

III. Hydrochinon: 2.0 g $(C_6H_5)_2Hg$ wurden mit 50 ccm Benzol und 0.6 g Hydrochinon 24 Stdn. auf 250° erwärmt. Nach beendigter Einwirkung hatte sich Hg unter Chinon-Bildung abgeschieden.

IV. Diphenylamin: 1.0 g $(C_6H_5)_2Hg$ wurde 24 Stdn. mit 2 g Diphenylamin in 10 ccm Benzol in einem Viscosin-Thermostaten auf 150° erwärmt. Hierbei hatten sich 0.0061 g = 1.08 % Hg abgeschieden; dieselbe Reaktion hatte bei 200° eine Hg-Abscheidung von 0.0693 g = 12.27 % zur Folge.

V. Anilin: 1.0 g $(C_6H_5)_2Hg$ wurde 48 Stdn. mit 8 ccm Benzol und 2 ccm Anilin in einem Viscosin-Thermostaten auf 200° erwärmt; dabei hatten sich 0.0697 g Hg = 12.32 % abgeschieden.

VI. Phenol: 2.0 g $(C_6H_5)_2Hg$ wurden 18 Stdn. mit 10 g Phenol auf 250° erwärmt. Nach beendigter Einwirkung wurde Benzol in Betrage von 0.7 g erhalten, unter Abscheidung von Hg und Bildung eines amorphen, schwarzbraunen, schmierigen Stoffes.

VII. Tetralin: 1.0 g $(C_6H_5)_2Hg$ wurde mit 10 ccm Tetralin in einem Viscosin-Thermostaten 24 Stdn. auf 200° erwärmt; dabei hatten sich 0.0919 g = 16.25 % Hg abgeschieden. Als dieselbe Reaktion bei 300° in einem Luft-Thermostaten ausgeführt wurde, hatte sie eine Hg-Abscheidung im Betrage von 0.5062 g = 98.48 % zur Folge.

VIII. Hexan: 2.0 g $(C_6H_5)_2Hg$ wurden 36 Stdn. mit 10 ccm Hexan auf 300° erwärmt. Hierbei hatte sich Hg im Betrage von 0.0852 g = 7.5 % abgeschieden.

IX. Methyl-cyclohexan: 2.0 g $(C_6H_5)_2Hg$ wurden mit 10 ccm Methyl-cyclohexan 18 Stdn. auf 300° erwärmt. Die Abscheidung von Hg blieb aus.

122. Profulla Chandra Mitter und Harogopal Biswas: Über die Synthese des Munjistins.

[Aus d. Organic Chemistry Laboratory, University College of Science, Calcutta.]

(Eingegangen am 18. Januar 1932.)

Da alle Versuche, Munjistin durch direkte Oxydation von Rubiadin darzustellen, erfolglos geblieben waren¹⁾, wandten wir uns den indirekten Oxydations-Methoden zu. Ullmann und Schmidt²⁾ haben gefunden, daß durch Oxydation von 1-Oxy-3-methyl-4-chlor-anthrachinon (I) mit salpetriger Säure in Gegenwart von Borsäure und Schwefelsäure Chinizarin-2-carbonsäure (II) erhalten wird. Wir stellten deshalb 2-Oxy-3-methyl-4-chlor-anthrachinon (III) her in der Hoffnung, daß es bei ähnlicher Behandlung Munjistin (IV) liefern würde. 2-Chlor-6-methoxy-toluol³⁾ wird mit Phthalsäure-anhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid kondensiert und die entstandene Benzoyl-benzoesäure mit Schwefelsäure behandelt, wobei 2-Methoxy-3-methyl-4-chlor-anthrachinon entsteht, durch dessen Entmethylierung 2-Oxy-3-methyl-4-chlor-anthrachinon erhalten wird. Bei der Oxydation mit salpetriger Säure in Gegenwart von Borsäure und Schwefelsäure lieferte letzteres sehr geringe Mengen eines bei 231° schmelzenden Produktes. Trotzdem der Schmp. durch

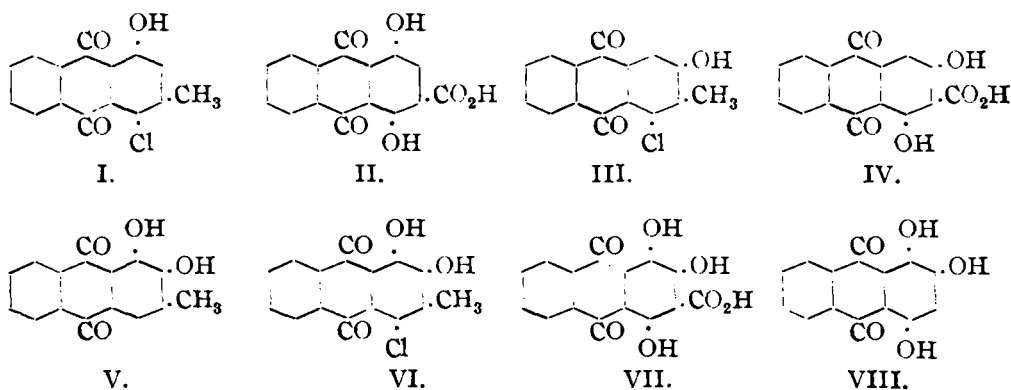
¹⁾ Journ. Indian chem. Soc. 5, 631 [1928], 7, 839 [1930].

²⁾ B. 52, 2108 [1919].

³⁾ Ullmann u. Panchaud, A. 350, 108 [1906].

Vermischen mit natürlichem Munjistin⁴⁾ nicht verändert wurde, war es nicht chlorfrei.

Da das Chloratom im 2-Oxy-3-methyl-4-chlor-anthrachinon offenbar weniger beweglich ist, als im 1-Oxy-3-methyl-4-chlor-anthrachinon mit zum Halogen *p*-ständiger Hydroxylgruppe, wandten wir unsere Aufmerksamkeit einer Substanz zu, die bessere Aussichten auf Erfolg bot, nämlich dem 1.2-Dioxy-3-methyl-4-chlor-anthrachinon (VI). Letzteres wird durch Chlorieren von 3-Methyl-alizarin (V) mit Sulfurylchlorid in Nitro-benzol erhalten, und seine Konstitution geht daraus hervor, daß bei der Oxydation mit salpetriger Säure in Gegenwart von Borsäure und Schwefelsäure bei 160–165° unter Elimination der Carboxylgruppe Purpurin (VIII) entsteht. Nach mehreren Versuchen ergab sich, daß bei Durchführung der Oxydation bei 145–150° die Carboxylgruppe erhalten bleibt, während das Chloratom weitgehend durch Hydroxyl ersetzt wird. Das Oxydationsprodukt hat denselben Schmp. wie Pseudopurpurin (1.2.4-Trioxo-anthrachinon-carbonsäure-(3), VII), ist jedoch nicht chlorfrei. Hierauf wird mit Natriumhydrosulfit und Ammoniak bei 15° nach der Methode des Dtsch. Reichspat. 212697, nach welcher Purpurin in Purpuroxanthin übergeführt wird, reduziert und mit Baryt zum Sieden erhitzt, mit dem Munjistin ein unlösliches Bariumsalz bildet. Der Reinigungs-Prozeß wird 3-mal wiederholt, worauf die obenstehende Flüssigkeit nach dem Ausfallen des Bariumsalzes farblos ist. Das Munjistin (IV) wird aus seinem Bariumsalz durch Salzsäure frei gemacht, ausgewaschen, getrocknet und mit Essigsäure extrahiert. Nun wurde beim Umlösen aus Essigsäure ein chlorfreies Produkt erhalten, das bei 229–230° schmolz. Ein Gemisch mit natürlichem Munjistin schmolz bei 227–228°, für eine Analyse reichte die Substanz aber nicht aus.

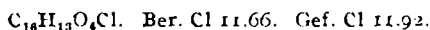


Beschreibung der Versuche.

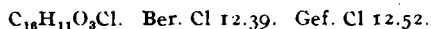
2-[2'-Chlor-3'-methyl-4'-methoxy-benzoyl]-benzoesäure: 2-Chlor-6-methoxy-toluol (5 g) und Phthalsäure-anhydrid (5 g) werden mit Schwefelkohlenstoff (100 ccm) überschichtet. Fein gepulvertes Aluminiumchlorid (10 g) wird allmählich zugesetzt und der Kolben auf dem Wasserbade etwa 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Der Schwefelkohlenstoff

⁴⁾ Nature 126, 761 [1930].

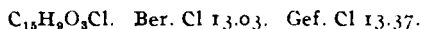
wird dann abdekantiert, Eis und Salzsäure zugesetzt und Wasserdampf durch das Gemisch geleitet. Der feste Rückstand wird filtriert, ausgewaschen, mit Sodalösung extrahiert und abermals filtriert. Das Filtrat ergab beim Ansäuern einen farblosen Niederschlag, der aus Eisessig in Platten vom Schmp. 202° krystallisierte.



2-Methoxy-3-methyl-4-chlor-anthrachinon: Die Benzoyl-benzoesäure (5 g) wird mit Schwefelsäure ($d = 1.84$; 10 g) und rauchender Schwefelsäure (50 g; 20% SO_3) vermischt und 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird auf Eis gegossen, erwärmt und der Rückstand mit verd. Natriumcarbonat-Lösung extrahiert. Der ungelöste Rückstand wird mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Er krystallisiert aus Eisessig in Nadeln vom Schmp. 197°.

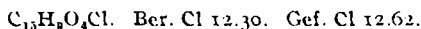


2-Oxy-3-methyl-4-chlor-anthrachinon (III): Das Methoxy-chlor-anthrachinon (2 g) wurde sorgfältig mit fein gepulvertem Aluminiumchlorid (2 g) vermischt und in einem Bade erhitzt, dessen Temperatur man allmählich auf 200° steigerte und $\frac{1}{2}$ Stde. auf dieser Temperatur erhielt. Die Masse wird dann in Eiswasser gegossen, mit etwas Salzsäure zum Sieden erhitzt und filtriert. Der Rückstand wird mit verd. Ätznatron extrahiert, filtriert und das Filtrat angesäuert. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen und aus Pyridin umgelöst. Gelbe Nadeln, Schmp. 324–325°.



Oxydation des 2-Oxy-3-methyl-4-chlor-anthrachinons: Die Verbindung III (2 g) wird innig mit Borsäure (2 g) vermischt und das Gemisch in 15 ccm Schwefelsäure ($d = 1.84$) durch Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Dann wird auf 15° abgekühlt und allmählich fein gepulvertes Natriumnitrit (2 g) zugesetzt. Das Gemisch wird unter Rühren mit einem mechanischen Rührer in einem Ölbad im Verlauf einer Stde. von 100° auf 150° erhitzt und 2 Stdn. auf letzterer Temperatur erhalten. Dann wird in Eiswasser gegossen, zum Sieden erhitzt und filtriert, der Rückstand aus Pyridin und dann aus Essigsäure umgelöst. Er schmilzt bei 231°; dieser Schmp. wird durch Vermischen mit natürlichem Munjistin (IV) nicht erniedrigt. Doch selbst durch wiederholtes Umlösen konnte die Substanz nicht chlorfrei erhalten werden.

1,2-Dioxy-3-methyl-4-chlor-anthrachinon (VI): 3-Methyl-alizarin (V) (5 g), nach der Methode von Mitter und Pal⁵⁾ hergestellt, wird in 10 ccm trockenem Nitro-benzol suspendiert, etwas Jod und Sulfurylchlorid (5 ccm) zugesetzt und das Ganze 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Dann werden weitere 2.5 g Sulfurylchlorid zugesetzt und das Erhitzen 3 Stdn. fortgesetzt. Das Nitro-benzol wird durch Wasserdampf-Destillation entfernt und der Rückstand aus verd. Essigsäure umgelöst. Gelbbraune Nadeln, Schmp. 178–180°.



Munjistin (IV): Wenn die Oxydation von 1,2-Dioxy-3-methyl-4-chlor-anthrachinon bei einer Temperatur von 160–165° durchgeführt

⁵⁾ Journ. Indian chem. Soc. 7, 259 [1930].

wird, ist das einzige Produkt Purpurin, das durch Vergleich mit einer Probe von reinem Purpurin, sowie durch Herstellung seines Acetylderivates identifiziert wird. Bei 145–150° jedoch wird eine Säure erhalten, die mit Natriumbicarbonat extrahiert und dann abfiltriert wird. Das Filtrat wird angesäuert, der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus verd. Essigsäure umgelöst. Er schmilzt bei 220–222°, ist jedoch nicht chlorfrei.

0.5 g der Substanz wird in 50 ccm Wasser, das 2 ccm Ammoniak enthält, gelöst; dann wird Natriumhydrosulfit zugesetzt, bis sich die Farbe von rot in braungelb umwandelt. Die Temperatur wird auf 15° erhalten, die Lösung mit verd. Salzsäure angesäuert, erwärmt und filtriert. Der Rückstand wird mit Wasser ausgewaschen, mit einer Lösung von Baryt behandelt, zum Sieden erhitzt und filtriert. Aus seinem unlöslichen Bariumsalz wird das Munjistin regeneriert und der Prozeß wiederholt, bis die obenstehende Flüssigkeit bei Zusatz von Baryt ganz farblos bleibt. Die Bariumverbindung wird durch Salzsäure zersetzt, ausgewaschen, getrocknet und schließlich aus verd. Essigsäure umgelöst. Das Produkt ist chlorfrei und schmilzt bei 229 bis 230°. Ein Gemisch mit natürlichem Munjistin aus *Rubia Munjista* schmolz bei 227–228°.

123. Peter Klason: Beitrag zur Kenntnis des Lignins der Nadelhölzer (XVI. Mitteil.¹⁾).

(Eingegangen am 5. Februar 1932.)

1. α -Lignosulfonsäure.

Es hat sich gezeigt, daß der Methoxylgehalt der α -Lignosulfonsäure (*trimer*.-Coniferylaldehyd-hydrosulfonsäure) mehr oder weniger unterhalb der für Coniferylaldehyd berechneten Menge liegt. Die α -Säure wurde durch Kochsalz aus der Lauge gefällt und dann durch Dialyse gereinigt. Die Lösung lieferte beim Fällern mit β -Naphthylamin-Hydrochlorid ein Salz mit 10.5% CH_3O (ber. 12.6%); sie wurde nun methyliert und, nachdem die Verunreinigungen durch Dialyse entfernt waren, wieder mit Naphthylamin-Hydrochlorid ausgefällt. Der Methoxylgehalt war jetzt 18.1%, ber. 16.7%. Die Säure war somit vollständig methyliert; außerdem war auch eine Phenol-Hydroxylgruppe methyliert worden.

Bei der Aldol-Reaktion geht der Acetaldehyd in β -Oxy-butyrinaldehyd über, welcher seinerseits durch Verlust von „Aldol-Wasser“²⁾ in Crotonaldehyd verwandelt wird. Ebenso verhält es sich hier. Es hat sich gezeigt, daß die doppelten Bindungen der Säure methyliert werden können, wie wenn das „Aldol-Wasser“ vorhanden wäre. Allerdings gelingt dies nur recht schwierig durch eine intensive Methylierung. Die Sache verhält sich offenbar so, daß die doppelte Bindung von selbst ein wenig „Aldol-Wasser“ aufnimmt, das dann methyliert werden kann, und so geht es fort, bis fast das Ganze methyliert worden ist.

Bei intensiver Methylierung der Säure $3\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$, H_2SO_4 fand Heuser 25% CH_3O , ich³⁾ 23.6%; ber. 26.8%. Dasselbe findet hier statt. Schon nach einer einfachen Methylierung ist der Methoxylgehalt 18.1%, statt ber. 16.7%, und durch wiederholte Methylierungen konnten 23.8% erreicht werden.

¹⁾ XV. Mitteil.: B. 64, 2733 [1931].

²⁾ s. B. 64, 2734 [1931].

³⁾ B. 63, 795 [1930].