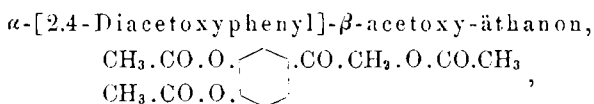


678. Hugo Voswinckel: Über Derivate des Brenzcatechins.

(Eingegangen am 27. November 1909.)

Die nachstehenden Beobachtungen wurden bei Gelegenheit einer schon vor längerer Zeit versuchten Synthese des Adrenalins gemacht.

Wegen der großen Empfindlichkeit der Brenzcatechiu-Derivate mit offenen Hydroxylen wurden die entsprechenden Acetate als Ausgangsprodukte herangezogen.



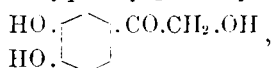
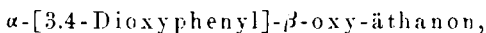
Versucht man die Acetylierung des Chloraceto-brenzcatechins mittels Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat, so werden zwar die Hydroxyle acetyliert, gleichzeitig wird aber auch das Chloratom durch Acetoxyyl ersetzt.

20 g Chloraceto-brenzcatechin, bei 110° getrocknet, 15 g Kaliumacetat (frisch geschmolzen) und 100 ccm Essigsäureanhydrid wurden zum gelinden Sieden erhitzt. Als bald trat Ausscheidung von Chlorkalium ein, die nach 15 Minuten vollendet war. Das Reaktionsgemisch wurde mit Blutkohle behandelt, auf Eis gegossen und über Nacht stehen gelassen. Die ausgeschiedene Krystallmasse wurde in Eisessig aufgenommen und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Die als bald in theoretischer Menge sich ausscheidenden rhombenförmigen Krystallblättchen zeigten den Schmp. 94°.

0.1698 g Sbst.: 0.3564 g CO₂, 0.0792 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₇. Ber. C 57.14, H 4.76.

Gef. » 57.24, » 5.18.



wurde durch Verseifen des vorstehend beschriebenen Triacetats mittels alkoholischer Natronlauge oder auch Natriumalkohol dargestellt.

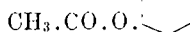
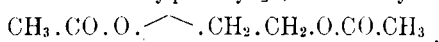
35 g Triacetat wurden in 200 ccm absolutem Alkohol gelöst. Von einer geringen Menge eines unlöslichen weißen Nebenproduktes abfiltriert, mit einer Lösung von 50 g Natriumhydrat in 400 ccm absolutem Alkohol versetzt und 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Das hierbei sich ausscheidende grünlichgelbe Natriumsalz wurde abfiltriert, auf Ton getrocknet, in möglichst wenig Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt, worauf sich fast farblose Prismen abschieden, die, aus Wasser umkrystallisiert, den Schmp. 195° zeigten. Ausbeute: ca. 33% der Theorie.

0.1623 g Sbst. (bei 103° getr.): 0.3387 g CO₂, 0.0735 g H₂O.

C₈H₈O₄. Ber. C 57.14, H 4.76.

Gef. » 56.91, » 5.03.

α -[3.4-Diacetoxyphe nyl]- β -acetoxyäthan,



12 g reines α -[2.4-Diacetoxyphe nyl]- β -acetoxy-äthanon, in 120 ccm Eisessig gelöst, wurden mit 12 g Zinkstaub, der in kleinen Portionen eingetragen wurde, 4 Stunden lang gelinde erwärmt und mit Benzol extrahiert. Nach Abdunsten des Benzols wurde mit Ligroin versetzt, worauf die Masse krystallinisch erstarrte. Durch nochmalige Aufnahme in Benzol und Fällen mit Ligroin wurden farblose Krystallblättchen vom Schmp. 85° erhalten.

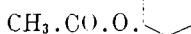
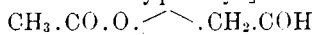
0.1672 g Sbst.: 0.3664 g CO₂, 0.0815 g H₂O.

C₁₄H₁₆O₆. Ber. C 60.00, H 5.07.

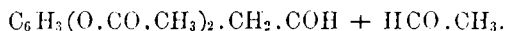
Gef. » 59.77, » 5.42.

Die ursprüngliche Substanz hat demnach ein Atom Sauerstoff verloren und ist in das in der Überschrift bezeichnete Derivat übergegangen.

α -[3.4-Diacetoxyphe nyl]-äthanal,



Eine eigenartige Spaltung erleidet das α -[3.4-Diacetoxyphe nyl]- β -acetoxy-äthan sowohl beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat, als auch beim bloßen Erwärmen auf 130°, entsprechend der Gleichung:



Eine derartige Spaltung durch Wärme scheint noch nicht beobachtet zu sein.

Am nächsten steht ihr wohl die von G. Errera¹⁾ bewirkte Spaltung einiger substituierter Benzyläthyläther in Benzaldehyde und Äthan.

¹⁾ G. Errera, Gazz. chim. Ital. **18**, 193—209 [1887]; diese Berichte **21**, 85 [1888] Ref.

Anmerkung: Das von Nachbauer (Ann. d. Chem. **107**, 246) aufgefundenene Brenzcatechindiacetat zeigt den Schmp. 60° (Nachbauer gibt einen Schmelzpunkt nicht an).

Für das von Dreczowski (Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **25**, 157) aufgefundenene Chloraceto-brenzcatechindiacetat, (CH₃·CO·O)₂C₆H₃·CO·CH₂Cl, wurde der Schmp. 110° gefunden. (Dreczowski gibt 95° an.)

In beiden Fällen kann man zunächst eine Umlagerung durch Wanderung eines Wasserstoffatoms annehmen.

Zur Analyse wurden 0.5 g Substanz im Reagensglas im Schwefelsäurebad eine Stunde auf 130° erwärmt, in absolutem Alkohol aufgenommen, filtriert und mit Wasser versetzt, worauf die neue Substanz in sternförmig gruppierten Täfelchen und großen dünnen Blättern auskristallisierte. Schmp. 88°. Der entwickelte Acetaldehyd wurde in Wasser geleitet und in der üblichen Weise durch ammoniakalische Silberlösung nachgewiesen. Mit Phenylhydrazin gibt die Substanz ein krystallinisches Hydrizon.

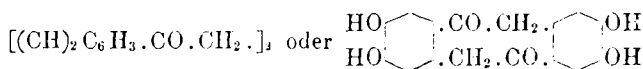
0.1640 g Subst.: 0.3658 g CO₂, 0.0813 g H₂O.

C₁₂H₁₂O₅. Ber. C 61.00, H 5.08.

Gef. » 60.83, » 5.50.

Nebenprodukte.

Bei der Darstellung des Chloracetobrenzcatechins nach verschiedenen Methoden wurde, namentlich wenn Phosphoroxychlorid mit zur Anwendung kam, die Bildung eines höheren Kondensationsproduktes beobachtet, welches sich trotz seiner Schwerlöslichkeit in den letzten Mutterlaugen vorfand. Es scheint



vorzuliegen.

Es krystallisiert aus Alkohol in silberglänzenden, sechseckigen Täfelchen vom Schmp. 261°. In Natronlauge löst es sich mit intensiv grüner Farbe.

Wurde rohes Chloracetobrenzcatechin bei der Behandlung mit Kaliumacetat und Essigsäureanhydrid verwandt, so hinterließ beim Lösen des gebildeten Triacetats in Alkohol oder Eisessig ein Rückstand, der, unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, aus Nitrobenzol umkrystallisiert, wasserhelle rhombenförmige Täfelchen vom

Diese Substanz setzt sich übrigens äußerst leicht unter gleichzeitiger Verseifung der Acetylgruppen mit Aminen um. Übergießt man sie z. B. mit einer 30-prozentigen Methylaminlösung, so entsteht sofort unter Selbsterwärmung in guter Ausbeute das Methylamino-acetobrenzcatechin, (OH)₂C₆H₃.CO.CH₂.NH(CH₃) (Adrenalin).

Für das ebenfalls von Dreczowski, *ibid.*, aufgefundene Acetobrenzcatechindiacetat, (CH₃.CO.O)₂C₆H₃.CO.CH₃, wurde der Schmp. 87° beobachtet. (Dreczowski gibt 78° an.)

Schmp. 253° ergab, die das Tetraacetat des eben erwähnten Nebenproduktes darzustellen schien.

0.1708 g Subst.: 0.3909 g CO₂, 0.0741 g H₂O.

C₂₄H₂₉O₁₀. Ber. C 61.54, H 4.27.

Gef. » 61.77, » 4.82.

Organ. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.

679. E. Schulze und G. Trier: Über die Konstitution des Stachydrins.

[Aus dem Agrikulturchemischen Laboratorium des Eidgen. Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 20. November 1909.)

In einer im April dieses Jahres in der Zeitschrift für physiologische Chemie erschienenen vorläufigen Mitteilung »Über das Stachydrin«¹⁾ haben wir eine von E. Jahns²⁾ über die Konstitution dieser Base ausgesprochene Vermutung widerlegt und es für wahrscheinlich erklärt, daß diese das Methylbetain der Hygrinsäure (Dimethylbetain des α -Prolins) sei; wir stellten zugleich Versuche in Aussicht, deren Zweck die sichere Begründung dieser Anschauung und die Synthese des Stachydrins waren. Wir glaubten durch diese Publikation uns die ungestörte Bearbeitung dieses Gegenstandes gesichert zu haben. Dies ist aber eine Täuschung gewesen.

Im Septemberheft dieser Berichte sagt R. Engeland³⁾ in einer Abhandlung über die Hydrolyse des Caseins, daß die von ihm dargestellte *N*-Methylhygrinsäure ohne Zweifel identisch mit dem Stachydrin sei. Er hat dann im Archiv der Pharmazie⁴⁾ eine Abhandlung über die Konstitution des Stachydrins folgen lassen. Weder in der einen, noch in der anderen Arbeit erwähnt Engeland unsere Mitteilung, die ihm doch nicht unbekannt geblieben sein kann⁵⁾. Dieses Vorgehen Engelands veranlaßt uns, die Resultate unserer Versuche, obwohl sie noch nicht völlig abgeschlossen sind, hier kurz mitzuteilen.

¹⁾ Ztschr. für phys. Chem. **59**, 233 [1909].

²⁾ Diese Berichte **29**, 2065 [1896].

³⁾ Diese Berichte **42**, 2962 [1909].

⁴⁾ Arch. d. Pharm. **247**, 463 [1909]. — Die Redaktion des Archivs erhielt die Abhandlung am 18. September d. J.

⁵⁾ Referate unserer Mitteilung sind auch im Chemischen Zentralblatt, Biochemischen Zentralblatt, der Chemiker-Zeitung, unter Anführung der von uns aufgestellten Strukturformel gebracht worden.