

309. Adolf Sonn und Wolfgang Bülow: Zur Kenntnis der Tautomerie bei Phloroglucin-Abkömmlingen. Über Monomethyl-derivate des Phloracetophenons.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 30. Juni 1925.)

Auf Grund verschiedener Bildungsweisen sind für das Phloracetophenon zwei Strukturformeln aufgestellt worden. G. Heller¹⁾ erhielt das Keton durch partielle Verseifung des Triaceto-triketo-hexamethylens und betrachtete es als Monoaceto-triketo-hexamethylen (I). Dagegen hat H. Leuchs²⁾, der durch Verseifung des sogenannten Jerdanschen Lactons (II) zum Phloracetophenon gelangte, die benzoide Struktur (III) angenommen; auch K. Hoesch³⁾, der das Phloracetophenon durch Einwirkung von Acetonitril auf Phloroglucin synthetisierte, schloß sich der Ansicht von Leuchs an.

Während Di- und Trimethyläther des Phloracetophenons mit Aldehyden unter der Einwirkung von Alkali glatt Chalkone liefern⁴⁾, gibt das Phloracetophenon selbst keine Kondensationsprodukte, eine Tatsache, die, wie schon vor einigen Jahren⁵⁾ hervorgehoben wurde, zugunsten der Hellerschen Auffassung spricht, wenn man zunächst noch von der dritten Möglichkeit einer Enol-Keto-Struktur des Phloracetophenons absieht. Es war nun von Belang, das Verhalten der Monomethyläther des Phloracetophenons gegenüber Aldehyden zu untersuchen.

Bisher waren Phloracetophenon-monomethyläther unbekannt. Einen Äther gewannen wir leicht, als wir auf Phloroglucin-monomethyläther nach der Methode von Hoesch Acetonitril einwirken ließen. Es zeigte sich, daß der so erhaltene Monomethyläther sich mit Anisaldehyd in alkalischer Lösung glatt zum Chalkon $C_6H_2(OH)_2(OCH_3).CO.CH:CH.C_6H_4.OCH_3$ kondensieren ließ. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Acetogruppe in *o*-Stellung zum Methoxyl-Rest des Phloroglucins in den Kern getreten ist; wir betrachten die Verbindung vorläufig als Abkömmling des benzoiden Phloracetophenons (IV). Einen isomeren Monomethyläther erhielten wir durch partielle Methylierung des Phloracetophenons mit Diazo-methan. Trägt man Phloracetophenon in fester Form in eine ätherische Lösung von Diazo-methan (1 Mol.) ein und schüttelt nach 1-2-tägigem Stehen die Äther-Lösung zuerst mit Soda-Lösung und dann mit verdünnter Natronlauge wiederholt durch, so erhält man beim Ansäuern eine Reihe von Fraktionen, aus denen sich außer unverändertem Phloracetophenon und etwas Phloracetophenon-dimethyläther eine Verbindung vom Schmp. 136 bis 137° isolieren läßt, die nach Zusammensetzung und Eigenschaften sich als einen Monomethyläther des Phloracetophenons erweist. Überschüssiges Diazo-methan führt ihn in den schon lange bekannten Dimethyläther⁶⁾ über. Der auf diese Weise erhaltene Monomethyläther kann mit Aldehyden nicht kondensiert werden; wir geben ihm vorläufig Formel V. Nach dem Ergebnis der Methylierung mit Diazo-methan würde dem Phloracetophenon die

¹⁾ B. 45, 423 [1912], 48, 1286 [1915]. ²⁾ B. 48, 140 [1915].

³⁾ B. 48, 1130 [1915]. ⁴⁾ v. Kostanecki, B. 37, 793 [1904].

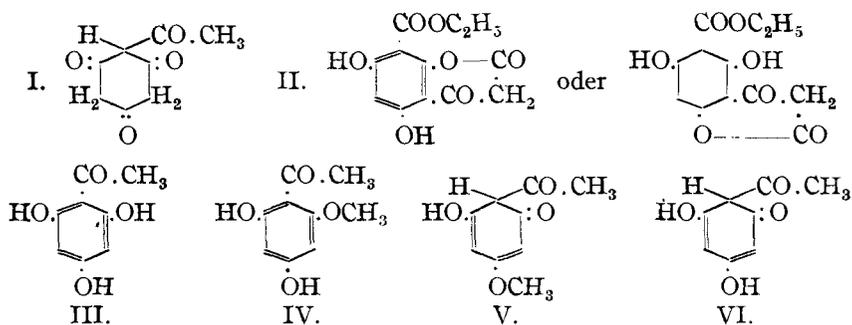
⁵⁾ A. Sonn, B. 52, 255 [1919].

⁶⁾ Über die Phloracetophenon-dimethyläther wird später Näheres mitgeteilt werden.

Struktur VI zukommen⁷⁾. Mit dieser Dienol-keto-Formel steht das Verhalten des Phloracetophenons bei der Acylierung in bestem Einklang. Während das Phloroglucin in wäßrig-alkalischer Lösung beim Schütteln mit Chlor-ameisensäure-ester leicht 3 Carbomethoxygruppen aufnimmt, tritt ins Molekül der Phloroglucin-carbonsäure unter gleichen Versuchsbedingungen nur eine Carbomethoxygruppe (sicherlich in *p*-Stellung zum Carboxyl) ein. Beim Versuch nun, in das Phloracetophenon in wäßrig-alkalischer Lösung nur ein Carbomethoxyl einzuführen, entstand ein di-substituiertes Produkt. Unter den verschiedensten Versuchsbedingungen konnten beim Arbeiten mit einem Mol. Chlor-ameisensäure-ester nur ganz geringe Mengen des Monocarbomethoxy-phloracetophenons erhalten werden; außer der Dicarbomethoxy-Verbindung wurde in diesen Fällen unverändertes Phloracetophenon aus dem Reaktionsgemisch isoliert. Hingegen nimmt das Phloracetophenon, ebenso wie die Phloroglucin-carbonsäure, 3 Mol. Carbomethoxyl auf, wenn man die Acylierung in wasserfreien Lösungsmitteln bei Gegenwart von *N*-Dimethyl-anilin vornimmt.

Ähnliche Beobachtungen wurden bei der partiellen Verseifung der Carbomethoxy-Verbindungen gemacht. Läßt man auf das Tricarbomethoxy-phloracetophenon genau 2 Mol. oder auf die Dicarbomethoxy-Verbindung 1 Mol. *n*-Natronlauge einwirken, so kommt man nicht zum Monocarbomethoxy-phloracetophenon — es konnte in einem Falle allerdings eine geringe Menge nachgewiesen werden —, sondern man erhält ein Gemisch von Phloracetophenon mit dem Dicarbomethoxy-Derivat.

In Übereinstimmung mit den Erfahrungen, die bei der Einführung der Carbomethoxy-Gruppe gemacht wurden war beim Schütteln des Phloracetophenons in wäßrig-alkalischer Lösung mit einem Mol. Benzoylchlorid vorwiegend das Di-benzoyl-Produkt entstanden; aus der Mutterlauge ließ sich zwar die Monobenzoyl-Verbindung in etwas größerer Menge isolieren als das entsprechende Monocarbomethoxy-Derivat bei der Carbomethoxylierung. Es soll nach weiteren Beweisen für die oben angenommene Struktur des Phloracetophenons gesucht werden.



Beschreibung der Versuche.

Phloracetophenon-monomethyläther (IV?).

In eine Lösung von 5 g Phloroglucin-monomethyläther und 2 g Acetonitril in 40 ccm trockenem Äther wurde nach Zusatz von 3 g frisch

⁷⁾ Die Formel soll zum Ausdruck bringen, daß nur 2 Oxygruppen des Phloracetophenons Phenol-Charakter haben.

geschmolzenem, fein pulverisiertem Zinkchlorid etwa 3 Stdn. ein langsamer Strom von gut getrockneter Chlorwasserstoffsäure eingeleitet. Nach etwa 15 Min. trat Trübung ein, und es bildeten sich 2 Schichten, von denen die untere allmählich vollkommen erstarrte. Am nächsten Tage wurde der Äther abgossen, das Ketimid-Chlorhydrat in 100—150 ccm Wasser gelöst und die Lösung $\frac{1}{2}$ Stde. zum Sieden erhitzt. Bereits beim Kochen begann die Abscheidung von Krystallen, die nach dem Erkalten das Gefäß breiartig erfüllten: 4.5 g. Aus heißem Wasser krystallisierte der Phloracetophenon-monomethyläther in farblosen, langen Nadeln, die bei 205—207° schmolzen.

0.1622 g Sbst.: 0.3551 g CO₂, 0.0762 g H₂O.

C₉H₁₀O₄ (182.1). Ber. C 59.32, H 5.53. Gef. C 59.73, H 5.40.

Das *O*-Monomethyl-phloracetophenon ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, schwerer in Benzol und Äther, so gut wie unlöslich in Ligroin. Die wäßrige oder alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rotviolett. In konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit intensiv gelber Farbe.

4-Methoxy-2'.4'-dioxy-6'(?)-methoxy-chalkon (Naringenin-4.6'(?)-dimethyläther) C₆H₂(OH)₂^{2'.4'}(OCH₃)^{8'(3)}CO.CH:CH.C₆H₄.OCH₃⁴.

Eine Lösung von 0.2 g Phloracetophenon-monomethyläther und 0.2 g Anisaldehyd in 2 ccm Alkohol wurde nach Zusatz von 3 ccm 33-proz. Kalilauge 24 Stdn. in einem verschlossenen Gefäß sich selbst überlassen. Den beim Ansäuern der dunkelrot gewordenen Lösung ausgeschiedenen orangefarbenen Niederschlag nahm man in Äther auf und schüttelte die Lösung mit Natriumbicarbonat-Lösung durch. Der nach dem Vertreiben des Äthers zurückgebliebene bräunliche Rückstand krystallisierte aus Methylalkohol in derben, bräunlich-gelben Krystallen, die bei 169° schmolzen.

0.1043 g Sbst.: 0.2583 g CO₂, 0.0508 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₆. Ber. C 67.17, H 5.37. Gef. C 67.55, H 5.45.

Das Chalkon ist leicht löslich in Benzol, Alkohol und Aceton, schwer in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser. Die alkohol. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot gefärbt.

Phloracetophenon-monomethyläther (V?).

Zu 350 ccm einer ätherischen Diazo-methan-Lösung, die in 1 ccm 9.45 mg Diazo-methan enthielt, wurden 11 g Phloracetophenon gegeben. Nach 2-tägigem Stehen schüttelte man die Lösung 5-mal mit je 100 ccm *n*-Natriumbicarbonat-Lösung (Fraktionen A), dann 5-mal mit je 15 ccm einer durch das doppelte Volumen Wasser verdünnten 2-*n*. Natronlauge (Fraktionen B) und schließlich 5-mal mit je 30 ccm der Natronlauge (Fraktionen C) durch. Die einzelnen Fraktionen wurden angesäuert, die Niederschläge abfiltriert und getrocknet. Der in Äther verbliebene Rückstand (0.3 g) schmolz bei 70—72°.

Aus der Zusammenstellung geht hervor, daß die ersten Fraktionen hauptsächlich unverändertes Phloracetophenon enthielten; die weiteren Fraktionen waren unreiner.

A)	Fraktion	Menge	Schmp.	Bemerkungen
	1	1.7 g	205—207°	Beim Ansäuern sofort fest.
	2	1.1 „	195—205°	„ „ „ „
	3	0.6 „	130—190°	„ „ etwas langsamer fest.
	4	0.4 „	110—140°	„ „ „ „ „
	5	0.3 „	125—130°	„ „ „ „ „

B)	Fraktion	Menge	Schmp.	Bemerkungen
	1	1.5 g	80—125°	Wurde erst allmählich ganz fest.
	2	1.6 „	136°	Sofort fest; bis auf eine geringe Trübung in Soda löslich.
	3	1 „	110—135°	Wurde allmählich fest. Der in Soda unlösliche Anteil schmolz bei 75—80°.
	4	0.3 „	} 75—80°	Wurde ziemlich rasch fest.
	5	0.3 „		„ „ „ „

Die Fraktion 2 war die reinste; durch Umlösen aus viel heißem Wasser wurden lange, dünne Nadeln erhalten, die bei 136—137° nach vorhergehender Sinterung schmolzen.

20.25 mg Sbst.: 44.070 mg CO₂, 10.015 mg H₂O.

C₉H₁₀O₄. Ber. C 59.31, H 5.53. Gef. C 59.35, H 5.53.

Der Phloracetophenon-monomethyläther ist in Alkohol, Äther und Benzol sehr leicht löslich. Die alkohol. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung; konz. Schwefelsäure löst mit intensiv gelber Farbe. Er konnte mit Aldehyden nicht kondensiert werden. Gegenüber Alkali ist die Verbindung viel beständiger als das Phloracetophenon.

C) Sämtliche Fraktionen enthielten die gleiche Verbindung, von Wasser schwer benetzbare Krystalle vom Schmp. 80—82° (0.8 g). Der nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol gefundene Schmp. 83° deutete darauf hin, daß die Verbindung identisch sein könnte mit *O*-Dimethylphloracetophenon, für das sich in der Literatur die Schmp. 85—88° und 82—83° finden. Da die Analyse nicht scharf stimmende Werte lieferte (ber. C 61.2, H 6.12; gef. C 62.11, H 6.54), wurde die Verbindung mit Anisaldehyd zum Chalkon kondensiert. Das schön krystallisierte, gelbgefärbte 2'-Oxy-4'.6'.4-trimethoxy-chalkon schmolz bei 115—117°, während v. Kostanecki und Tambor⁸⁾ als Schmelzpunkt 113° angegeben haben.

5.530 mg Sbst.: 13.960 mg CO₂, 3.015 mg H₂O.

C₁₈H₁₈O₅ (314). Ber. C 68.79, H 5.73. Gef. C 68.85, H 6.10.

O-Dicarbomethoxy-phloracetophenon, C₆H₂(OH)(O.COCH₃)₂.CO.CH₃ und *O*-Monocarbomethoxy-phloracetophenon, C₆H₂(OH)₂(O.COCH₃).CO.CH₃.

5 g Phloracetophenon wurden mit 27 ccm *n*-NaOH übergossen, wobei nur teilweise Lösung eintrat und nach Zugabe von 3 ccm Chlor-ameisensäuremethylester ca. 20 Min. kräftig geschüttelt. Der sehr bald auftretende flockige

⁸⁾ B. 37, 792 [1904].

Niederschlag, der sich zu einem harten Klumpen zusammenballte, wurde filtriert, mit Wasser gut ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute 6.5 g. Das Rohprodukt schmolz unscharf bei ca. 100°. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde das *O*-Dicarbomethoxy-phloracetophenon in Form von sehr weichen Nadeln vom Schmp. 114—115° erhalten.

0.1332 g Subst.: 0.2469 g CO₂, 0.0500 g H₂O.

C₁₂H₁₂O₈. Ber. C 50.70, H 4.25. Gef. C 50.57, H 4.20.

Die Dicarbomethoxy-Verbindung ist in Wasser kaum löslich, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in Äther. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rot. Das *O*-Dicarbomethoxy-phloracetophenon wurde der Einwirkung von Diazo-methan unterworfen. Beim Schütteln der ätherischen Lösung mit einer 2-n. Alkali-Lösung ging die Verbindung unter Verseifung der Carbomethoxy-Gruppen allmählich in den wäßrigen Teil über, was an der immer stärker werdenden Gelbfärbung zu erkennen war. Beim Ansäuern fiel ein schwach rötlich-gelber Niederschlag aus, der bei etwa 175—180° schmolz. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus viel Wasser konnte der Schmelzpunkt auf 204° gesteigert werden. Eine Mischschmelzpunkt-Bestimmung mit dem aus Trinitro-benzol dargestellten *O*-Monomethyl-phloracetophenon vom Schmp. 205—207° ergab keine Depression.

Aus der beim Umkrystallisieren der Dicarbomethoxy-Verbindung hinterbliebenen alkohol. Mutterlauge schied sich beim starken Verdünnen mit Wasser in geringer Menge ein weißer Niederschlag ab, der durch wiederholtes Umkrystallisieren aus ganz verd. Alkohol in reinem Zustande in Form von langen, dünnen Nadeln erhalten werden konnte. Die Verbindung erwies sich als das Monocarbomethoxy-Derivat des Phloracetophenons.

0.1505 g Subst.: 0.2932 g CO₂, 0.0624 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₆. Ber. C 53.10, H 4.46. Gef. C 53.15, H 4.60.

Das *O*-Monocarbomethoxy-phloracetophenon schmilzt bei 152°. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, wenig in Wasser.

Es wurde danach gestrebt, durch Abänderung der Versuchsbedingungen bei der Einwirkung von Chlor-ameisensäure-methylester auf Phloracetophenon das Monocarbomethoxy-Derivat in größerer Menge zu erhalten. So wurde durch Zugabe geringer Mengen Aceton zu der wäßrig-alkalischen Lösung dafür gesorgt, daß das Phloracetophenon vor dem Zufügen des Chlorids vollkommen gelöst war. Es wurde weiter der Gang der Reaktion bei verschiedenen Temperaturen (—10°, 0°, 14—15°, 45°) verfolgt. Bei allen Versuchen unterwarf man das sich in fester Form ausscheidende Reaktionsprodukt — bei der höheren Temperatur hatte sich zunächst ein Öl abgeschieden, das beim Verdünnen mit Wasser jedoch erstarrte — einer sorgfältigen fraktionierten Fällung aus einer heißen alkoholischen Lösung durch allmähliches Verdünnen mit Wasser. Die beste Ausbeute an Monocarbomethoxy-phloracetophenon wurde bei dem Versuch bei Zimmertemperatur erzielt; sie betrug jedoch nicht über 10% d. Th. In den übrigen Fällen konnte entweder überhaupt kein Mono-Produkt oder nur Spuren davon isoliert werden.

O-Tricarbomethoxy-phloracetophenon,



Zu 7 g Phloracetophenon, das in einer Stöpselflasche mit 45 ccm trockenem Benzol übergossen war, gab man 35 g frisch destilliertes *N*-Dimethyl-anilin. Nach dem Abkühlen in einer Kältemischung wurden 32 g Chlor-ameisensäure-methylester (7 Mol.) in 2 Portionen hinzugefügt. Bei anhaltendem Schütteln unter zeitweiligem Kühlen ging das Phloracetophenon allmählich in Lösung; es bildeten sich zwei Flüssigkeitsschichten, eine

obere fast farblose und eine untere graugrünliche. Nach etwa 2-stdg. Einwirkung wurde mit 100 ccm Chloroform verdünnt, wobei wieder eine einheitliche Lösung entstand, zur Entfernung des überschüssigen *N*-Dimethylanilins mit 10-proz. Schwefelsäure, dann mit Wasser durchgeschüttelt und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum hinterblieb ein gelbliches, zähflüssiges Öl, das in der Kälte allmählich erstarrte. Um die auf Ton getrocknete Substanz von den geringen Mengen unvollständig carbomethoxylierten Derivate zu befreien, wurde sie kurze Zeit mit stark verdünntem Alkali behandelt, gut ausgewaschen und schließlich aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute: 50% d. Th.

0.1544 g Sbst.: 0.2767 g CO₂, 0.0564 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₁₀. Ber. C 49.12, H 4.12. Gef. C 48.89, H 4.08.

Das *O*-Tricarbo-methoxy-phloracetophenon schmilzt bei 65°; es ist in Wasser unlöslich; in Alkohol löst es sich ziemlich leicht, in Äther und Aceton leicht; aus den Lösungen in Alkohol und Aceton fällt es auf Zusatz von Wasser zunächst ölig aus. In überschüssigem verd. Alkali löst es sich in der Kälte langsam, bedeutend schneller beim Erwärmen unter Verseifung der Carbo-methoxy-Gruppen. Die alkohol. Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Bei der Einwirkung von 1 bzw. 2 Mol. Alkali auf das Tricarbo-methoxy-phloracetophenon — 0.2 g Keton wurden in 1.5 ccm Aceton gelöst und 1 bzw. 2 Mol. *n*-NaOH hinzugefügt — hatte sich nach 24-stdg. Stehen Natriumcarbonat abgeschieden. Nach dem Verdampfen des Filtrats hinterblieb bei beiden Versuchen die Dicarbo-methoxy-Verbindung, bei Anwendung von 2 Mol. Natronlauge verunreinigt durch Phloracetophenon.

O-Dibenzoyl-phloracetophenon, (HO)(C₆H₅CO.O)₂C₆H₂.CO.CH₃.

Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid (1 Mol.) auf die Lösung von Phloracetophenon in wäßriger Natronlauge (1 Mol.) schied sich ein Produkt ab, das unscharf gegen 160° schmolz. Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus absol. Alkohol konnte eine Verbindung in reinem Zustande erhalten werden, die sich als *O*-Dibenzoyl-phloracetophenon erwies.

0.1068 g Sbst.: 0.2745 g CO₂, 0.0416 g H₂O.

C₂₂H₁₆O₆. Ber. C 70.19, H 4.28. Gef. C 70.10, H 4.35.

Das *O*-Dibenzoyl-phloracetophenon schmilzt bei 109—110°. Es ist in heißem Alkohol und Äther leicht löslich, in Wasser unlöslich.

Aus der alkohol. Mutterlauge des Dibenzoyl-Derivats konnte durch wiederholtes fraktioniertes Füllen und Umkrystallisieren aus stark verd. Alkohol schließlich das reine *O*-Monobenzoyl-phloracetophenon in krystallisierter Form erhalten werden; die Ausbeute ist besser, als bei der entsprechenden Monocarbo-methoxy-Verbindung.

0.1054 g Sbst.: 0.2561 g CO₂, 0.0430 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₅. Ber. C 66.15, H 4.44. Gef. C 66.27, H 4.56.

Das *O*-Monobenzoyl-phloracetophenon schmilzt nicht ganz scharf bei 177—178°. Es ist auch in kaltem Alkohol leicht löslich. Mit Eisenchlorid geben beide Benzoyl-Derivate eine rotviolette Färbung. Durch Einwirkung von verd. Alkali, in dem beide Verbindungen leicht löslich sind, werden in der Kälte die Benzoylgruppen abgespalten.

O, O', O''-Triacetyl-phloracetophenon, $(\text{CH}_3\text{CO.O})_3\cdot\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$.

In wäßrig-alkalischer Lösung ließ sich Phloracetophenon nicht acetylieren. Es wurden daher 3.4 g Phloracetophenon mit trockenem Benzol übergossen und nach Zusatz von 11 g frisch destilliertem *N*-Dimethyl-anilin mit 8 g Acetylchlorid geschüttelt (vergl. oben die Darstellung von Dicarbo-methoxy-phloracetophenon). Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum hinterbliebene ölige Rückstand erstarrte sehr bald 3.1 g. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem absol. Alkohol wurde die Triacetylverbindung in reinem Zustande erhalten; die feinen Nadelchen schmelzen bei 90°.

0.2028 g Sbst. verbrauchten bei der Acetyl-Bestimmung 10.20 ccm $n/5$ -KOH.
 $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_7$ (294.1). Ber. für 3 Acetylgruppen: 10.35 ccm $n/5$ -KOH.

Bei ungestörter Krystallisation aus viel Alkohol wurde das *O*-Triacetyl-phloracetophenon in schön ausgebildeten, etwa $\frac{1}{2}$ cm langen, vierkantigen Prismen erhalten. Es ist löslich in Äther, wenig in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Die alkohol. Lösung gibt, auch in ganz reinem Zustande, mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung. Von verd. Alkali wird die Verbindung allmählich mit gelber Farbe aufgenommen, wobei die Acetylgruppen abgespalten werden.

Aus der alkohol. Mutterlauge der Triacetyl-Verbindung konnte durch Fällen mit Wasser eine nach dem Umkrystallisieren aus stark verd. Alkohol bei 164—165° schmelzende Verbindung (Mono- oder Diacetyl-phloracetophenon?) isoliert werden, die jedoch nicht näher untersucht wurde. Die weißen, verfilzten Nadeln waren in Alkali leicht löslich und gaben mit Eisenchlorid Rotfärbung.

2.4.6-Trinitro-acetophenon, $(\text{NO}_2)_3\cdot\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$.

Eine Suspension von 3 g symm. Trinitro-benzaldehyd⁹⁾ in absol. Äther wurde allmählich mit einer ätherischen Diazo-methan-Lösung versetzt. Unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung färbte sich die ätherische Lösung dunkelrot, und während der Aldehyd allmählich verschwand, schied sich ein orangeroter, mehr flockiger Niederschlag aus. Die neue Verbindung konnte nicht in gut krystallisiertem Zustande erhalten werden. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 90—92°. In den meisten organischen Lösungsmitteln — mit Ausnahme von Äther — ist sie leicht löslich; auch von heißem Wasser wird sie aufgenommen, fällt jedoch beim Erkalten ölig aus.

Das Phenyl-hydrazon krystallisierte aus heißem Alkohol in prächtig samtartig glänzenden, roten Blättchen, die bei 193—194° schmolzen.

4.70 mg Sbst.: 0.810 ccm N (16°, 764 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_5$. Ber. N 20.34. Gef. N 20.46.

O-Carbomethoxy-*p*-oxybenzaldehyd, $\text{CH}_3\text{OOC.O}^4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHO}^1$.

Eine Lösung von 5 g *p*-Oxy-benzaldehyd in 35 ccm *n*-Natronlauge wurde nach dem Abkühlen in Eis zweimal mit je 2 ccm Chlor-ameisensäure-methylester kräftig geschüttelt. Es schied sich ein dicker, weißer Niederschlag ab, der aus Alkohol bei Zugabe von Wasser bis zur beginnenden Trübung in Form von verfilzten Nadeln erhalten wurde.

0.1525 g Sbst.: 0.3354 g CO_2 , 0.0625 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$. Ber. C 59.99, H 4.5. Gef. C 60.0, H 4.58.

⁹⁾ Sachs, B. 35, 1236 [1902].

Der *O*-Carbomethoxy-*p*-oxybenzaldehyd ist in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich. Er schmilzt bei 41—42°. Die Verbindung ist bereits von K. W. Rosenmund¹⁰⁾ durch katalytische Reduktion des *O*-Carbomethoxy-*p*-oxybenzoylchlorids erhalten, jedoch als eine bereits bei 18.5° schmelzende Substanz beschrieben worden.

310. Adolf Sonn und Erich Patschke: Zur Kenntnis der Benzol-Substitution. Über den verschiedenen Einfluß einiger Alkyloxy-Gruppen bei der Aldehyd-Synthese mittels Blausäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 30. Juni 1925.)

Trotz des sehr großen Materials an Versuchen und Beobachtungen über die „Orientierung“ bei der Substitution von Benzol-Abkömmlingen ist nur sehr wenig bekannt geworden über den Einfluß, welche geringe Unterschiede in der orientierenden Gruppe auf die Reaktion ausüben. So weiß man z. B., daß die Alkyloxy-Gruppe den neu eintretenden Substituenten in die *para*- und *ortho*-Stellung dirigiert; ob und inwieweit aber die einzelnen Alkylreste dabei verschiedenen Einfluß haben, war bisher nicht untersucht. In diesem Sinne haben wir das Verhalten von Resorcin-dialkyläthern mit zwei verschiedenen Alkylgruppen bei der Substitution geprüft, und zwar wählten wir als neu eintretenden Substituenten die nach der Methode von Gattermann¹⁾ mittels wasserfreier Blausäure und Salzsäure leicht einzuführende Aldehyd-Gruppe, die nach den Beobachtungen Gattermanns stets in die *para*-Stellung zum Alkyloxy-Rest tritt. Eine Bestimmung der Mengenverhältnisse der entstandenen isomeren Aldehyde mußte über die orientierende Kraft der Alkylgruppen im Verhältnis zueinander Aufschluß geben. Eine sterische Behinderung der neu eintretenden Gruppe durch die am Kern vorhandenen Äther-Radikale, die bei etwaiger Verschiedenheit ein falsches Bild der wirklichen Direktionskraft der einzelnen Alkylgruppen geben würde, hielten wir nicht für wahrscheinlich.

Es wurden in Resorcin-monomethyläther die Äthyl-, *n*-Propyl-, Allyl- und Benzyl-Gruppe eingeführt und mit diesen dialkylierten Äthern die Gattermannsche Aldehyd-Synthese mittels Blausäure durchgeführt. Da die Alkylgruppen durch Aluminiumchlorid zum Teil hätten abgespalten werden können, nahmen wir die Kondensation bei Gegenwart von Zinkchlorid vor. Nach dem Zersetzen der Aldimid-Chlorhydrate durch kurzes Aufkochen mit Wasser wurden die Aldehyde über die Natriumbisulfit-Verbindung gereinigt. Oxy-aldehyde durch Verseifung der Äthergruppen waren, soweit es sich um die Methyl-, Äthyl-, *n*-Propyl- und Allyl-Gruppe handelte, nicht oder so gut wie nicht entstanden. Die Ausbeute an Aldehyden betrug im Durchschnitt 50—60% der Theorie.

Zur Bestimmung des Mengenverhältnisses der entstandenen isomeren Aldehyde wurde die Erstarrungspunkt-Methode²⁾ angewandt. Die hierzu nötigen reinen gemischt-dialkylierten Resorcylaldehyde

¹⁰⁾ B. 51, 592 [1918].

¹⁾ A. 357, 313 ff. [1907].

²⁾ vergl. Holleman, Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern, S. 26 ff.