

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1933, Nr. II.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

8. November.

331. W. M. Rodionow, S. J. Kanewskaja und A. B. Davankoff:
Über die Einwirkung von Cyankalium auf Mekonin.

[Aus d. Laborat. für Alkaloid-Chemie d. II. Moskauer Universität.]

(Eingegangen am 4. September 1933.)

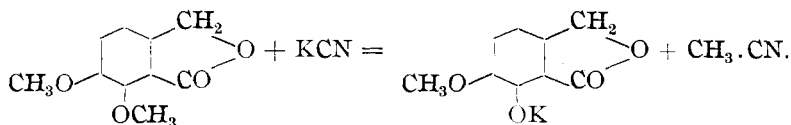
Wilh. Wislicenus¹⁾ hat schon 1886 gefunden, daß festes Cyankalium befähigt ist, sich bei höherer Temperatur an einige γ -Lactone anzulagern, wobei unter Lösung der Lacton-Bindung das K-Salz einer cyanierten Carbonsäure entsteht:



Beim Übertragen dieser Reaktion auf Phthalid hat der gleiche Forscher dann mit ausgezeichneter Ausbeute die Benzylcyanid-*o*-carbonsäure erhalten. Interessant ist, daß alle seine Bemühungen, diese Substanz durch Reduktion in die entsprechende β -Phenyl-äthylamin-*o*-carbonsäure überzuführen, erfolglos geblieben sind.

Schon im nächsten Jahre versuchte Bowman²⁾, die Reaktion für die Herstellung der 3,4-Dimethoxy-benzylcyanid-2-carbonsäure zu verwenden, indem er Cyankalium auf Mekonin einwirken ließ. Die Einwirkung verlief aber ganz anders; Bowman konnte den Reaktions-Mechanismus nicht aufklären und begnügte sich mit der Beschreibung des von ihm isolierten, bei 124–125⁰ schmelzenden Methyläthers des Nor-mekonins.

Da Mekonin eine leicht zugängliche Substanz ist, schien es uns von einigem Wert zu sein, die Einwirkung von Cyankalium nochmals zu untersuchen, zumal es nicht ganz ausgeschlossen war, durch Abänderung der Versuchs-Bedingungen die gesuchte Dimethoxy-benzylcyanid-carbonsäure doch zu gewinnen. Trotz aller Bemühungen gelang es uns aber nicht, die Reaktion in die gewünschte Richtung zu lenken. Das Cyankalium wirkte auf Mekonin nur entmethylierend, indem es eine Methoxylgruppe unter Entstehung von Acetonitril in eine Hydroxylgruppe verwandelte; die zweite Methoxylgruppe blieb unangegriffen:



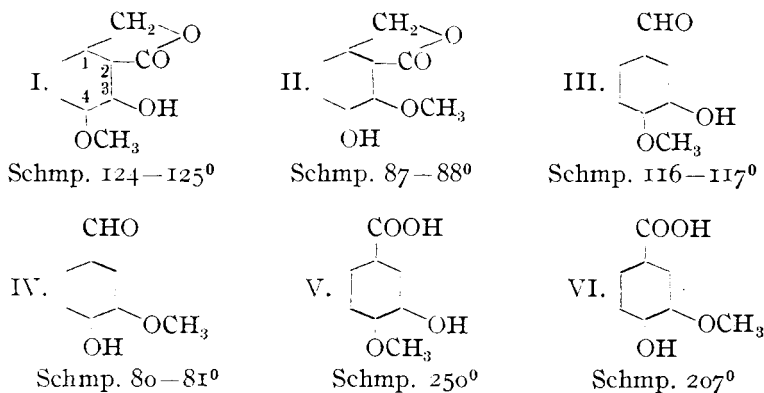
¹⁾ A. 233, 101 [1886]. ²⁾ B. 20, 890 [1887].

Die Kaliumverbindung lieferte beim Ansäuern das von Bowman beschriebene, bei 124–125° schmelzende Oxy-methoxy-phthalid. Bei seiner Reinigung (durch Umkrystallisieren aus Alkohol) isolierten wir aus den Mutterlaugen ein Nebenprodukt, das bei 86–88° schmolz und sich nach allen seinen Reaktionen als ein isomerer Methyläther des Nor-mekonins erwies.

Das bei dieser Reaktion mit ausgezeichneter Ausbeute entstehende Acetonitril verriet sich sofort durch seinen Geruch, und es ist merkwürdig, daß Bowman seine Entstehung übersehen hat. Sicherheitshalber haben wir es aber nach Holzward³⁾ in Diacetonitril übergeführt: Schmp. 53–54°, auch in der Mischprobe mit einem Diacetonitril anderer Provenienz.

Wie oben erwähnt, haben wir bei der Aufarbeitung der Reaktionsmasse im Gegensatz zu Bowman zwei entmethoxylierte Verbindungen aufgefunden. Die eine, die in weit größerer Menge entsteht, schmilzt bei 124–125°; die andere, an welcher die Ausbeute sehr gering ist, wird schon bei 86–88° flüssig. Die Elementaranalysen und die Bestimmung der Molekulargrößen gaben für beide Körper die Zusammensetzung C₉H₈O₄; beim Methylieren (am besten mit *p*-Toluol-sulfonsäure-methylester) lieferten beide mit ausgezeichneter Ausbeute das gewöhnliche Mekonin.

Bei der Einwirkung von Cyankalium auf Mekonin entstehen mithin die beiden möglichen Isomeren, das 3-Oxy-4-methoxy- (I) und das 4-Oxy-3-methoxy-phthalid (II).



Vergleicht man die Schmelzpunkte dieser Verbindungen mit den des Iso-vanillins (III) und Vanillins (IV) und einiger ihrer Derivate, z. B. der entsprechenden Carbonsäuren: Iso-vanillinsäure (V) und Vanillinsäure (VI), so sieht man gleich, daß diejenigen Verbindungen, in welchen sich die Methoxygruppe in *para*-Stellung zum Carbonyl-Kohlenstoffatom befindet, ausnahmslos höher schmelzen, als die entsprechenden *meta*-Derivate.

Daraus war zu schließen, daß die bei 124–125° schmelzende Substanz das 3-Oxy-4-methoxy-phthalid sein dürfte. Um diese Annahme sicher zu stellen, haben wir die Verbindung äthylirt und das so gewonnene Äthoxy-

³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 39, 230.

methoxy-phthalid mit Kaliumpermanganat zur entsprechenden Äthoxy-methoxy-phthalsäure oxydiert.

Die 3-Äthoxy-4-methoxy-benzol-1,2-dicarbonsäure wurde 1926 von Späth und Burger⁴⁾ durch Äthyliren der 3-Oxy-4-methoxy-phthalsäure dargestellt. Sie schmilzt bei 175°, liefert leicht ein bei 105° schmelzendes Anhydrid und gibt ein charakteristisches *N*-Äthyl-inid (Schmp. nach Späth und Burger 83–84°). Die von uns hergestellte Säure weist nun alle von diesen Forschern beschriebenen Eigenschaften auf; ergänzend können wir nur hinzufügen, daß das Anhydrid eine sehr schöne, blauviolette Fluoreszenz besitzt.

Somit ist bewiesen, daß bei der Einwirkung von Cyankalium auf Mekonin Acetonitril und als Hauptprodukt 3-Oxy-4-methoxy-phthalid entstehen. Das isomere, niedriger schmelzende 4-Oxy-3-methoxy-phthalid bildet sich nur in ganz geringer Menge und läßt sich nur beim Arbeiten mit größeren Mengen isolieren.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Normekonin-methyläthers.

Ein feingepulvertes Gemisch von 60 g trockenem Mekonin und 60 g Cyankalium wird in einem Schottischen Kolben mit absteigendem Kühler etwa 3 Stdn. auf 180–185° erhitzt. Das Gemisch wird weich, bläht sich teilweise auf, Acetonitril beginnt überzudestillieren und kondensiert sich in der Vorlage. Nach dem Aufhören der Acetonitril-Entwicklung wird die erkaltete Reaktionsmasse fein gepulvert, mit kaltem Wasser angerührt und abgesaugt. Der Niederschlag wird aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Man erhält hierbei etwa 58 g = 85–87% d. Th. von der Kaliumverbindung des Normethyl-mekonins. Um aus ihr Oxy-methoxy-phthalid zu gewinnen, löst man die dunkelgefärbte Substanz in Wasser und säuert ganz schwach mit verd. Salzsäure an; dabei scheidet sich ein dickes, fast schwarzes Öl ab, das hauptsächlich aus unverändertem (verunreinigtem) Mekonin besteht. Die Lösung wird von diesem Öl befreit, nunmehr stark angesäuert und zur Trockne verdampft. Der getrocknete Rückstand wird mit Benzol in der Wärme aufgenommen, von Kochsalz abfiltriert und die Lösung mit Sulfat getrocknet. Sie hinterläßt beim Eindampfen eine gelbe, krystallinische Masse. Löst man diese 1-mal aus Alkohol (unter Zugabe von etwas Entfärbungs-Kohle) um, so erhält man das 3-Oxy-4-methoxy-phthalid in langen, schwach gelb gefärbten, prismatischen Nadeln, die bei 124–125° schmelzen; leicht löslich in kaltem Chloroform, heißem Benzol und Alkohol, ziemlich schwer löslich in heißem Wasser. Ausbeute 24–25 g = etwa 45–47% d. Th. Durch Konzentrieren der alkohol. Mutterlauge gewinnt man in kleiner Menge eine unscharf bei 75–85° schmelzende Verbindung, die, aus Alkohol umgelöst, in kleinen, krystallinischen Körnchen ausfällt und dann bei 86–88° schmilzt; in allen Mitteln bei weitem leichter löslich als das höher schmelzende Isomere. Beide Substanzen liefern beim Methylieren mit Toluol-*p*-sulfonsäure-methylester Mekonin.

Die Menge des aufgefangenen Acetonitrils betrug 10 g = etwa 78% d. Th. Das getrocknete Produkt siedete bei 80–81° und lieferte mit guter Ausbeute das bekannte Diacetonitril.

⁴⁾ B. 59, 1493 [1926].

3-Äthoxy-4-methoxy-phthalid.

Als 10 g Normethyl-mekonin in eine Lösung von 2,3 g Ätzkali in 100 ccm Äthylalkohol und 25 ccm Wasser eingetragen wurden, bildete sich sofort ein dicker Brei der in Alkohol schwerlöslichen Kaliumverbindung des Oxy-methoxy-phthalids; nach Zugabe von 9,2 g Toluol-*p*-sulfonsäure-äthylester kochte man das Gemisch unter Rückfluß etwa 1–1½ Stdn. Sobald der Rückstand verschwunden und eine homogene Lösung entstanden ist, gießt man den Kolben-Inhalt in 500 ccm Wasser ein und extrahiert die alkoholisch-wäßrige Lösung erschöpfend mit Chloroform. Zwecks Entfernung des nicht äthylierten Normethyl-mekonins, behandelt man die dunkelbraune Lösung mit 3-proz. Kalilauge und trocknet dann den hellgewordenen Chloroform-Auszug mit Natriumsulfat. Beim Abdampfen des Chloroforms erhält man das 3-Äthoxy-4-methoxy-phthalid direkt fast rein (Schmp. 64–68°); 1-mal aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es etwas schärfer bei 68–69°. Die Ausbeute beträgt 5,76 g = etwa 50 % d. Th. Die alkalische Lösung wird angesäuert und wieder mit Chloroform behandelt; auf diese Weise gewinnt man etwa 4,5 g = 45 % des nicht in Reaktion getretenen Normethyl-mekonins zurück, und die Gesamt-ausbeute erhöht sich dadurch auf etwa 90–95 %.

0,1433 g Sbst.: 0,3358 g CO₂, 0,0771 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₄. Ber. C 63,46, H 5,77. Gef. C 63,91, H 5,98.

3-Äthoxy-4-methoxy-benzol-1,2-dicarbonssäure.

Man löst unter Erwärmen 5,2 g 3-Äthoxy-4-methoxy-phthalid in 10 ccm Wasser und 14 ccm 10-proz. Kalilauge. Die etwas trübe Lösung wird unter Rühren erkalten gelassen und bei gewöhnlicher Temperatur mit einem kleinen Überschuß an 2-proz. Kaliumpermanganat-Lösung oxydiert. Da diese Oxydation zum Schluß ziemlich langsam verläuft, ist es ratsam, die Lösung über Nacht stehen zu lassen. Das alsdann in reichlicher Menge ausgefallene Mangansuperoxyd wird abfiltriert, das klare Filtrat auf ¼ seines Volumens eingedampft und mit Salzsäure angesäuert. Die sich ausscheidende, in kleinen, dicken Plättchen krystallisierende Säure wird scharf abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet. Sie ist direkt rein und schmilzt bei 174–175°. Ausbeute 4,8 g = etwa 80 % d. Th.

0,3160 g Säure braucht. zur Neutralisation 26,08 ccm *n*₁₀-KOH, ber. für C₁₁H₁₂O₆ 26,33 ccm. — Molgew. ber. 240, gef. 242.

Das Anhydrid entsteht quantitativ, wenn man die Säure kurze Zeit auf 180° erhitzt. Es läßt sich aus Benzol sehr schön umkrystallisieren, schmilzt bei 105° und zeigt in alkohol. Lösung eine schöne, blauviolette Fluoreszenz. — Man kann dieses Anhydrid ebenso gut darstellen, indem man 1 Tl. Säure mit 2 Tl. Essigsäure-anhydrid 1-mal aufkocht, erkalten läßt und mit wenig Petroläther versetzt. Die Verbindung scheidet sich dann in langen, wohlausgebildeten Nadeln chemisch rein aus.

N-Äthyl-3-äthoxy-4-methoxy-phthalimid.

3 g 3-Äthoxy-4-methoxy-phthalsäure werden mit 5 ccm 33-proz. Äthylamin-Lösung versetzt, wobei unter Erwärmen vollständige Lösung eintritt. Das so hergestellte Salz wird im Vakuum bis zur Trockne und dann bis zum Schmelzen erwärmt. Dabei bläht sich die Masse auf und entwickelt

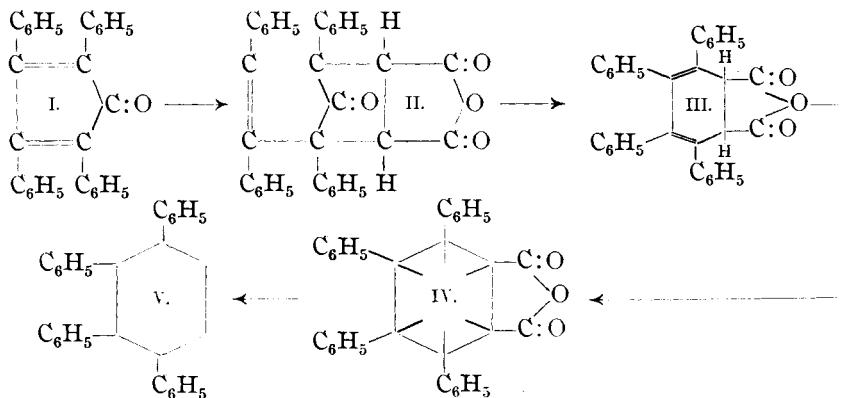
ziemlich starke Blasen. Nach dem Aufhören der Blasen-Entwicklung wird im Vakuum erkalten gelassen, dann unter Erwärmen in Äthylalkohol gelöst, von kleinen Verunreinigungen abfiltriert und das klare, farblose Filtrat mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Beim Erkalten fällt das *N*-Äthyl-phthalimid in langen, schönen Nadeln aus. Ausbeute an umkrystallisiertem Produkt 2 g = etwa 70 % d. Th. Die Substanz besitzt den von Späth und Burger angegebenen Schmp. 83–84°; sie ist leicht löslich in Alkohol, aber äußerst schwer löslich in heißem Wasser, aus welchem sie sich beim Erkalten in kleinen Nadelchen ausscheidet.

332. W. Dilthey, W. Schommer und O. Trösken: Hoch-arylierte Benzol-Abkömmlinge (I. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 27. September 1933.)

Wie schon kurz angedeutet¹⁾, addieren die tieffarbigen Ketone der Cyclopentadienon-Reihe, z. B. Tetraphenyl-cyclopentadienon (I), sehr leicht Maleinsäure-anhydrid und geben dabei, ganz entsprechend den Erfahrungen von Diels und Alder, Kondensationsprodukte, von denen das aus I erhaltene als Endocarbonyl-tetraphenyl-dihydro-phthalsäure-anhydrid (II) zu bezeichnen wäre:



Es bildet farblose Krystalle vom Schmp. 223° unt. Zers. und kann durch Alkalien zur entsprechenden Dicarbonsäure aufgespalten werden.

$C_{33}H_{22}O_4$. Ber. C 82.15, H 4.6. Gef. C 82.1, H 4.88.

Erhitzt man dieses Anhydrid (II), so spaltet es Kohlenoxyd ab und geht dabei in Tetraphenyl-dihydro-phthalsäure-anhydrid (III) über, das ebenfalls farblose Krystalle bildet, die bei 243° schmelzen (der Schmelzpunkt hängt sehr von der Art des Erhitzens ab und kann leicht über 250° gefunden werden).

$C_{32}H_{22}O_3$. Ber. C 84.6, H 4.8. Gef. C 84.66, H 4.85.

¹⁾ W. Dilthey u. W. Schommer, Journ. prakt. Chem. [2] **136**, 293 [1933].