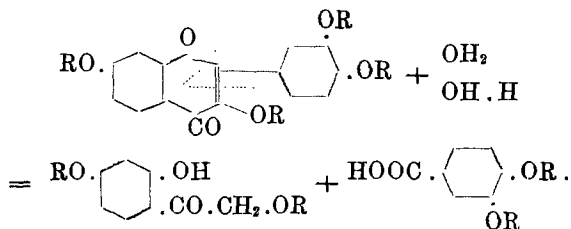


78. J. Tambor und Edmond M. Du Bois: Versuch zur Synthese des Fisetols.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 4. Februar 1918.)

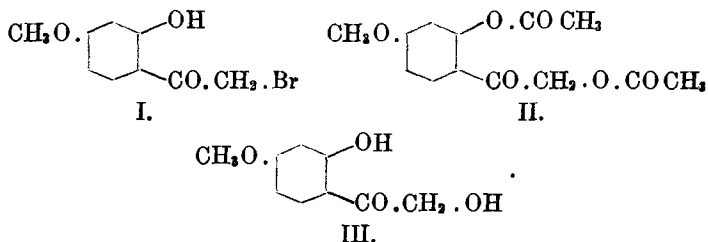
Herzigs schöne Untersuchungen des Fisetins haben gezeigt, daß Fisetin-tetraalkyläther¹⁾ beim Kochen mit alkoholischem Kali nach folgender Gleichung in Dialkyl-fisetol und Dialkyl-protocatechusäure zerfallen:



Das Fisetol (ω -Oxy-resacetophenon), $(\text{HO})_2^{\cdot\cdot} \text{C}_6\text{H}_3(\text{CO.CH}_2.\text{OH})^1$, selbst konnte Herzig durch Entalkylierung seiner Alkyläther nicht gewinnen, da diese beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure verharzten.

Nach langen Versuchen glauben wir, einen gangbaren Weg für die Synthese des Fisetols gefunden zu haben. Die Versuche sind noch nicht zum Abschluß gebracht, weil wir heute das nötige Ausgangsmaterial nicht erhalten können. Wir übergeben die bisher erreichten Resultate trotzdem der Öffentlichkeit, weil auch von anderer Seite²⁾ über diesen Gegenstand gearbeitet wird.

Wir hoffen, zum Fisetol auf folgendem Wege zu gelangen: Der Monomethyläther des ω -Brom-resacetophenons (I.) liefert, mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat gekocht, ein bromfreies Diacetat (II.), das sich mit alkoholischem Kali zum 4-Methyläther des Fisetols (III.) verseifen ließ:



¹⁾ M. 12, 187 [1891].

²⁾ A. Sonn, B. 50, 1264 [1917].

Gelingt es, diesen Methyläther durch Methoden zu entalkylieren, die zur Zeit, als Herzig sich mit der Untersuchung der Alkylo-fisetine und deren Spaltungsprodukte befaßte, noch nicht bekannt waren, so ist die Entstehung des Fisetols selbst zu erwarten.

ω -Brom-resacetophenon-monomethyläther (Formel I).

40 g gepulvertes Aluminiumbromid werden in der gleichen Menge Brom-acetylbromid unter gelindem Erwärmen aufgelöst. Die gelbbraune, sirupöse Lösung versetzt man unter Eiskühlung allmählich mit einer Lösung von 50 g Resorcin-dimethyläther in 100 g Schwefelkohlenstoff und läßt das Ganze unter Abschluß der Luftfeuchtigkeit 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Man gießt das Lösungsmittel von dem harzigen Kolbeninhalt ab und wäscht den Rückstand mehrmals mit Schwefelkohlenstoff. Nach dem Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Eis behandelt man das Ganze mit Wasserdampf, um den nicht in Reaktion getretenen Resorcin-dimethyläther zu entfernen. Wird der ölige Rückstand in eine Kältemischung gestellt, so erstarrt er. Nach dem Abpressen auf Ton wird das Kondensationsprodukt einige Mal aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält weiße, kleine, derbe Prismen, die bei 92° schmelzen und mit Wasserdampf schwer flüchtig sind.

0.1889 g Sbst.: 0.3057 g CO₂, 0.0628 g H₂O. — 0.2077 g Sbst.: 0.1606 g AgBr.

C₉H₉BrO₃. Ber. C 44.08, H 3.70, Br 32.62.
Gef. » 44.14, » 3.69, » 32.91.

Die Bildung des Monomethyläthers statt des zu erwartenden ω -Brom-resacetophenon-dimethyläthers spricht für den Befund von v. Auwers und Pohl¹⁾, daß Blom und Tambor aus Resorcin-dimethyläther, Brom-acetylbromid und Aluminiumchlorid nicht den von ihnen beschriebenen α -Brom-resacetophenon-dimethyläther²⁾, sondern ein Produkt in Händen hatten, das zum größten Teil aus einem Monomethyläther bestand und neben Brom auch Chlor enthielt, indem ein Teil des Broms durch Chlor³⁾ verdrängt worden war.

Kunckell⁴⁾ erhielt jedoch aus Pseudocumol, Pentaäthylbenzol und Aluminiumchlorid die entsprechenden gebromten Ketone.

¹⁾ A. 405, 265 [1914]. ²⁾ B. 38, 3590 [1905].

³⁾ Wegen dieser Tatsache werde ich den von mir beschriebenen α -Brom-chinacetophenon-dimethyläther (B. 44, 3217 [1911]) und den α -Brom-phloracetophenon-trimethyläther (B. 43, 1917 [1910]) aus den entsprechenden Phenoläthern, Brom-acetylbromid und Aluminiumbromid darstellen. Tambor.

⁴⁾ B. 30, 1714 [1897].

Zweifellos ist, daß der α -Brom-resacetophenon-dimethyläther bis heute noch nicht in reinem Zustande erhalten wurde.

In ganz analoger Weise wurde der ω -Chlor-resacetophenon-dimethyläther¹⁾ aus Resorcin-dimethyläther, Chlor-acetylchlorid und Aluminiumchlorid gewonnen, der aus Benzol in weißen Nadeln vom Schmp. 119° krystallisiert und fast denselben Schmelzpunkt besitzt wie das von v. Auwers und Pohl²⁾ dargestellte 5-Methoxy-2-chloraceto-phenol (Schmp. 116°). Die Mischung beider Verbindungen zeigt eine starke Depression des Schmelzpunktes auf 94°.

0.1176 g Sbst.: 0.2418 g CO₂, 0.0564 g H₂O. — 0.1896 g Sbst.: 0.1277 g AgCl.

C₁₀H₁₁ClO₂. Ber. C 55.93, H 5.17, Cl 16.53.
Gef. » 56.07, » 5.33, » 16.66.

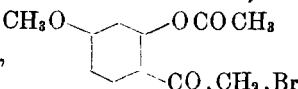
ω -Jod-resacetophenon-monomethyläther.

Bei längerem Kochen des α -Brom-resacetophenon-monomethyläthers mit einer konzentrierten, wäßrigen Jodkaliumlösung bildet sich das analoge Jodprodukt. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in sehr schwach gelb gefärbten Prismen vom Schmp. 102°.

0.1856 g Sbst.: 0.2500 g CO₂, 0.0556 g H₂O. — 0.1135 g Sbst.: 0.0913 g AgJ.

C₉H₉JO₂. Ber. C 36.99, H 3.11, J 43.47.
Gef. » 36.74, » 3.33, » 43.48.

Bei der Acetylierung des ω -Brom-resacetophenon-monomethyläthers mit Acetanhydrid und Schwefelsäure³⁾ entsteht leicht dessen

Acetylverbindung⁴⁾, , die, aus Alkohol

umkrystallisiert, in weißen Nadeln vom Schmp. 83° erhalten wird.

0.1750 g Sbst.: 0.2969 g CO₂, 0.0633 g H₂O.

C₁₁H₁₁BrO₄. Ber. C 45.99, H 3.83.
Gef. » 46.27, » 4.02.

Diese Acetylverbindung dürfte identisch sein mit dem von Friedländer⁵⁾ erhaltenen, in der Seitenkette bromierten Acetyl-päouol vom Schmp. 86—87°.

Acetyliert man den ω -Brom-resacetophenon-monomethyläther in kleinen Mengen mit essigsauerm Natrium und Essigsäure-anhydrid, so entsteht ein bromfreies Produkt, das

¹⁾ Dargestellt und analysiert von Hrn. Dr. H. Großmann.

²⁾ A. 405, 264 [1914].

³⁾ C. Mannich und F. L. Hahn, B. 44, 1548 [1911].

⁴⁾ Dargestellt und analysiert von Hrn. Dr. H. Großmann.

⁵⁾ B. 30, 301 [1897].

Diacetat des Fisetol-4-monomethyläthers (Formel II), das aus Alkohol in weißen, stark glänzenden Schuppen erhalten wird, die bei 86° schmelzen.

0.1500 g Sbst.: 0.3234 g CO₂, 0.0710 g H₂O.
 C₁₈H₁₄O₆. Ber. C 58.62, H 5.30.
 Gef. » 58.80, » 5.26.

Der Fisetol-4-monomethyläther (Formel III) entsteht aus seinem Diacetat durch kurzes Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge. Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung wird mit Äther behandelt. Diese läßt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein braunrotes Öl zurück, das in der Kälte erstarrt. Nach dem Abpressen auf Ton wird der Körper öfters aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so fast farblose Schuppen, die bei 128° schmelzen.

0.2044 g Sbst.: 0.4448 g CO₂, 0.0984 g H₂O.
 C₉H₁₆O₄. Ber. C 59.31, H 5.54.
 Gef. » 59.35, » 5.35.

Es bleibt noch die letzte Phase der Reaktion durchzuführen, die Entalkylierung des Fisetol-4-monomethyläthers, um zum Fisetol selbst zu gelangen.

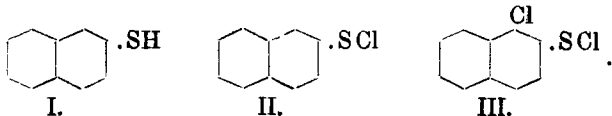
Bern, Universitätslaboratorium.

79. Th. Zincke und K. Eismayer: Über β -Naphthylschwefelchloride.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 5. Februar 1918.)

Naphthylschwefelchloride, der Formel II und III entsprechend, lassen sich leicht aus dem 2-Naphthylmercaptan (I.) durch Einwirkung der berechneten Menge von Chlor in Chloroformlösung darstellen. Bei Anwendung von überschüssigem Chlor geht die Einwirkung weiter, man erhält rote, nicht krystallisierende Öle, die stark nach Chlorschwefel riechen.



Die Verbindung II, das 2-Naphthylschwefelchlorid, ist wenig beständig, sie zersetzt sich schon an trockener Luft unter Bildung verschiedener Produkte, darunter das bekannte 2.2'-Dinaphthylsulfid.