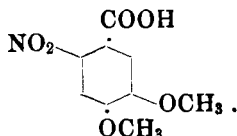


schriebenen Nitroveratrumsäure erwies. Die Constitution dieser Nitroveratrumsäure ist von Zincke¹⁾ bewiesen worden; es ist die 6-Nitroveratrumsäure:



Zum Schluss mag noch eine Analogie erwähnt werden, welche der Catechintetramethyläther und seine Derivate mit dem Cumaran zeigen. Nach Alexander²⁾ giebt das Cumaran mit Eisenchlorid und concentrirter Schwefelsäure eine violette Färbung. Der Catechintetramethyläther färbt sich mit diesen Reagentien intensiv rothviolett, der Brom-Catechintetramethyläther ergiebt eine grüne Lösung, welche beim Stehen blau und dann schmutzig violett wird.

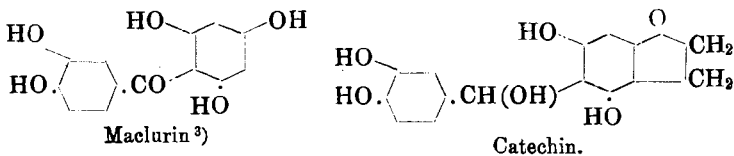
Bern, Universitätslaboratorium.

638. St. v. Kostanecki und V. Lampe:

Zur Kenntniss des Maclurins.

(Eingeg. am 2. Nov. 1906; mitgeth. in d. Sitzg. am 12. Nov. von Hrn. F. Ullmann.)

Ertheilt man dem Catechin die in der vorstehenden Mittheilung entwickelte Formel I, so erscheint es als ein dem Leuko-Maclurin entsprechendes Cumaranderivat:



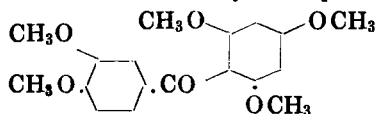
Wir haben deshalb das Maclurin in Arbeit genommen, um das Verhalten des Leuko-Maclurinpentamethyläthers bei der Oxydation mit demjenigen des Catechintetramethyläthers zu vergleichen.

¹⁾ Liebig, Ann. d. Chem. 293, 190 [1896].

²⁾ Diese Berichte 25, 2410 [1892].

³⁾ Wenn auch die Constitution des Maclurins einerseits von Ciamician und Silber (diese Berichte 27, 423 und 1628 [1894]; 28, 1393 [1895]), andererseits von König und Kostanecki (diese Berichte 27, 1996 [1894], vergl. auch Komarowsky und Kostanecki, diese Berichte 27, 2000 [1894]) auf ganz verschiedenen Wegen ermittelt worden ist, hat Rupe (Chemie der natürlichen Farbstoffe) doch die Ansicht geäußert, dass dieselbe »immerhin noch mit einigem Vorbehalt gegeben werden« müsse. Wir glauben, dass unsere heutige Mittheilung die etwa noch vorhandenen Zweifel betreffs der Constitution des Maclurins beseitigen wird.

Maclurin-pentamethyläther
(2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-Benzophenon),



Das Maclurin lässt sich methylieren, wenn man auf folgende Weise verfährt:

Eine kochende Lösung von 10 g Maclurin in 100 ccm Alkohol wird mit 20 g Dimethylsulfat und 24 g heisser, 50-procentiger Kalilauge versetzt. Es tritt eine stürmische Reaction ein, die jedoch sehr bald nachlässt. Nun werden dieselben Quantitäten von Dimethylsulfat und Kalilauge noch einmal eingetragen, wobei abermals eine heftige Reaction erfolgt. Auf Zusatz von viel Wasser scheidet sich ein Niederschlag ab, der abfiltrirt und auf Porzellan abgepresst wird. Durch Waschen mit Aether befreit man alsdann den Maclurin-pentamethyläther von einer geringen Menge beigemengter, harziger Substanz und krystallisirt ihn zuerst aus Alkohol, dann aus Benzol-Ligroin um.

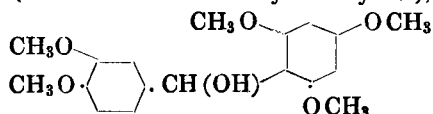
Man erhält so weisse Blätter, welche bei 157° schmelzen und identisch sind mit dem von Ciamician und Silber¹⁾ aus dem Protocotoin erhaltenen Veratroyl-Phloroglucin-trimethyläther.

$C_{18}H_{20}O_6$. Ber. C 65.06, H 6.02.

Gef. » 64.78, » 6.13.

Dass hier in der That der Pentamethyläther des Maclurins vorliegt, haben wir dadurch bewiesen, dass wir als seine Abbauproducte einerseits Phloroglucin-trimethyläther, andererseits Veratrumsäure isolirt haben. Erhitzt man nämlich den Maclurin-pentamethyläther mit Kali in einer Retorte, so zerfällt er, entsprechend den Angaben von Ciamician und Silber in Phloroglucin-trimethyläther und Protocatechusäure; oxydirt man hingegen den Leuko-Maclurin-pentamethyläther mit Chromsäure, so resultirt Veratrumsäure neben Veratrumaldehyd und Dimethoxybenzochinon.

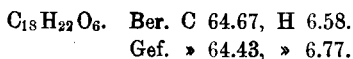
Leuko-Maclurin-pentamethyläther
(2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-Benzhydrol),



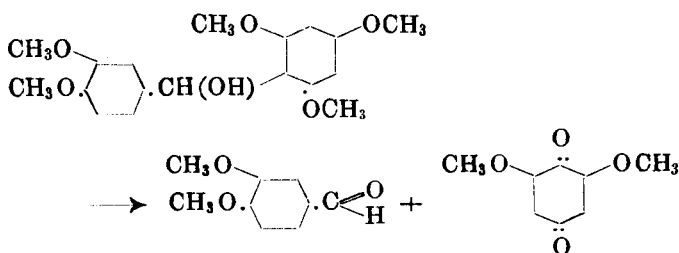
Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge und Zinkstaub wird der Maclurin-pentamethyläther in analoger Weise wie das Benzo-

¹⁾ Diese Berichte 25, 1132 [1892].

phenon¹⁾ in seine Leukoverbindung übergeführt. Die vom Zinkstaub abfiltrirte Lösung wird eingeeengt, mit viel Wasser versetzt und der erhaltene Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Der Leuko-Maclurinpentamethyläther bildet schöne, prismatische Nadeln, welche bei 109—110^o schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe lösen. Versetzt man ihre alkoholische Lösung mit einem Tropfen Salzsäure, so nimmt sie, dem Sonnenlicht ausgesetzt, eine schön violette Färbung an und zeigt dann einen deutlichen Absorptionsstreifen im Grün.



Löst man nun den Leuko-Maclurinpentamethyläther in Eisessig auf und setzt die gleiche Gewichtsmenge Chromsäure, ebenfalls in Eisessig gelöst, hinzu, so geht die Oxydation anscheinend genau so wie beim Catechintetramethyläther; es krystallisiren schöne, gelbe Nadeln eines chinonartigen Körpers aus, welcher mit dem Catechontrimethyläther grosse Aehnlichkeit besitzt. Dieser Körper erwies sich als identisch mit dem von Hofmann²⁾ und Will³⁾ durch Oxydation von Pyrogalloläthern erhaltenen symm. Dimethoxy-benzochinon, welches nach Ciamician und Silber⁴⁾ auch durch Oxydation des Phloroglucin-trimethyläthers mit warmer Chromsäurelösung entsteht. Da wir aus der vom Dimethoxychinon abfiltrirten Lösung mit Aether Veratrumaldehyd⁵⁾ und Veratrumsäure extrahiren konnten, so kann der Zerfall des Leuko-Maclurin-pentamethyläthers bei der Oxydation folgendermaassen veranschaulicht werden:



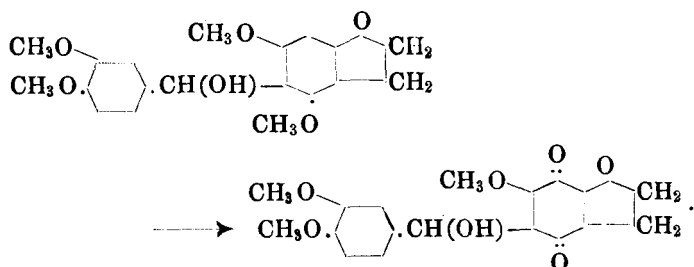
¹⁾ Zagumeny, Ann. d. Chem. 184, 174 [1877].

²⁾ Diese Berichte 11, 332 [1878]. ³⁾ Diese Berichte 21, 608 [1888].

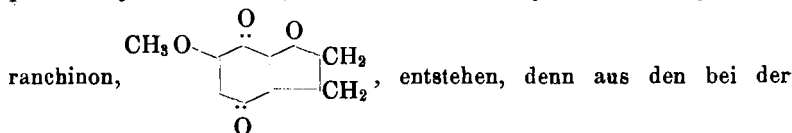
⁴⁾ Diese Berichte 26, 786 [1893].

⁵⁾ Zum Nachweis des Veratrumaldehyds wurde die ätherische Lösung mit Natriumcarbonat gewaschen, bis zur Trockne eingedampft und das zurückgebliebene, schwach nach Vanillin riechende Oel durch Hineinwerfen eines Kryställchens von reinem Veratrumaldehyd zum Erstarren gebracht. Die auf einem Thonteller abgepresste Krystallmasse haben wir alsdann in Alkohol gelöst und mit wässriger Lösung von essigsäurem Phenylhydrazin versetzt. Es

Somit verläuft hier der Oxydationsprocess thatsächlich ähnlich wie beim Catechintetramethyläther, mit dem Unterschiede jedoch, dass bei der Bildung des Catechontrimethyläthers der Protocatechusäurerest nicht abgespalten wird.



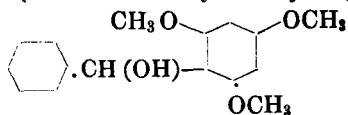
Es ist indessen möglich, dass ein geringer Theil des Catechintetramethyläthers in völlig analoger Weise wie der Leuko-Maclurinpentamethyläther zerfällt, indem Veratrumaldehyd und Methoxy-Cumaranchinon,



Darstellung des Catechontrimethyläthers erhaltenen Mutterlaugen haben wir durch Ausschütteln mit Aether, Veratrumaldehyd und Veratrum-säure erhalten; die Isolirung des Methoxy-Cumaranchinons ist uns indessen trotz aller Bemühungen bisher nicht geglückt.

Um weiter zu sehen, ob die Leukoverbindungen auch anderer Phloroglucinketone die gleiche Analogie mit dem Catechin zeigen, haben wir den Leuko-Benzophloroglucintrimethyläther dargestellt und sein Verhalten bei der Oxydation mit Chromsäure studirt.

Leuko-Benzophloroglucin-trimethyläther,
(2.4.6-Trimethoxy-Benzhydrol),



Benzophloroglucindimethyläther (Hydrocotoin von Merck) wurde mit Dimethylsulfat und Alkali in ganz gleicher Weise, wie oben beim

schied sich alsbald das Phenylhydrazon des Veratrumaldehyds ab, welches aus Alkohol in weissen Spiessen vom Schmp. 115–117° krystallisirte und mit dem aus synthetischem Veratrumaldehyd erhaltenen Hydrazon:

$C_{15}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 10.97. Gef. N 11.24,

identificirt wurde.

Maclurin angegeben, vollständig methylirt und der erhaltene Benzophloroglucintrimethyläther¹⁾ durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Zinkstaub und Kalihydrat reducirt. Aus der vom überschüssigen Zinkstaub abfiltrirten Lösung krystallisirt die Leukoverbindung in schönen Prismen, welche bei 124—126° schmelzen und sich mit concentrirter Schwefelsäure orangeroth färben. Beim Stehenlassen ihrer mit einigen Tropfen Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung am Sonnenlicht erhält man eine violettrothe Färbung, welche einen Absorptionstreifen im Grün zeigt.

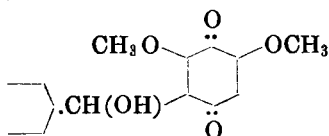
$C_{16}H_{18}O_4$. Ber. C 70.07, H 6.56.
Gef. » 69.69, » 6.64.

Bei der Oxydation des Leuko-Benzophloroglucintrimethyläthers mit kalter Chromsäurelösung scheidet sich in schönen, gelben Nadeln das symm. Dimethoxy-benzochinon ab:

$C_8H_8O_4$. Ber. C 57.14, H 4.76.
Gef. » 57.00, » 4.81;

aus der Mutterlauge haben wir Benzaldehyd und Benzoësäure isolirt.

Das Auftreten des Benzaldehyds bei der Oxydation des Leuko-Benzophloroglucintrimethyläthers resp. des Veratrumaldehyds bei der Oxydation des Leuko-Maclurinpentamethyläthers lässt die Annahme discutirbar erscheinen, dass bei diesen Oxydationen zunächst eine dem Catechontrimethyläther analoge Verbindung:



entsteht²⁾, welche aber sofort zu Dimethoxy-benzochinon und einem aromatischen Aldehyd hydrolisirt wird. Da aber die Versuche, solche Zwischenproducte zu fassen, zu keinem Resultat geführt haben, so wurde die Darstellung der Aether der in Rede stehenden Leukoverbindungen angestrebt, in der Hoffnung, dass dieselben weniger leicht hydrolisirt würden.

¹⁾ Ciamician und Silber, diese Berichte 24, 300 [1891]; 25, 1120 [1892].

²⁾ Es kann sonderbar erscheinen, dass hier nicht vor allem die secundäre Alkoholgruppe von der Chromsäure angegriffen wird, und zwar um so mehr, als das Benzhydrol unter ganz analogen Bedingungen glatt Benzophenon ergibt. Wir möchten aber darauf aufmerksam machen, dass die secundäre Alkoholgruppe im Leuko-Benzophloroglucintrimethyläther zwischen zwei Methoxygruppen steht, und dass bekanntlich Substituenten in den beiden Orthostellungen das normale Verhalten gewisser Atomgruppierungen mehr oder minder stark beeinflussen. Der Catechontrimethyläther kann das Intactbleiben seiner alkoholischen Gruppe bei der Oxydation demselben Umstände verdanken.

Die Aether des Benzhydrols entstehen sehr leicht durch Kochen seiner alkoholischen Lösungen mit Salzsäure (3 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 auf 10 g Benzhydrol).

Der Benzhydrol-methyläther, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} > \text{CH}(\text{OCH}_3)$, bildet ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, bei 270—271° siedendes Oel.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}$. Ber. C 84.84, H 7.02.

Gef. » 85.10, » 7.34.

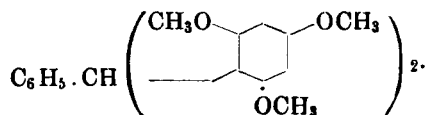
Den Benzhydrol-äthyläther, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} > \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)$, hat bereits Linnemann durch mehrtägiges Stehenlassen einer Lösung von Benzhydrol in absolutem Alkohol mit $\frac{1}{10}$ Volumtheil Schwefelsäure erhalten¹⁾. Er bildet gleichfalls ein farbloses Oel, welches bei 288° siedet und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}$. Ber. C 84.90, H 7.55.

Gef. » 84.80, » 7.40.

Wir versuchten, in analoger Weise auch den Leuko-Benzophloroglucintrimethyläther zu methyliren, und erhielten einen Körper, der nach Entfernung des beigemengten Benzaldehyds in Alkohol schwer löslich war. Trotzdem derselbe Körper auch beim Methyliren des Leuko-Benzophloroglucintrimethyläthers mittels Dimethylsulfat oder mittels Methyljodid entstand und die Zusammensetzung des Leuko-Benzophloroglucintetramethyläthers besass, konnte er dennoch den gesuchten Aether nicht vorstellen, da er auch beim Aethyliren der in Rede stehenden Leukoverbindung erhalten wurde. Entscheidend für die Beurtheilung seiner Constitution war der Umstand, dass er sich ganz glatt durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zu einer kochenden alkoholischen Lösung von 1 Mol. Benzaldehyd + 2 Mol. Phloroglucintrimethyläther gewinnen liess. Hiernach charakterisirte er sich als ein Triphenylmethanderivat, als der

Benzal-di-Phloroglucin-trimethyläther,



Diese Verbindung bildet, aus viel Alkohol umkrystallisirt, weisse Prismen vom Schmp. 181—183°, welche von concentrirter Schwefelsäure mit orangerother Farbe gelöst werden. Ihre alkoholische Lösung liefert, mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, am Sonnenlichte

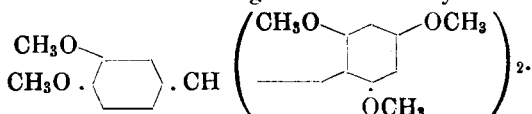
¹⁾ Ann. d. Chem. 133, 17 [1865].

dieselbe Färbung wie diejenige des Leuko-Benzophloroglucintrimethyläthers.

$C_{25}H_{28}O_6$. Ber. C 70.75, H 6.60.
Gef. » 70.56, 70.42, 70.91, » 6.80, 6.72, 6.89.

Interessant ist das Verhalten des Benzal-di-Phloroglucintrimethyläthers bei der Oxydation mit kalter Chromsäurelösung. Er zerfällt in symm. Dimethoxy-benzochinon und Benzaldehyd resp. Benzoësäure.

Veratral-di-Phloroglucin-trimethyläther,



Erhitzt man eine mit einigen Tropfen Salzsäure versetzte alkoholische Lösung des Leuko-Maclurinpentamethyläthers einige Zeit am Rückflusskühler und versetzt dann die eingeeengte Lösung mit Wasser, so erhält man ein dickes Oel, welches nach der Entfernung des beigemengten Veratrumaldehyds (durch Waschen mit wenig Aether) zu einer weissen Masse erstarrt. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man farblose Prismen, welche bei 145—146° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit Orangefarbe aufgenommen werden.

$C_{27}H_{32}O_8$. Ber. C 66.91, H 6.60.
Gef. » 66.58, 66.98, » 6.71, 6.73.

Gegen Sonnenlicht ist diese Verbindung bei Gegenwart von Salzsäure ebenso empfindlich wie der Leuko-Maclurinpentamethyläther; es entsteht schon nach kurzem Stehen die gleiche, schön violette Färbung. Bei der Oxydation mit kalter Chromsäurelösung haben wir symmetrisches Dimethoxy-benzochinon und Veratrumaldehyd resp. Veratrum-säure erhalten.

Der Veratral-di-Phloroglucintrimethyläther lässt sich übrigens auch durch Kochen einer mit einigen Tropfen Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung von 1 Mol. Veratrumaldehyd + 2 Mol. Phloroglucin-trimethyläther darstellen, nur muss man durch Umhüllen des Kolbens mit einem schwarzen Tuch die Reaktionsflüssigkeit vor der Einwirkung des Lichtes schützen.

Zu den Aethern des Leuko-Benzophloroglucintrimethyläthers gelangten wir schliesslich, als wir die Acetylverbindung dieser Verbindung darstellen wollten. Acetylirt man sie nämlich durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat und krystallisirt das erhaltene Acetylproduct aus Methylalkohol resp. Aethylalkohol um, so resultirt der Leuko-Benzophloroglucintetramethyläther resp. der Lenko-Benzophloroglucintrimethyläthyläther.

Der Leuko-Benzophloroglucin-tetramethyläther (2.4.6-Trimethoxy-Benzhydrol-methyläther), $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot C_6H_2(OCH_3)_3$, bildet nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol Prismen, welche bei $79-80^\circ$ schmelzen.

$C_{17}H_{20}O_4$. Ber. C 70.83, H 6.94.

Gef. » 70.81, » 7.14.

Der Leuko-Benzophloroglucin-trimethyläthyläther (2.4.6-Trimethoxy-Benzhydrol-äthyläther), $C_6H_5 \cdot CH(O C_2H_5) \cdot C_6H_2(OCH_3)_3$, krystallisirt in feinen, weissen Nadeln vom Schmp. $72-73^\circ$.

$C_{18}H_{22}O_4$. Ber. C 71.51, H 7.28.

Gef. » 71.40, 71.40, » 7.51, 7.40.

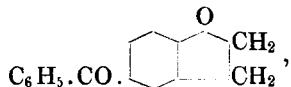
In ganz analoger Weise haben wir auch den Leuko-Maclurin-hexamethyläther (2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-Benzhydrol-methyläther), $C_6H_5(OCH_3)_2 \cdot CH(OCH_3) \cdot C_6H_2(OCH_3)_3$, dargestellt. Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kurzen Prismen, welche bei $94-96^\circ$ schmelzen.

$C_{19}H_{24}O_6$. Ber. C 65.51, H 6.89.

Gef. » 65.28, » 6.98.

Die drei oben beschriebenen Aether wurden nun in Eisessiglösung mit Chromsäure oxydirt. Es zeigte sich, dass sie dieselben Producte liefern wie die nicht ätherificirten Leukoverbindungen. Aus den Aethern des Leuko-Benzophloroglucins erhielten wir symmetrisches Dimethoxybenzochinon und Benzaldehyd resp. Benzoësäure; der Leuko-Maclurinhexamethyläther lieferte symmetrisches Dimethoxybenzochinon und Veratrumaldehyd resp. Veratrumsäure.

Unsere Bemühungen zielen jetzt dahin, das Leuko-Maclurin in das ihm entsprechende Cumaranderivat zu verwandeln, um die letztere Verbindung mit dem Catechin vergleichen zu können. Auch haben wir die Synthese der hypothetischen Muttersubstanz des Catechins (des Leuko-*p*-Benzoylcumarans) in Angriff genommen, indem wir zunächst unter Zugrundelegung der Cumaransynthese von Stoermer und Göhl¹⁾ das *p*-Benzoylcumaran,



darzustellen suchen²⁾.

Bern, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte 36, 2876 [1903].

²⁾ Selbstverständlich soll auch die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Cumarane studirt werden.