

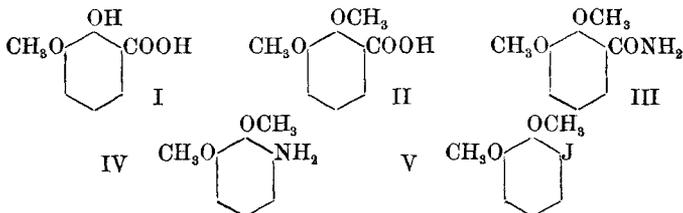
Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest

Die Synthese des 6-Jodveratrols γ

Von F. Mauthner

(Eingegangen am 22. September 1937)

Für synthetische Zwecke benötigte ich das bisher in der Literatur noch nicht beschriebene 6-Jodveratrol (V). Die isomere Verbindung, das 4-Jodveratrol, entsteht leicht aus Veratrol durch Einwirkung von Jod¹⁾ und Quecksilberoxyd. Da das 6-Nitroveratrol schwer zugänglich ist, ging ich für die Synthese von der leicht darstellbaren Guajacol-o-carbonsäure (I) aus. Diese Verbindung methylierte ich nach meinen früheren Angaben²⁾ mittels Dimethylsulfat zur Veratrol-o-carbonsäure (II).



Aus der Säure entsteht mittels Phosphorpentachlorid in guter Ausbeute das Chlorid³⁾ und daraus mittels Ammoniak das Amid (III). Das Amid ging nach der Hoffmannschen Reaktion mittels Natriumhypochlorit in 6-Aminoveratrol (IV) über, aus dem durch die Diazoreaktion 6-Jodveratrol (V) gewonnen wurde.

Experimenteller Teil

6-Amino-veratrol

Die Veratrol-o-carbonsäure gewann ich aus Guajacol-o-carbonsäure durch Methylierung mittels Dimethylsulfat nach meinen früheren⁴⁾ Angaben. Das aus der Säure mittels Phos-

¹⁾ Seer u. Ehrenreich, Chem. Zentralbl. 1913, I, 2135.

²⁾ Dies. Journ. [2] 112, 58 (1926).

³⁾ F. Mauthner, dies. Journ. [2] 112, 62 (1926).

⁴⁾ A. a. O.

phorpentachlorid¹⁾ gewonnene Chlorid wurde durch Vakuumdestillation gereinigt und wie folgt in das Amid verwandelt:

20 g o-Veratrumssäurechlorid wurden in 50 ccm alkohol- und wasserfreiem Äther gelöst und unter Umrühren langsam in konz. Ammoniak eintropfen gelassen. Das ausgeschiedene Amid wurde gut mit Wasser gewaschen, aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert und auf Ton getrocknet. Ausbeute 16 g. Schmp. 93—94°, meinen früheren Angaben entsprechend.

Zur Umwandlung in Aminoveratrol wurden 17 g feinst gepulvertes Amid mit 150 ccm Natriumhypochloritlösung (5 ccm verbrauchten 36,2 ccm $\frac{1}{10}$ n-As₂O₃) $1\frac{3}{4}$ Stunden lang in der Maschine geschüttelt. Die Flüssigkeit war zu Beginn mit Eisstücken versetzt. Dann wurde von etwas unverändertem Ausgangsmaterial (2,4 g) abfiltriert und das Filtrat $\frac{1}{2}$ Stunde lang im Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit scheiden sich Öltröpfchen desamins ab. Die gekühlte Lösung wurde mit Äther extrahiert. Der Äther wurde mit Natriumsulfat getrocknet und der beim Abdestillieren hinterbleibende Rückstand i. V. fraktioniert; die mittlere Fraktion ging bei 136—138° unter 15 mm über. Ausbeute 6,2 g mittlere Fraktion. Farbloses Öl.

0,1355 g Subst.: 11,3 ccm N (16°, 735 mm).

C₈H₁₁O₂N Ber. N 9,15 Gef. N 9,29

6-Jodveratrol

7,7 g Amidoveratrol wurden in 60 ccm 10%-iger Schwefelsäure gelöst und bei 0° mit 3,5 g Natriumnitrit, in 30 ccm Wasser gelöst, diazotiert. Die Diozoniumlösung wurde in eine auf 50—60° erwärmte Lösung von 15 g Jodkalium in 50 ccm Wasser langsam einfließen gelassen und noch $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit verd. Natronlauge gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Öl wurde fraktioniert destilliert, wobei die mittlere Fraktion bei 144—145° unter 14 mm übergang. Das Destillat erstarrte bald, wurde auf Ton getrocknet und aus Petroläther umkrystallisiert. Hellgelbe Nadeln, Schmp. 45—46°.

0,2101 g Subst.: 0,1870 g AgJ.

C₈H₉O₂J Ber. J 48,08 Gef. J 48,20.

¹⁾ A. a. O.