 1 ccm 25-procentiger Salpetersäure bei einer Temperatur von 15° versetzt. Schüttelt man, so tritt nach einigen Minuten die Reaction ein, indem sich die Flüssigkeit dunkelbraun färbt und sich nach kurzem wieder aufhellt. Man lässt noch 15 Minuten bei 15° stehen und giesst auf Eis aus. Das sich ausscheidende Nitroderivat wird in analoger Weise weiter behandelt, wie

das des Trimethyläthers. Ausbeute aus 12 g Phenoläther 8.6 g Nitro-
körper.

Aus 70-procentigem Alkohol umkrystallisirt, bildet das Nitropro-
duct schwach gelb gefärbte, kleine Nadeln. Schmp. 75°.

0.1122 g Sbst.: 0.2368 g CO₂, 0.0708 g H₂O. — 0.1428 g Sbst.: 6.6 ccm
N (17°, 752.8 mm).

C₆H₄(C₃H₇)(OCH₃)₂(OC₂H₅)(NO₂). Ber. C 57.94, H 7.12, N 5.21.
Gef. » 57.55, » 7.03, » 5.30.

(1)-Propyl-(3)-äthoxy-(2.5)-Hydrochinon.

Das Filtrat nach Abscheidung des (1)-Propyl-(2.5)-dimethoxy-(3)-
äthoxy-(4)-nitro-benzols wird mit Natriumcarbonat übersättigt, worauf
das Chinon in öliger Form herauskommt. Es wird mit Aether aus-
geschüttelt, der Aether abgedampft und der Rückstand mit einer
wässrigen Lösung von schwefliger Säure wiederholt ausgekocht. Beim
Erkalten der Filtrate scheidet sich das Hydrochinon in Form farb-
loser, seidenglänzender Blättchen bezw. in Nadeln ab, die nach dem
Umkrystallisiren aus Wasser bei 143° schmelzen.

0.1284 g Sbst.: 0.3158 g CO₂, 0.0910 g H₂O.

C₆H₂(C₃H₇)(OC₂H₅)(OH)₂. Ber. C 67.29, H 8.23.
Gef. » 67.08, » 7.94.

(1)-Propyl-(2.5)-dimethoxy-(3)-*n*-propyloxy-benzol.

25 g (1)-Propyl-(2.5)-dimethoxy-(3)-oxy-benzol, 25 g *n*-Propyljodid,
40 g 15-proc. Natronlauge, 50 g *n*-Propylalkohol werden im Autoclaven
4 Stdn. lang auf 140° erhitzt. Der Phenoläther wird in analoger
Weise wie der Trimethyläther abgeschieden.

Es werden 14 g Phenoläther erhalten. Sdp. 156—157° bei 12 mm
Druck. Er bildet eine schwach gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit, die zum
Krystallisiren nicht veranlasst werden konnte.

0.1856 g Sbst.: 0.4783 g CO₂, 0.1527 g H₂O.

C₆H₂(C₃H₇)(OCH₃)₂(OC₃H₇). Ber. C 70.5, H 9.32.
Gef. » 70.3, » 9.14.

(1)-Propyl-(2.5)-dimethoxy-(3)-*n*-propyloxy-(4)-
nitro-benzol.

Es wurden 7 g des vorstehend beschriebenen *n*-Propylderivates
in 7 Einzelposten zu je 1 g mit Salpetersäure behandelt. 1 g wird in 15 g
Eisessig gelöst, mit 1 ccm 25-procentiger Salpetersäure versetzt, in
60° warmes Wasser getaucht und so lange darin belassen, bis die
Reaction beendet ist. Dies geschieht derart, dass sich das Gemisch
plötzlich braun färbt, nach kurzem aber wieder aufhellt. Man lässt
noch gegen 10 Minuten in dem warmen Wasser stehen und giesst so-

dann auf Eis aus. Impft man mit einem Tropfen der bereits braun gefärbten Lösung das Gemisch, in welchem sich die Reaction noch nicht vollzogen hat, so tritt übrigens diese alsbald auch schon bei 15° ein. Ausbeute an Nitroproduct 5.5 g. Aus 70-procentigem Alkohol umkrystallisirt, bildet der Körper schwach gelb gefärbte Nadeln. Schmp. 68°.

0.1737 g Sbst.: 0.3791 g CO₂, 0.1151 g H₂O. — 0.1122 g Sbst.: 4.8 ccm N (21.5°, 752.4 mm).

C₆H(C₃H₇)(OCH₃)₂(OC₃H₇)(NO₂). Ber. C 59.31, H 7.49, N 4.96.

Gef. » 59.52, » 7.35, » 4.80

(1)-Propyl-(3)-propyloxy-(2.5)-Hydrochinon.

Das Filtrat nach Abscheidung des (1)-Propyl-(2.5)-dimethoxy-(3)-*n*-propyloxy-(4)-nitro-benzols wird mit Natriumcarbonat übersättigt, worauf sich nur kleine Mengen Chinon in öligem Form abscheiden. Es wird mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abgedampft und der Rückstand mit einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure wiederholt ausgekocht. Beim Erkalten der Filtrate scheidet sich das Hydrochinon in Form farbloser, verfilzter Krystallnadelchen ab, die aus Wasser umkrystallisirt werden. Schmp. 102°.

0.1050 g Sbst.: 0.2649 g CO₂, 0.0801 g H₂O.

C₆H₂(C₃H₇)(OC₃H₇)(OH)₂. Ber. C 68.51, H 8.65.

Gef. » 68.79, » 8.56.

306. Felix Kaufler: Ueber Indanthren. II.

(Eingegangen am 4. Mai 1903.)

Die Bemerkungen, welche Hr. Bohn¹⁾ an meine Arbeit²⁾ geknüpft hat, veranlassen mich, Folgendes zu constatiren:

Ich bin seit einiger Zeit mit einer Revision der Perger'schen Arbeit über Alizarin-Amide und -Imide beschäftigt; nachdem weder seitens der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, noch durch Hrn. Bohn eine Reservirung der wissenschaftlichen Untersuchung des Indanthrens stattgefunden hat, habe ich mich für berechtigt erachtet, die Producte der Kalischmelze des β -Amidoanthrachinons auf ihren Azincharakter zu untersuchen, da für das Alizarinimid ebenfalls eine Azinstructur für möglich gehalten wurde. Hätte Hr. Bohn in einem Patente oder einer Mittheilung einen diesbezüglichen Vorbehalt gemacht, so hätte ich selbstverständlich die Bearbeitung des Indanthrens nicht in Angriff genommen.

¹⁾ Diese Berichte 36, 1258 [1903].

²⁾ Diese Berichte 36, 930 [1903].