

407. Rudolf Fabinyi und Tibor Széky:

Ueber die Condensation von Brenzcatechin mit Ketonen.

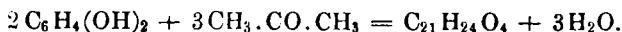
[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Kgl. F. J. Universität zu Kolozsvár].

(Eingegangen am 13. Juni 1905.)

I. Condensationsproduct aus Brenzcatechin und Aceton.

Brenzcatechin lässt sich leicht unter Wasseraustritt mit Aceton condensiren. Diese Reaction kann auf folgende Weise durchgeführt werden. Ein Gemisch von 10 g Aceton, 21 g Brenzcatechin und 60 g Eisessig wird mit 45 g rauchender Salzsäure (spec. Gew. 1.19) im zugeschmolzenen Rohr oder in einer Patentflasche successive während 1½ Stunden auf 145° erhitzt. Nach dem Abkühlen scheiden sich aus dem dunkelrothen Reaktionsgemisch kleine Krystalle ab, deren Ausfallen durch öfteres Umschütteln beschleunigt wird. Nach 24-stündigem Stehen sammelt man die Krystalle, wäscht mit wenig Eisessig und kocht mit Wasser aus. Die rohen Krystalle sind meistens röthlich oder röthlich gelb gefärbt. Bei Anwendung von 21 g Brenzcatechin erhält man eine Ausbeute von 9 bis 11 g. Behufs weiterer Reinigung krystallisirt man die Substanz aus heissem Alkohol um. Die Abscheidung der Krystalle dauert auch bei concentrirten Lösungen 1—2 Tage. Der auf diese Weise gereinigte Körper bildet sehr kleine, farblose oder schwach gelbliche Krystalle, die unter dem Mikroskop als feine Nadeln erscheinen. Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 314—316°. Beim Erhitzen beginnt sie von 300° ab sich schwach gelbbraun zu färben und bei 316° ist sie völlig zu einer schwarzbraunen, dicken Flüssigkeit geschmolzen. Die Substanz ist in Wasser und Benzol unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol, etwas schwerer in kochendem Eisessig und sehr wenig in Aether. — Die alkoholische Lösung färbt sich beim längeren Stehen an der Luft braun. Sie löst sich leicht in Alkalien mit intensiv grüner Farbe.

Die beschriebene Condensation vollzieht sich unter Wasseraustritt nach folgender Gleichung:



Die Analysen des erhaltenen Productes stimmen mit der Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_4$ vollkommen überein.

0.2016 g Sbst.: 0.5482 g CO_2 , 0.1271 g H_2O . — 0.2010 g Sbst.: 0.5447 g CO_2 , 0.1272 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_4$. Ber. C 74.11, H 7.05.
Gef. » 74.16, 73.90, » 7.00, 7.03.

Das Molekulargewicht wurde auf kryoskopischem Wege nach Beckmann bestimmt.

Lösungsmittel Urethan:

Substanz: 0.3810 g Urethan: 17.70 g Depr. 0.35⁰.

Ber. 340. Gef. 301.

Das Condensationsproduct enthält vier Hydroxylgruppen, die sich acetyliren und benzoyliren lassen.

Das Tetracetylproduct wird nach der allgemeinen Methode mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium dargestellt. Es bildet einen weissen, krystallinischen Körper, der nach mehrmaligem Umkrystalliren aus heissem Alkohol oder aus Eisessig einen Schmp. von 174⁰ zeigte. In Alkalien löst sich das Product nicht, wird aber mit alkoholischen Laugen leicht verseift, wobei der Körper mit grüner Farbe verharzt.

0.2485 g Sbst.: 0.6207 g CO₂, 0.1406 g H₂O. — 0.2201 g Sbst.: 0.5514 g CO₂, 0.1258 g H₂O. — 0.1845 g Sbst.: 0.4624 g CO₂, 0.1030 g H₂O.

C₂₉H₃₂O₈ Ber. C 68.50, H 6.29.

Gef. » 68.12, 68.32, 68.35, » 6.28, 6.35, 6.20.

Das Tetrabenzoylproduct stellt man nach der Schotten-Baumannschen Methode dar, oder einfach so, dass man das Condensationsproduct mit überschüssigem Benzoylchlorid erwärmt. Nach einiger Zeit fängt die Flüssigkeit zu sieden an und dann verläuft die Reaction ohne weiteres Erhitzen von selbst, wobei der in Benzoylchlorid suspendirte Körper in Lösung geht. Nach dem Abkühlen lässt man das Gemisch mit concentrirter Natronlauge über Nacht stehen. Das fest gewordene Reactionsproduct wird durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt; beim Erkalten der Lösung scheidet sich der Körper in Gestalt von farblosen, glänzenden Blättchen ab, die bei 234⁰ schmelzen.

Die Analysen bewiesen die Entstehung des vorausgesehenen Tetrabenzoylderivates.

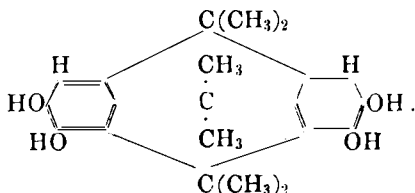
0.1782 g Sbst.: 0.5082 g CO₂, 0.0874 g H₂O. — 0.1974 g Sbst.: 0.5616 g CO₂, 0.0958 g H₂O.

C₄₉H₄₀O₈. Ber. C 77.77, H 5.29.

Gef. » 77.77, 77.51, » 5.44, 5.39.

Die Substanz löst sich nicht in Alkalien, wird aber beim Kochen mit alkoholischen Laugen leicht verseift oder verharzt.

Für das Condensationsproduct aus Aceton und Brenzcatechin kann man aller Wahrscheinlichkeit nach die folgende Structur annehmen:



Das Condensationsproduct giebt mit Brom in Eisessiglösung leicht ein Substitutionsderivat.

Das Bromderivat kann man auf folgende Weise darstellen: 5 g Condensationsproduct werden fein gepulvert, in 50 g Eisessig suspendirt und allmählich ein Gemisch von 5 ccm Brom und 10 ccm Eisessig bei Zimmertemperatur zugegeben. — Während der Bromirung ist eine bedeutende Temperaturerhöhung bemerkbar, gleichzeitig entwickelt sich Bromwasserstoff und das in Eisessig suspendirte Product geht in Lösung. — Es ist zweckmässig, das Ganze rasch zu filtriren, bevor man noch die ganze Menge des Broms zugegeben hat. — Bei Gegenwart der entsprechenden Menge Brom erfolgt die Ausscheidung der Krystalle rapid und in zwei Stunden ist die Krystallausscheidung vollkommen beendigt. Die Flüssigkeit wird schnell abfiltrirt, das Product mit Eisessig gewaschen und über Aetzkali im Vacuum 24 Stunden lang getrocknet und dann im Trockenschrank bei 100°. Es ist empfehlenswerth, mit der Substanz so rasch wie möglich zu arbeiten, denn sonst werden die noch eisessighaltigen Krystalle von der Feuchtigkeit der Luft schnell roth gefärbt.

Das Bromderivat schmilzt ungefähr bei 130° unter Zersetzung; es bildet feine farblose oder schwach röthlich gefärbte Nadeln, die sich in kochendem Alkohol oder Eisessig leicht lösen. Aus den Lösungen krystallisirt das Product immer auffallend röthlich.

Nach den Analysenresultaten liegt hier ein Tetrabromproduct vor.

0.2055 g Sbst.: 0.2890 g CO₂, 0.0584 g H₂O. — 0.2394 g Sbst.: 0.3397 g CO₂, 0.0675 g H₂O. — 0.1650 g Sbst.: 0.1863 g AgBr.

C₂₁H₂₀O₄Br₄ Ber. C 38.61, H 3.05, Br 48.02.
Gef. » 38.35, 38.69, » 3.15, 3.13, » 48.04.

Das Tetrabromderivat lässt sich nach derselben Methode, wie das ursprüngliche Condensationsproduct acetyliren.

Die reine Tetrabromtetracetylverbindung bildet einen weissen, krystallinischen Körper, der sich beim Umkrystallisiren nicht mehr roth färbt. Er ist in heissem Eisessig leicht löslich und scheidet sich beim Abkühlen in feinen Blättchen ab. — Schmp. 240°. — Die alkoholische Lösung wird durch Laugen grün gefärbt, wobei eine Zersetzung des Körpers stattfindet.

0.2172 g Sbst.: 0.3359 g CO₂, 0.0666 g H₂O. — 0.2328 g Sbst.: 0.3606 g CO₂, 0.0697 g H₂O. — 0.1712 g Sbst.: 0.1578 g AgBr. — 0.2158 g Sbst.: 0.2004 g AgBr.

C₂₉H₂₈O₈Br₄. Ber. C 42.23, H 3.39, Br 38.83.
Gef. » 42.17, 42.24, » 3.40, 3.32, » 39.22, 39.29.

Das Condensationsproduct aus Brenzcatechin und Aceton, sowie dessen Tetrabromderivat kann durch Oxydation in ein schönes, dunkelrothes, krystallinisches Oxydationsproduct übergeführt werden.

Zur Oxydation des Condensationsproductes löst man 5 g Substanz in ca. 45—55 ccm Alkohol auf und versetzt diese Lösung bei Zimmertemperatur tropfenweise so lange mit rauchender Salpetersäure (spec.

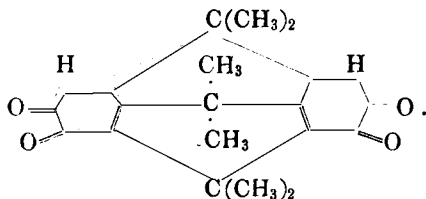
Gewicht 1.53) bis die Ausscheidung der Krystalle bemerkbar wird. Dazu braucht man 3 ccm Salpetersäure. Nach einigen Stunden filtrirt man die Flüssigkeit von den Krystallen ab, wäscht diese mit Alkohol und Wasser, kocht zweimal mit Wasser aus und krystallisirt aus heissem Eisessig um. Das so erhaltene Product ist analysenrein. Die Krystalle besitzen dunkelrothe Farbe; das feine Pulver derselben ist gelb. In heissem Eisessig lösen sie sich genügend leicht auf. In anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln sind sie grösstentheils unlöslich. Gegen Laugen ist der Körper einige Zeit beständig, aber durch länger andauerndes Schütteln, z. B. mit Natronlauge, zersetzt er sich mit gelblich-grüner Farbe zu einer gelatinösen Masse. Beim Erhitzen wird er verkohlt, ohne zu schmelzen.

Durch Analysen stellten wir fest, dass durch die Oxydation das Condensationsproduct vier Atome Wasserstoff verloren hat.

0.1889 g Sbst.: 0.5173 g CO₂, 0.1010 g H₂O. — 0.1847 g Sbst.: 0.5037 g CO₂, 0.0950 g H₂O.

C₂₁H₂₀O₄. Ber. C 75.00, H 5.95.
Gef. » 74.68, 74.48, » 5.94, 5.71.

Auf Grund der Beobachtung, dass das Tetracetyl-, sowie das Tetrabenzoyl-Product in ähnlicher Weise nicht oxydirbar ist, ferner, dass der oxydirte Körper nicht mehr die Fähigkeit hat, Acetylgruppen aufzunehmen, kann man schliessen, dass die 4 Wasserstoffatome aus den Hydroxylen ausgetreten sind, weshalb für das Oxydationsproduct die folgende *o*-chinonartige Constitution wahrscheinlich ist:



Die Tetrabromverbindung kann auf dieselbe Weise oxydirt werden. Das Oxydationsproduct bildet auch rothe Krystalle, die sich aus Alkohol baumwollartig ausscheiden. Zur weiteren Reinigung wird der Körper in heissem Nitrobenzol gelöst, aus welcher Lösung er sich in glänzenden, feinen, rothen, nadelförmigen Krystallen ausscheidet. Er ist in allen anderen Lösungsmitteln unlöslich. Beim Erhitzen wird er verkohlt, ohne vorher zu schmelzen.

0.2398 g Sbst.: 0.3404 g CO₂, 0.0536 g H₂O. — 0.2097 g Sbst.: 0.2368 g Ag Br. — 0.2191 g Sbst.: 0.2497 g Ag Br.

C₂₁H₁₈O₄Br₄. Ber. C 38.53, H 2.44, Br 48.93.
Gef. • 38.71, » 2.48, » 48.52, 48.49.

II. Condensationsproduct aus Brenzcatechin und Methyl-äthylketon.

Methyl-äthylketon condensirt sich nach der oben beschriebenen Methode mit Brenzcatechin ebenso leicht und glatt wie das Aceton. Dieses Condensationsproduct scheidet sich aus dem Reactionsgemisch in besser ausgebildeten, nadelförmigen Krystallen aus wie das Condensationsproduct mit Aceton. Die Substanz ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Eisessig analysenrein. Sie bildet — aus Eisessig krystallisirt — feine weisse Blättchen, die unter Zersetzung bei 302—305° schmelzen. Sie löst sich in Alkohol, Aceton, Aether, aber nicht in Wasser und Benzol. In Laugen ist der Körper mit grüner Farbe löslich.

Die Condensation findet nach folgender Gleichung statt:



0.2027 g Subst.: 0.5605 g CO_2 , 0.1450 g H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_4$. Ber. C 75.39, H 7.85.

Gef. » 75.41, » 7.94.

Diese Verbindung enthält auch vier Hydroxylgruppen, die sich acetyliren lassen. Das Tetracetylproduct bildet nach Umkrystallisiren aus heissem Eisessig weisse Krystalle, die bei 165—166° schmelzen.

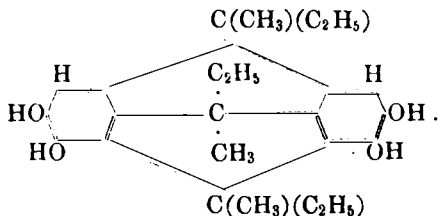
0.1988 g Subst.: 0.5060 g CO_2 , 0.1208 g H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{O}_8$. Ber. C 69.81, H 6.90.

Gef. » 69.41, » 6.75.

Die Substanz löst sich in heissem Alkohol. Wässrige Laugen verändern sie nicht, aber durch alkoholische Laugen wird sie leicht verseift.

Auf Grund des Erörterten kann für die Constitution des aus Methyl-äthylketon und Brenzcatechin erhaltenen Productes folgende Strukturformel angenommen werden:

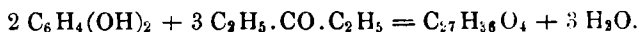


III. Condensationsproduct aus Diäthylketon und Brenzcatechin.

Aus Diäthylketon und Brenzcatechin gelang es uns auch ein Condensationsproduct darzustellen. Es bildet sich aber in sehr schlechter Ausbeute. 6 g Brenzcatechin lieferten uns nur eine Menge,

die für eine Verbrennung genügte. Das Condensationsproduct ist leicht löslich in heissem Eisessig und Alkohol. Für die Analyse krystallisiert man es aus heissem Eisessig um.

Die Condensation erfolgte auch hier in gleicher, den vorangehenden Fällen entsprechender Weise:



0.1880 g Sbst.: 0.5237 g CO_2 , 0.1519 g H_2O .

$\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_4$. Ber. C 76.41, H 8.49.

Gef. » 75.97, » 8.97.

Die Untersuchung der beschriebenen Körper wird fortgesetzt.

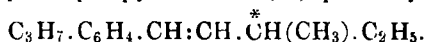
Kolozsvár. Ende Mai 1905.

408. August Klages und R. Sautter: Ueber optisch-active Benzolkohlenwasserstoffe und Phenoläther.

(Eingegangen am 17. Juni 1905.)

In der I. Abhandlung über active Benzolkohlenwasserstoffe haben wir über die Eigenschaften des activen Hexylbenzols¹⁾ berichtet und dargethan, nach welcher Methode dieser Kohlenwasserstoff gewonnen wurde. Inzwischen wurde die Untersuchung weitergeführt und auf optisch-active Phenoläther ausgedehnt. Auch hier zeigte sich wieder der eminente Einfluss, den die Aufhebung einer Aethylendoppelbindung auf das Drehungsvermögen ausübt, und die geringe Neigung der gesättigten activen Phenoläther zur Racemisirung.

Actives *p*-Isopropyl-Metho-(1³)-pentenylbenzol,



Zu einer ätherischen Lösung von 20 g activem Amyljodid und 2.4 g Magnesium wurden 15 g frisch destillirtes Cuminol tropfenweise hinzugesetzt, und das Reaktionsgemisch 1 Stunde unter Rückfluss erwärmt. Die sich nach dem Erkalten ölig abscheidende Doppelverbindung wurde mit Eis und Essigsäure zersetzt, und die ätherische Lösung wiederholt mit Bisulfit ausgeschüttelt. Das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oel wurde direct mit Salzsäuregas behandelt und mit Pyridin auf 125° erhitzt. Die Rectification im Vacuum ergab neben einem Vorlauf von stark rechtsdrehendem Diamyl ein Oel vom Sdp. 136–140° bei 10 mm Druck, das sich durch

¹⁾ Diese Berichte 37, 649 [1904].