

Über ein neues Diketon, eine neue Ketonsäure und deren Derivate.

Von: MARGIT KOVÁCS-OSKOLÁS.

(Auszug der voranstehenden, in ungarischer Sprache geschriebenen Mitteilung.)

Es ist schon ziemlich lange bekannt, dass das 2.4.5.-Trimethoxybenzol (Oxyhydrochinontrimethyläther) ein recht mobiles Wasserstoffatom enthält. Dies ist das zur einen Methoxylgruppe para-ständige Kernatom, welches sehr leicht mit verschiedenen Substituenten ausgetauscht werden kann. Trotz dieser Kenntnis wurden bisher — auf obige Tatsache gestützt — entweder die Synthese des 2.4.5.-2'.4'.5'.-Hexamethoxybenzophenons und des 2.4.5.-2'.4'.5'.-Hexamethoxybenzils versucht, noch die der Asaroylameisensäure durchführt. Da es zu erwarten wäre, dass der hohe Methoxylgehalt und die spezielle Lage der Methoxylgruppen den oben genannten Ketonen und Ketonensäuren ein gewissermassen gesondertes chemisches Verhalten geben würde, erschien die Synthese dieser Körper besonders wünschenswert.

Verfasser gelang es durch Einwirkung von Oxalylchlorid auf 2.4.5.-Trimethoxybenzol bei verschiedenen Versuchsbedingungen zu 2.4.5.-2'.4'.5'.-Hexamethoxybenzophenon, 2.4.5.-2'.4'.5'.-Hexamethoxybenzil und Asaroyl (2.4.5.-Trimethoxybenzoyl)-ameisensäurechlorid zu gelangen.

Lässt man in abs.-benzolischer Lösung äquivalente Mengen von Oxalylchlorid und 2.4.5.-Trimethoxybenzol — ohne Katalysator — reagieren, entsteht — nebst Salzsäureabspaltung — Asaroylameisensäurechlorid. Das Resultat bleibt dasselbe, wenn man einen Überschuss von 2.4.5.-Trimethoxybenzol einwirken lässt. — Nach längerem Stehen des Reaktionsgemisches tritt immer eine intensive Blaufärbung zum Vorschein, welche von einem sekundär gebildeten Triphenylmethanfarbstoff herrührt. Das primär gebildete Ketonsäurechlorid reagiert

nämlich mit noch unverändertem 2.4.5.-Trimethoxybenzol und bildet zunächst (von CO- und HCl-Abspaltung begleitet) das 2.4.5.-2'.4'.5'.-Hexamethoxybenzophenon, welches durch wiederholte Einwirkung von 2.4.5.-Trimethoxybenzol sofort in das 2.4.5.-2'.4'.5'.-2".4".5".-Nonamethoxytriphenylcarbinol übergeht. Letzteres bildet dann mit Salzsäure den blauen Triphenylmethanfarbstoff. Wenn man daher einen Überschuss von Trimethoxybenzol anwendet, kann die Reaktion sehr bedeutend in obigem Sinne verschoben werden, besonders leicht wenn man das Reaktionsgemisch — ohne Lösungsmittel — im Einschmelzrohr bei Zimmertemperatur längere Zeit stehen lässt.

Wirken die Reaktionskomponenten (1 Mol. Oxalylchlorid: 2 Mol. Trimethoxybenzol) in benzolischer Lösung und Anwesenheit von subl. Aluminiumchlorid auf einander ein, entstehen zwei Ketone, 2.4.5.-2'.4'.5'.-Hexamethoxybenzophenon und 2.4.5.-2'.4'.5'.-Hexamethoxybenzil, stets nebeneinander. Bei stärkerer Aussenkühlung tritt die Bildung des Diketons im Vordergrund, während eine mässigere Kühlung auf die Bildung des Monoketons begünstigend wirkt. Diese Tatsache unterstützt die auch schon von anderer Seite gemachte Beobachtung, dass Oxalylchlorid durch dekomponierende Wirkung des Aluminiumchlorids zu CO und Phosgen zerfällt. Diese Wirkung kann aber bei tiefer Temperatur eher zurückgedrängt werden, als bei einer höheren Temperatur, so dass im ersteren Falle die Bildung des Diketons, im letzteren Falle die Bildung des Monoketons dominiert.

Mit Hilfe des Asaroylameisensäurechlorids, bzw. der aus dem Säurechlorid gewonnenen Asaroylameisensäure, wurden einige Derivate der Letzteren dargestellt. Es ist nennenswert, dass die Schmelzpunkte der Asaroylameisensäureester dieselbe Anomalie zeigen, welche bei den Asaronsäureestern gefunden wurde, d. h. die Schmelzpunkte sinken mit steigender Kohlenstoffatomezahl des Alkoholkomponenten.

Einiges über die dargestellten Praeparate ist nachstehend kurz angeführt:

Asaroylameisensäurechlorid wurde aus Oxyhydrochinon-trimethyläther mittels Oxalylchlorid in abs. benzolischer (oder CS₂) Lösung dargestellt. Das Säurechlorid kann — nach Verjagen des überschüssigen Oxalylchlorids — aus dem Reaktions-

gemisch mit Petroläther ausgefällt und aus Benzol umgelöst werden. Gelblichbläuliche Krystalle; Fp.: 125° C, unscharf. — Der sehr unbeständige Körper konnte durch seine Derivate identifiziert werden.

Asaroylameisensäure wurde durch hydrolytische Zersetzung (mit Wasser) des Asaroylameisensäurechlorids gewonnen. Gelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol. Fp.: 186° C.

Asaroylameisensäureamid bildet sich bei Einwirkung von trockenem Ammoniak auf eine benzolische Lösung des Asaroylameisensäurechlorids. Gelbliche Nadeln aus Alkohol. Fp.: 202° C.

Asaroylameisensäureanilid entsteht aus Asaroylameisensäurechlorid und Anilin in benzolischer Lösung. Gelbliche, seidenglänzende Nadeln aus verd. Alkohol. Fp.: 162° C.

Asaroylameisensäure-p-toluidid scheidet sich aus einer benzolischen Lösung von Asaroylameisensäurechlorid und p-Toluidin aus. Aus verd. Alkohol weisse, seidenglänzende Nadeln. Fp.: 181° C.

Asaroylameisensäuremethylester. Durch Veresterung der Asaroylameisensäure mittels Methanol in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure. Weisse, harte Nadeln aus Methanol. Fp.: 137° C.

Asaroylameisensäureäthylester wurde durch Erwärmen — in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure — einer alkoholischen Lösung der Asaroylameisensäure gewonnen. Weisse, verfilzte Nadeln aus Benzol-Ligroin (1:10). Fp.: 92° C.

Asaroylameisensäureisoamylester wurde durch Veresterung der Asaroylameisensäure mittels Isobutylcarbinol in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure gewonnen. Weisse, glänzende Täfelchen aus Ligroin. Fp.: 65° C.

2.4.5.-2'.4'.5'.-Hexamethoxybenzophenon und *2.4.5.-2'.4'.5'.-Hexamethoxybenzil* wurden in einer Schwefelkohlenstofflösung von Oxalylchlorid und 2.4.5.-Trimethoxybenzol mittels subl. Aluminiumchlorid, unter starker äusseren Kühlung (Kältegemisch), dargestellt. Das Monoketon wurde mit heissem Alkohol aus dem rohen Krystallgemisch herausgelöst und lieferte — nach wiederholtem Umlösen aus Alkohol — gelbe, glänzende Täfelchen, welche bei 147° C schmolzen. — Das Diketon wurde aus Aceton umgelöst. Gelbliche, feine Krystalle. Fp.: 232° C.

Anisoyloxyhydrochinontrimethylaether (2.4.5.4'-Tetramethoxybenzophenon) wurde aus 2.4.5.-Trimethoxybenzol und Anissäurechlorid auf Einwirkung von subl. Aluminiumchlorid gewonnen (CS₂-Lösung). — Gelbe Krystalle aus 70%-igem Alkohol. Fp.: 123° C.

ω-Chlor-2.4.5.-Trimethoxyacetophenon. Aus einer Schwefelkohlenstofflösung des 2.4.5.-Trimethoxybenzols und Chloracetylchlorids in Gegenwart von subl. Aluminiumchlorid. Gelbes Öl; Kp.: 84° C, bei 0.5 mm. — Konnte nicht analysenrein gewonnen werden.

* * *

Die Mikroanalysen wurden mit Apparaten ausgeführt, welche das I. Chemische Institut der K. ung. Franz-Josef Universität mit materieller Hilfe des „Ungarischen Landesfond zur Förderung der Naturwissenschaften“ anschaffte.

Szeged, am Dezember 1931.