

639. St. v. Kostanecki und J. Tambor: Synthese des
Maclurin-pentamethyläthers.

(Eing. am 2. Nov. 1906; mitgeth. i. d. Sitzung am 12. Nov. v. Hrn. F. Ullmann.)

Vor zwölf Jahren haben wir im Anschluss an die Mittheilung von Komarowsky und Kostanecki über das Benzoresorcin¹⁾ zahlreiche Versuche angestellt, um durch Condensation von Protocatechusäure mit Phloroglucin das Maclurin darzustellen. Da wir damals zu günstigem Resultate nicht gelangt sind, so haben wir jetzt die Synthese des vor kurzem²⁾ aus dem Maclurin erhaltenen Maclurin-pentamethyläthers unternommen.

Es war vorauszusehen, dass diese Synthese glücken würde, da einige Aether der Phloroglucinketone durch Einwirkung von Säurechloriden auf Phloroglucintrimethyläther bei Gegenwart eines Condensationsmittels (Chlorzink, Aluminiumchlorid, sublimirtes Eisenchlorid) bereits erhalten worden sind³⁾. In der That gelang es uns, die gewünschte Verbindung in guter Ausbeute zu erhalten, als wir Veratrylchlorid auf Phloroglucintrimethyläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken liessen.

Darstellung des Veratrumaldehyds. Zu einer siedenden Lösung von 50 g Vanillin in wenig Alkohol setzt man 83 g Dimethylsulfat und 75 g heisser, 50-procentiger Kalilauge hinzu. Sobald die stürmische Reaction vorüber ist, versetzt man die Reactionsflüssigkeit mit Wasser, macht sie deutlich alkalisch und schüttelt den gebildeten Veratrumaldehyd mit Aether aus. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleiben schöne, weisse, zu Drusen vereinigte Nadelchen vom Schmp. 58°, die sich aus Aether oder Toluol umkrystallisiren lassen.

Darstellung der Veratrumensäure. Man bereitet eine Lösung von Kaliumhypobromit⁴⁾ durch Eintragen von 10 g Brom in Kalilauge (14 g Kalihydrat und 200 ccm Wasser) und setzt 10 g Veratrumaldehyd hinzu. Die Mischung wird alsdann eine Stunde lang auf einem Sandbade erhitzt unter beständigem Durchleiten eines kräftigen Luftstromes, um den Aldehyd mit dem Oxydationsmittel in innige

¹⁾ Diese Berichte 27, 2000 [1894]. ²⁾ S. die vorstehende Mittheilung.

³⁾ Ciamician und Silber, diese Berichte 27, 1497 [1894]; Friedländer und Schell, diese Berichte 30, 2152 [1897]; Kostanecki und Tambor, diese Berichte 32, 2261 [1899].

⁴⁾ Kaliumhypobromit wurde bereits im Laboratorium von Prof. Hoogewerff von A. R. van Linge (s. Ueber die Einwirkung von Kaliumhypobromit in alkalischer Lösung auf Amide, Inauguraldissertation, Groningen 1896) für die Oxydation von aromatischen Aldehyden (Piperonal, Benzaldehyd) angewandt, indessen ist diese Methode weiteren Kreisen unbekannt geblieben.

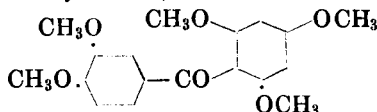
Berührung zu bringen. Nach dem Erkalten filtrirt man von Spuren unveränderten Veratrumaldehyds ab, setzt etwas Natriumbisulfit hinzu und fällt die Veratrumsäure mit Salzsäure aus. Die Ausbeute ist sehr gut.

Darstellung des Veratroylchlorids.

Das Veratroylchlorid ist bereits von H. Meyer¹⁾ mittelst Thionylchlorids dargestellt worden. Wir benutzten hierfür Phosphor-pentachlorid.

10 g Veratrumsäure wurden mit 20 g Schwefelkohlenstoff übergossen und mit 13 g Phosphor-pentachlorid versetzt. Man erwärmt alsdann etwa eine Stunde auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Salzsäure-Entwicklung und unterwirft die erhaltene Flüssigkeit der fractionirten Destillation. Sobald die Temperatur auf 120° gestiegen ist, entfernt man den Kühler und fängt den zwischen 270—277° übergelenden Antheil besonders auf. Er besteht aus fast reinem Veratroylchlorid, welches für weitere Verarbeitung direct benutzt werden kann.

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



Ein inniges Gemisch von 9 g Phloroglucintrimethyläther und 11 g Veratroylchlorid wird mit etwas Schwefelkohlenstoff überschichtet und allmählich mit 12 g Aluminiumchlorid versetzt. Nach 1/2-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade überlässt man die dicke, gelblich roth gefärbte Reaktionsmasse 24 Stunden lang in einem gut verschlossenen Kölbchen sich selbst und trägt sie alsdann in angesäuertes Eiswasser ein. Durch Einleiten von Wasserdampf wird nun der unangegriffene Phloroglucintrimethyläther beseitigt. Aus dem abfiltrirten körnigen Rückstand entfernt man durch Auskochen mit verdünnter Natronlauge die beigemengte Veratrumsäure und krystallisirt ihn schliesslich aus Alkohol um. Ausbeute: Aus 11 g Veratroylchlorid erhielten wir 11 g analysenreinen Maclurin-pentamethyläthers.

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

Gef. » 64.79, » 6.15.

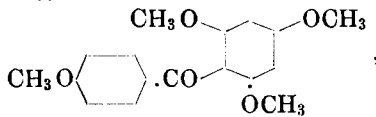
Der Schmelzpunkt dieser Verbindung lag so wie derjenige des natürlichen Maclurin-pentamethyläthers bei 157°. Auch das Gemisch beider Präparate schmolz bei 157°. Zum Ueberfluss haben wir noch das synthetische Product mit Zinkstaub und Alkali reducirt, die entstandene Substanz mit dem von Kostanecki und Lampe beschrie-

¹⁾ Monatsh. f. Chemie **22**, 428 [1901].

benen Leuko-Maclurinpentamethyläther identificirt und sie noch mit kalter Chromsäurelösung oxydirt. Wir erhielten hierbei so wie früher *symm.*-Dimethoxybenzochinon, Veratrumaldehyd und Veratrumssäure.

Im Anschluss an diese Synthese haben wir unter ganz denselben Bedingungen auch das Anisoylchlorid (Kahlbaum) und das Chlorid der Trimethylgallussäure¹⁾ auf den Phloroglucintrimethyläther einwirken lassen und die entsprechenden Ketone ohne Schwierigkeiten erhalten.

Der Anisoyl-Phloroglucin-trimethyläther (2.4.6.4'-Tetramethoxy-benzophenon),



krystallisirt aus Alkohol in fast farblosen, kurzen Prismen, welche bei 146° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe gelöst werden.

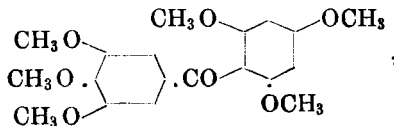
$C_{17}H_{18}O_5$. Ber. C 67.54, H 5.96.
Gef. » 67.85, 67.66, » 6.32, 6.11.

Durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Zinkstaub und Alkali wird er glatt in seine Leukoverbindung (2.4.6.4'-Tetramethoxy-benzhydrol) übergeführt, welche aus verdünntem Alkohol in schneeweissen Nadelchen vom Schmp. 103° krystallisirt.

$C_{17}H_{20}O_5$. Ber. C 67.15, H 6.58.
Gef. » 67.16, » 6.87.

Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit orangerother Farbe aufgenommen. Ihre mit etwas Salzsäure angesäuerte alkoholische Lösung färbt sich am Sonnenlichte violettroth.

Der Trimethylgalloyl-Phloroglucin-trimethyläther (2.4.6.3'.4'.5'-Hexamethoxy-benzophenon),

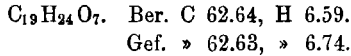


krystallisirt aus verdünntem Alkohol in fast farblosen Blättchen, welche bei 122° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe lösen.

$C_{19}H_{22}O_7$. Ber. C 62.98, H 6.08.
Gef. » 62.94, » 6.28.

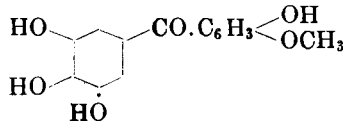
¹⁾ Das Trimethylgalloylchlorid haben wir in ganz gleicher Weise dargestellt, wie wir es oben beim Veratroylchlorid beschrieben haben.

Auch aus diesem Keton liess sich nach der von uns benutzten Methode seine Leukoverbindung (2.4.6.3'.4'.5'-Hexamethoxy-benzhydrol) darstellen. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadelchen vom Schmp. 124—125°, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit orangerother Farbe und färbt sich in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Salzsäure am Sonnenlichte violettroth.

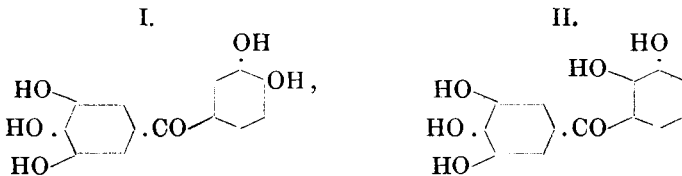


Die leichte Zugänglichkeit des Trimethylgalloylchlorids veranlasste uns, es auch mit dem Veratrol zu dem Trimethylgalloyl-Veratrol zu paaren, welches aus folgendem Grunde ein besonderes Interesse verdient.

Im Jahre 1878 isolirte Etti¹⁾ aus dem Malabar-Kino das Kinoïn, eine farblose, krystallisirte Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6$, welche beim Erhitzen mit Salzsäure auf 120—130° in Brenzcatechin, Gallussäure und Methylchlorid zerfiel. Er sprach deswegen das Kinoïn als einen »Gallussäure-Brenzcatechin-Methyläther« an, und Thomas²⁾ ertheilte dann dieser Verbindung die Constitutionsformel:



zu. Ob das Kinoïn wirklich zu den Oxyketonen zu zählen ist, lässt sich zur Zeit mit Bestimmtheit nicht sagen, da die entscheidende Reaction — Ausfärbung auf gebeizten Streifen — von Etti nicht ausgeführt worden ist. Wenn es aber in der That der Methyläther eines Galloyl-Brenzcatechins (I oder II),



ist, so kann das von uns erhaltene Trimethylgalloyl-Veratrol für die Aufklärung der Constitution des Kinoïns von Wichtigkeit sein.

Das Trimethylgalloyl-Veratrol (3.4.3'.4'.5'-Pentamethoxy-Benzophenon) (Formel III) krystallisirt aus Alkohol in kleinen, zu

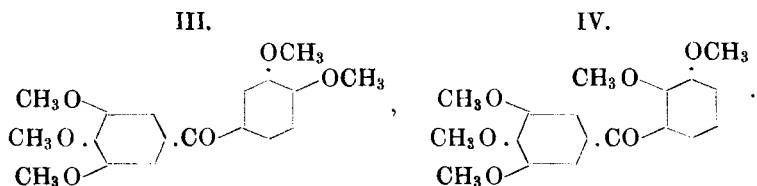
¹⁾ Diese Berichte 11, 1879 [1878].

²⁾ Les matières colorantes naturelles, Paris, Gauthier-Villars.

Rosetten gruppirten Nadelchen, welche bei 118° schmelzen. Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen orange und gehen mit gelber Farbe in Lösung.

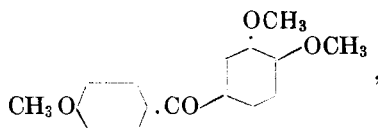
$C_{18}H_{20}O_6$. Ber. C 65.06, H 6.02.
Gef. » 64.97, » 6.17.

Seiner Entstehung nach kann das Trimethylgalloyl-Veratrol entweder die Formel III oder IV besitzen:



Obleich die Formel IV uns a priori unwahrscheinlich war, so haben wir doch noch besonders bewiesen, dass bei der Einwirkung von Säurechloriden auf das Veratrol nicht benachbarte, sondern asymmetrische Veratrolketone entstehen. Wir haben nämlich einerseits Anisoylchlorid auf Veratrol, andererseits Veratroylchlorid auf Anisol einwirken lassen und in beiden Fällen ein identisches Product erhalten.

Das Anisoyl-Veratrol (3.4.4'-Trimethoxy-Benzophenon).



krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadelchen vom Schmp. 98—99°. Beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure färben sich die Kryställchen orange, während die Schwefelsäurelösung gelb gefärbt erscheint.

Analysen des aus Anisoylchlorid und Veratrol dargestellten Ketons:

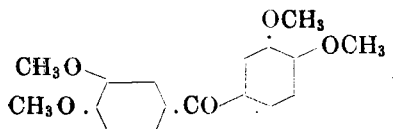
$C_{16}H_{16}O_4$. Ber. C 70.58, H 5.88.
Gef. » 70.33, 70.59, » 6.09, 5.97.

Analyse des aus Veratroylchlorid und Anisol dargestellten Ketons:

$C_{16}H_{16}O_4$. Ber. C 70.58, H 5.88.
Gef. » 70.36, » 6.21.

Schliesslich haben wir noch das

Veratroyl-Veratrol (3.4.3'.4'-Tetramethoxy-Benzophenon),



aus Veratroylchlorid und Veratrol dargestellt. Es bildet aus concentrirtem Alkohol derbe, farblose Prismen, schmilzt bei 145° und verhält sich gegen concentrirte Schwefelsäure wie die anderen Veratrolketone.

$C_{17}H_{16}O_5$. Ber. C 67.54, H 5.96.
Gef. » 67.35, 67.64, » 6.35, 6.21.

Bern, Universitätslaboratorium.

640. B. König und St. v. Kostanecki: Zur Kenntniss der Leukoverbindungen von Oxyketonen.

(Eingegangen am 2. November 1906.)

Das Studium der Leukoverbindungen von Oxyketonen erscheint uns sehr erwünscht, nicht nur wegen der beobachteten Analogie zwischen dem Leuko-Maclurin und dem Catechin, sondern, weil die Möglichkeit vorliegt, dass noch verschiedene von den sog. Gerbstoffen entweder zu dieser Körperklasse gehören oder mit ihr verwandt sind.

Vor der Hand war unser Bestreben, gut krystallisirende Leuko-Oxyketone mit verschiedenen Phenolresten aufzufinden. Wir nahmen zuerst das leicht zugängliche Benzoresorcin in Arbeit und suchten den Leuko-Benzoresorcindimethyläther darzustellen.

Wie aber vor 11 Jahren Kostanecki und Tambor¹⁾ angegeben haben, lässt sich der Benzoresorcin-dimethyläther durch Methylieren des Benzoresorcins mittels Methyljodid nicht gewinnen; es entsteht hierbei in Folge der Substitution eines Wasserstoffatoms des Benzolkernes durch eine Methylgruppe das Benzo-Methylresorcin neben seinem Monomethyläther. Erst die Anwendung des Dimethylsulfats führte uns zu dem gewünschten Product. Methyliert man das Benzoresorcin mit einem Molekül Dimethylsulfat, so erhält man den Benzoresorcin-monomethyläther; wendet man hingegen einen Ueberschuss von Dimethylsulfat an, so entsteht glatt der Benzoresorcin-dimethyläther.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2305 [1895].