

Eine $\text{mol}/_{100}$ Lösung des Komplexsalzes blieb auf Zusatz einer 5-proz. Na_2CO_3 -Lösung klar; auch nach längerem Stehen trübte sich die Lösung nicht. Die gleiche Salzlösung blieb auch auf Zusatz einer 5-proz. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung zunächst klar, dann trat schwache Trübung ein. Eine $\text{mol}/_{100}$ Lösung von Strontiumnitrat gab mit diesen Reagenzien sofort reichliche Niederschläge.

9) Kaliumsalz der Barium-äthylen-bis-iminodiessigsäure: Man gibt zu einer Aufschlämmung von 2.9 g Säure ($\frac{1}{100}$ Mol) in Wasser 2.3 g KOH ($\frac{4}{100}$ Mol) und 2.4 g BaCO_3 (Überschuß) und kocht das Reaktionsgemisch etwa 20 Min.; dann läßt man erkalten, filtriert, gibt zum Filtrat so viel Alkohol, daß sich gerade ein Niederschlag bildet, erwärmt bis dieser verschwunden ist und läßt langsam erkalten. Lange, farblose Nadeln, die auf Ton an der Luft getrocknet werden. Leicht löslich in Wasser mit schwach alkalischer Reaktion.

Bei dieser Darstellung gingen 1.65 g BaCO_3 in Lösung; bei quantitativer Umsetzung sollten 1.97 g gelöst werden. Als der Versuch mit einem größeren Überschuß von BaCO_3 wiederholt wurde, gingen wiederum 1.6 g in Lösung.

Hydrat: 0.1104 g Subst. verloren im Vak. bei 100° 0.0252 g H_2O .

Ber. $8\text{H}_2\text{O}$ 22.24. Gef. H_2O 22.83.

Wasserfreies Salz:

$[\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2\text{Ba}]_2\text{K}_2$. Ber. C 23.83, H 2.40, Ba 27.28.

Gef. „ 23.91, „ 2.52, „ 27.37, 27.38.

Eine $\text{mol}/_{1000}$ Lösung des Komplexsalzes in Wasser blieb auf Zusatz einer 5-proz. Na_2SO_4 -Lösung zunächst klar; dann trat schwache Trübung ein, die sich in einigen Stunden nicht weiter veränderte. Ein gleiches Verhalten zeigte die Lösung gegen eine 5-proz. K_2CrO_4 -Lösung. Eine $\text{mol}/_{100}$ Lösung des Komplexsalzes blieb ebenfalls auf Zusatz einer 5-proz. Na_2SO_4 -Lösung zunächst klar, dann trat allmählich schwache Trübung ein, die auf Zusatz von etwas Salzsäure sofort in einen dicken weißen Niederschlag überging. Das Komplexsalz ist also säureempfindlich.

128. Alexander Müller und Adrienne Horváth: Die Phenylhydrindenstruktur des Diisoeugenols und Diisohomogenols (Bis-propenylphenoläther), III. Mitteil.*).

[Aus d. Organ.- u. Pharmazent.-chem. Institut d. Universität Budapest.]

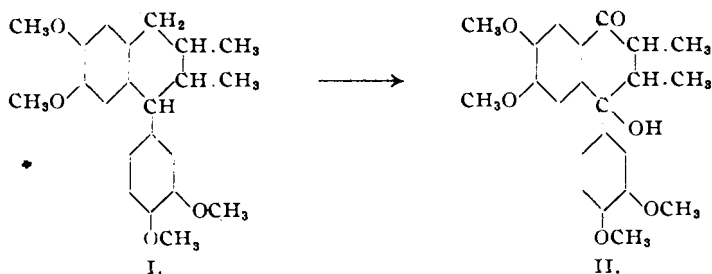
(Eingegangen am 1. Juli 1943.)

Bis-[isoeugenolmethyläther] oder, wie die Verbindung in der Folge bezeichnet wird, Diisohomogenol¹⁾ wurde lange Zeit für ein Cyclobutan-Derivat gehalten, bis vor kurzem*) gezeigt werden konnte, daß die Verbindung von Chromsäure zu *o*-Veratroyl-veratrumssäure oxydiert wird und daher ent-

*) II. Mitteil.: B. 75, 891 [1942]. — Die in dieser Mitteil. als „Phenylhydrindan“-Abkömmlinge bezeichneten Verbindungen müssen richtig „Phenylhydrinden“ oder „Phenylindan“-Verbindungen genannt werden. — Die ursprüngliche Überschrift der Mitteilungsreihe (Harzphenole) wird in obiger Weise abgeändert.

¹⁾ Vergl. V. Bruckner, B. 75, 2034 [1942]. — Die Bezeichnung Isohomogenol wurde von M. Imoto (C. 1934 I, 3336) für 3-Äthoxy-4-oxy-1-propenyl-benzol benützt, doch würde die folgerichtige Durchführung dieser Bezeichnungsweise bei den höheren Ätherhomologen zu unmöglichen Namen führen, während mit der Anwendung auf Isoeugenolmethyläther angedeutet wird, daß in dieser Verbindung die beiden Oxygruppen des Isoeugenols, durch gleichmäßige Verätherung, homogenisiert sind.

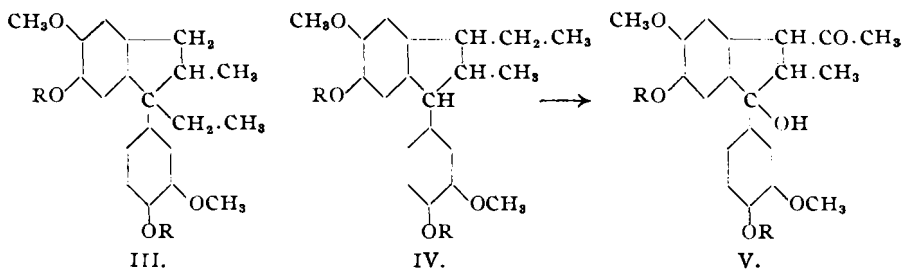
weder ein Phenyltetralin- oder Phenylhydrinden-Derivat ist. Die in der II. Mitteilung beschriebenen Versuchsergebnisse sprachen für die Phenyltetralinstruktur (I), da bei der Chromsäureoxydation unter vollständiger Erhaltung des Kohlenstoffgerüsts auch ein Oxyketon anfiel, welches gegen Chromsäure beständig ist und negative Jodoformreaktion zeigt. Dieser Befund schien darauf hinzuweisen, daß die Carbonylgruppe des Oxyketons in dem alicyclischen Ring steht, da eine sauerstoffhaltige Seitenkette unter diesen Umständen oxydiert würde. Für diese Auffassung sprach ferner, daß das Oxyketon von Alkalien, unter Wasserabspaltung, in ein Phenyl-naphthol-Derivat umgewandelt wird. Damit schien sich eine nahe Beziehung des Diisohomogenols zu den cyclisierten Harzphenolen eröffnet zu haben.



Unsere weiteren Untersuchungen zeigten jedoch, daß die Annahme bezüglich der Ringstellung des Carbonyls unzutreffend ist. Wir haben Diisoeugenol in Form seines Diacetats mit Chromsäure zu Oxy-oxo-diisoeugenol-diacetat oxydiert. Das entacetylierte Produkt gibt bei der Methylierung mit Diazomethan Oxy-oxo-diisohomogenol. Die vollkommene Analogie der beiden Oxyketone ließ sich auch durch weitere Reaktionen bestätigen. Der einzige Unterschied ist die Beständigkeit des Oxy-oxo-diisoeugenols gegen Alkalien.

Bei der Behandlung des in wäßrigen Alkalien (im Gegensatz zu Oxy-oxo-diisohomogenol) löslichen Oxy-oxo-diisoeugenols mit alkalischer Jodlösung bildet sich Jodoform. Die Carbonylgruppe dieses Oxyketons steht demnach nicht in dem alicyclischen Ring, sondern in einer Methylketon-Seitenkette. Es ergibt sich hieraus, daß der alicyclische Ring nicht sechs-, sondern nur fünfgliedrig ist und daher Oxy-oxo-diisoeugenol, ebenso wie Oxy-oxo-diisohomogenol, Phenylhydrinden-Derivate sind, ungeachtet der negativen Jodoformreaktion des letztgenannten.

Für Diisoeugenol und Diisohomogenol ergeben sich zwei Phenylhydrindenstrukturen (III und IV), die sich in der Stellung der Äthyl-Seitenkette unterscheiden. Die in der II. Mitteilung erwähnte Fähigkeit des Oxy-



oxo-diisohomogenols, mit Mineralsäuren Carbeniumsalze zu bilden (die auch beim Oxy-oxo-diisoeugenol anzutreffen ist), läßt darauf schließen, daß die Oxygruppe dieser Oxyketone ein pseudobasisches Hydroxyl ist. Die Möglichkeit scheint hierfür nur gegeben, wenn das tertiäre Hydroxyl an dem, durch die Verknüpfung der methoxyltragenden aromatischen Ringen, prototrop gewordenen Kohlenstoff 1 steht. Dann kann sich aber die ursprüngliche Äthyl-Seitenkette, die in den Oxyketonen zur CH_2CO -Gruppe oxydiert ist, nur am Kohlenstoff 3 befinden, gemäß Formel V.

Diisoeugenol und Diisohomogenol sind daher 2-Methyl-3-äthyl-1-phenylhydrinden- (IV), die zugehörigen Oxyketone 1-Oxy-2-methyl-3-acetyl-1-phenylhydrinden- Derivate (V).

Die Ursache der negativen Jodoformreaktion des Oxy-oxo-diisohomogenols und die von Alkalien bewirkte Bildung eines Phenyl-naphthol-Derivats bedarf noch besonderer Untersuchung. Über diesbezügliche Versuche soll demnächst berichtet werden.

Beschreibung der Versuche.

Oxydation des Diisoeugenol-diacetats zu 1-Oxy-3¹-oxo-diisoeugenol-diacetat (V, $\text{R} = \text{CO}\cdot\text{CH}_3$).

20 g Diisoeugenol werden mit 10 g entwässertem Natriumacetat und 80 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt und dann in Eiswasser gegossen. Das erstarrte Produkt wird aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 149—150° erhalten. Ausb. 22 g.

Einer Lösung von 20 g Diisoeugenol-diacetat (IV, $\text{R} = \text{CO}\cdot\text{CH}_3$) in 200 ccm Eisessig wird unter Rühren und Eis-Kühlung eine Lösung von 30 g Chromtrioxyd in 30 ccm Wasser und 50 ccm Eisessig langsam zugepft. Die Mischung wird dann bei Raumtemp. aufbewahrt und nach 24 Stdn. in 1 l Wasser gegossen. Das auskrystallisierte Oxyketon wird nach einigen Tagen abgesaugt, mit Wasser gründlich ausgewaschen und aus Eisessig umgelöst. Lange farblose Nadeln vom Schmp. 179—180°. Ausb. 13.3 g.

Die Verbindung ist in verd. Sodalösung unlöslich, von wäßr. Alkalien wird sie, unter Verseifung, allmählich (mit kirschroter Farbe) gelöst. Sie kann aus Essigester, Eisessig oder viel Alkohol umgelöst werden. Die Lösungen in organischen Säuren sind gelb. Auf Zusatz von konz. Mineralsäuren krystallisieren die entsprechenden Carbeniumsalze aus.

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_8$ (442.45). Ber. C 65.1, H 5.9, OCH_3 14.0.
Gef. „ 65.5, 65.2, „ 6.0, 5.8, „ 14.0, 14.6.

Aus dem Filtrat konnten durch Ausschütteln mit Benzol und Waschen der Benzolösung mit 10-proz. Sodalösung etwas unverändertes Diisoeugenoldiacetat (0.4 g) und einige Milligramm einer nicht näher untersuchten Säure isoliert werden.

1-Oxy-3¹-oxo-diisoeugenol (V, $\text{R} = \text{H}$).

a) Öliges Präparat: Einer Lösung von 0.5 g Oxy-oxo-diisoeugenoldiacetat in 10 ccm Chloroform werden zunächst 10 ccm 2-n. Natrium-methylat, nach 10 Min. noch 20 ccm Wasser zugepft. Die farblose Chloroformschicht wird abgetrennt und die alkal. Lösung mit Essigsäure angesäuert. Das ausgeschiedene Öl wird in Benzol gelöst und durch Verdampfen des vorher getrockneten Benzols ein gelbliches, nicht krystallisierendes Öl erhalten. Ausb. 0.4 g. — Das Produkt kann quantitativ wieder zu dem Diacetat vom Schmp. 180° acetyliert werden.

b) Krystallisiertes Präparat: 0.5 g des aus dem Diacetat bereiteten Chlorids werden mit 0.25 g Kaliumacetat in 15 ccm Methylalkohol 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, dann von dem ausgeschiedenen Chlorkalium befreit und durch Verdampfen der Lösung im Vak. als halbfester Rückstand gewonnen. Aus Alkohol farblose, an der Luft sich allmählich rot färbende Nadelchen. Schmp. 204—206°. Ausb. 0.2 g. Enthält Krystallwasser. Löst sich in verd. Alkalien mit kirschroter, auf Zusatz von konz. Alkalien in Gelb umschlagender Farbe, wird aber selbst nach längerem Kochen der alkalischen Lösungen unverändert wiedergewonnen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Mit Pyridin-Essigsäureanhydrid entsteht das Diacetat.

$C_{20}H_{22}O_8 + H_2O$ (376.39). Ber. C 63.8, H 6.4. Gef. C 64.0, 64.1, H 6.4, 6.5.

Oxim: Dieses Derivat wird vorteilhaft direkt aus dem Diacetat bereitet. 0.5 g Oxy-oxo-diisoeugenol-diacetat ergeben beim Erwärmen mit 6 ccm einer 20-proz. alkohol. Hydroxylaminacetat-Lösung und nachheriger Verdünnung mit 30 ccm Wasser ein langsam sich ausscheidendes farbloses Krystallpulver, das aus Eisessig umgelöst wird. Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln, sehr leicht löslich in verd. Alkalien oder verd. Mineralsäuren. Schmp. 287°.

$C_{20}H_{23}O_6N$ (373.39). Ber. N 3.4. Gef. N 3.4, 3.4.

Methylierung des Oxy-oxo-diisoeugenols zu Diisohomogenol-Derivaten.

Oxy-oxo-diisohomogenol (V, R = CH₃): 0.65 g wasserfreies, öliges Oxy-oxo-diisoeugenol werden in 20 ccm Methylalkohol mit Diazomethan (aus 6 g Nitrosomethylurethan) in der üblichen Weise methyliert. Nach 48 Stdn. werden die ausgeschiedenen, kurzen dicken Prismen abgesaugt. Ausb. 0.62 g. Schmp. 156°. Keine Schmelzpunkterniedrigung mit aus Diisohomogenol gewonnenem Oxy-oxo-diisohomogenol*). Schmp. des Semi-carbazons: 198°.

Methyläther des Phenylnapthhol-Derivats*): Die Lösung von 1 g Oxy-oxo-diisoeugenol-diacetat in 5 ccm 10-proz. methylalkohol. Kalilauge wird tropfenweise mit 2 ccm Dimethylsulfat und 4 ccm 15-proz. Kalilauge bei 60° versetzt, wobei auf stets alkalische Reaktion der Lösung zu achten ist. Das ausgeschiedene Öl erstarrt beim Abkühlen und wird, aus Alkohol 2-mal umkrystallisiert, in kurzen, farblosen Prismen (0.65 g) vom Schmp. 148° erhalten. Misch-Schmp. mit aus Oxy-oxo-diisohomogenol bereitetem Phenylnapthhol-methyläther-Derivat²⁾: 148°, mit Oxy-oxo-diisohomogenol: 135—140°.

Oxydation des Oxy-oxo-diisoeugenols mit Hypojodit.

Eine Lösung von 0.4 g Oxy-oxo-diisoeugenol in 10-proz. wäbr. Natronlauge wird mit 40 ccm Jod-Jodnatrium-Lösung, die in 100 ccm Wasser 10 g Jodnatrium und 3.25 g Jod enthält, tropfenweise versetzt. Das ausgeschiedene Jodoform wird nach 15 Min. abgesaugt und durch Wasserdampfdestillation gereinigt. Schmp. 119°. Ausb. 0.22 g (50% d. Th.). Das durch Ansäuern des Filtrats in Flocken sich ausscheidende Oxydationsprodukt konnte bis jetzt nicht krystallisiert erhalten werden.

²⁾ Der Schmelzpunkt dieser Verbindung ist in der II. Mitteilung, infolge eines Druckfehlers, mit 128° statt 148° angegeben.

Oxy-oxo-diisohomogenol kann in wäßr. Alkali nicht gelöst werden. Die mit methylalkohol. Natronlauge gewonnene Lösung scheidet zwar, auf Zusatz obiger Jodnatrium-Lösung, einen reichlichen, hellgelben Niederschlag ab, dieser aber liefert bei anschließender Wasserdampfdestillation nicht einmal spurenweise Jodoform.

Bei der Ausführung der Versuche erfreuten wir uns der geschickten Hilfe von Frl. cand. chem. J. Tóth. Für materielle Unterstützung der Arbeit sei dem Országos Természettudományi Tanács (Ungarischer Landes-ausschuß zur Förderung der Naturwissenschaftlichen Forschung) ergebenst gedankt.

129. L. Vargha und T. Puskás: Untersuchungen über Zuckeralkohole, III. Mitteil.*): Über 2.5-Anhydro-1-ident-Derivate.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Kgl. Ungar. Franz-Josef-Universität, Kolozsvár.]
(Eingegangen am 4. Juni 1943.)

Vor mehreren Jahren hat der eine von uns*) beobachtet, daß bei der Säurehydrolyse des 1-*p*-Toluolsulfo-2.4-monobenzal-5.6-anhydro-*d*-sorbit (I) unter Abspaltung von Benzaldehyd nicht der erwartete 1-*p*-Toluolsulfo-hexit, sondern ein 1-*p*-Toluolsulfo-anhydrohexit entstanden ist. Die neue Anhydro-Verbindung zeigte gegen hydrolysierende Mittel großen Widerstand, es mußte also angenommen werden, daß in ihr statt der labilen Äthylenoxyd-Gruppe ein stabiles Ringsystem vorhanden ist, dessen Bildung demzufolge unter einer neuartigen Ringerweiterung vor sich gehen muß. Weil Anhydrohexite auch in der Natur vorkommen (z. B. Acerit, Styrcit), deren Konstitution noch nicht einwandfrei geklärt ist und weil die beobachtete interessante Ringumlagerung u. U. auch in die Bildungsweise der natürlichen Anhydrohexite tiefere Einblicke gewinnen läßt, haben wir die vor Jahren abgebrochenen Untersuchungen wieder aufgenommen, zunächst zur völligen Konstitutionsaufklärung des neuen Anhydrohexit-Derivats.

Weil bei der Säurehydrolyse aus I gebildeter 1-*p*-Toluolsulfo-anhydrohexit ein Monotryl-Derivat zu bilden vermag und weil bei der Oxydation 1 Mol. Bleitetraacetat langsam verbraucht wird, war es wahrscheinlich, daß das Ringsauerstoffatom an den Kohlenstoffatomen 2 und 5 haftet und somit in der neuen Verbindung ein hydriertes Furan-Derivat vorliegt. Es war also anzunehmen, daß der Äthylenoxyd-Ring bei der Säurehydrolyse zwischen Kohlenstoffatom 5 und dem Sauerstoffatom aufbricht (II). Die Stabilisierung erfolgt dann unter Ausbildung eines 2.5-Anhydro-Ringes durch Verschiebung eines Wasserstoffatoms von Sauerstoffatom 2 nach 6 (III). Weil in diesem Falle aber die Möglichkeit einer Waldenschen Umkehrung am Kohlenstoffatom 5 besteht, kann die Ringumlagerung entweder zur Bildung von 1-*p*-Toluolsulfo-2.5-anhydro-*d*-sorbit oder 1-*p*-Toluolsulfo-2.5-anhydro-*l*-ident führen.

Als wir nun die Untersuchungen wieder aufnahmen, schien uns erforderlich, diese früheren Ergebnisse zu ergänzen und zu überprüfen, da besonders der Helferichsche Nachweis von primären Hydroxyl-Gruppen durch Tritylierung¹⁾ nach R. C. Hockett u. C. S. Hudson²⁾ unsicher ist. Der Nachweis von primären Hydroxyl-Gruppen geschieht am besten durch die Um-

*) II. Mitteil.: B. **68**, 1377 [1935].

¹⁾ B. Helferich, Ztschr. angew. Chem. **41**, 871 [1928].

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 4456 [1931].