

Über Oxycarbonylverbindungen IV¹⁾.

Die Synthese des Aspidinols

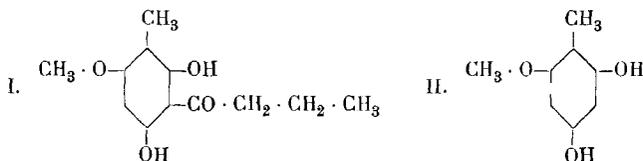
von

P. Karrer und Fr. Widmer.

(23. III. 20.)

Vor einiger Zeit wurde über Versuche berichtet, die der eine von uns durchgeführt hatte, um Verbindungen der Filixgruppe synthetisch zugänglich zu machen²⁾. Es waren dort auch die Gesichtspunkte hervorgehoben worden, aus denen heraus die Bearbeitung dieser therapeutisch interessanten und wichtigen Verbindungen erfolgte.

Zu den Bestandteilen des Filixextraktes gehört neben der Filixsäure, dem Albaspidin, der Flavaspidsäure, dem Filmaron u. a. auch das Aspidinol, für welches *R. Böhm* die Konstitution I ermittelt hat³⁾.



Es ist uns gelungen, diese Verbindung synthetisch zu bereiten. Wir liessen auf den Methylphloroglucin- β -monomethyläther II⁴⁾ Buttersäurenitril und Chlorwasserstoff einwirken; das primär gebildete Ketimidchlorhydrat wurde durch Verkochen mit Wasser verseift und so ein gut krystallisierendes Keton erhalten, das sich als eine Mischung von zwei Isomeren erwies. Die Trennung der beiden Verbindungen ist mühsam und schwierig, weil ihre Löslichkeiten in verschiedenen Solventien sehr ähnlich sind. Am besten führt noch die fraktionierte Krystallisation aus Ligroin

1) 3. Mitteilung Helv. 2, 486 (1919).

2) *P. Karrer*, Helv. 2, 466 (1919).

3) A. 329, 286 (1903).

4) *Herzig* und *Wenzel*, M. 23, 112 (1902).

zum Ziel: das eine Keton ist darin etwas schwerer löslich als das andere. Aber auch so konnten wir nicht bei allen Darstellungen die Trennung gleich weit treiben, einzelne Mischungen setzten der Fraktionierung die grössten Schwierigkeiten entgegen. Ist die Trennung aber geglückt, so hat man zwei in wesentlichen Punkten verschiedene Körper vor sich.

Das schwerer lösliche Keton zeigte uns den Schmelzpunkt von $140\text{--}141^\circ$, die verdünnt-alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine reine Grünfärbung. Dieses Keton ist identisch mit *Böhm's* Aspidinol. Auch das Aspidinol gibt grüne Eisenchloridreaktion; diese grüne Färbung muss als sehr charakteristisch angesprochen werden, da die anderen bisher bekannten ähnlich gebauten Körper bordeaux-rote Eisenchloridfärbung aufweisen¹⁾. Der Schmelzpunkt des natürlichen Aspidinols wurde ursprünglich zu 143° angegeben²⁾. *Böhm* zeigte später³⁾, dass er durch sehr häufiges Umkrystallisieren auf $156\text{--}160^\circ$ gebracht werden kann, dass aber schon Spuren von Beimengungen ihn sehr erheblich senken. Herr Geh. R. *R. Böhm* hatte die Freundlichkeit, uns zwei Proben Natur-Aspidinol zu überlassen, die 19 Jahre aufbewahrt worden waren. Das eine (bereits analysenreine) Präparat schmolz uncorr. bei 140° , für das besonders gereinigte fanden wir $145\text{--}156^\circ$ ⁴⁾. Unser synthetisches Produkt zeigte somit denselben Schmelzpunkt wie das erste *Böhm's*che Präparat. Eine Mischung von Natur- und Kunstprodukt schmolz unverändert bei 140° . Es kann daher auch aus diesem Grunde kein Zweifel bestehen, dass die Körper identisch sind. Um den Schmelzpunkt des Kunstproduktes durch weiteres Umkrystallisieren noch höher zu treiben, dazu reichte unsere Substanz nicht aus. Endlich ergab auch der Vergleich der Krystallformen die vollkommen identische Krystallbildung von künstlichem und synthetischem Aspidinol.

Das in Ligroin etwas leichter lösliche Keton schmilzt bei $116,5^\circ$, krystallisiert in Nadelchen, ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht löslich. Die Eisenchloridreaktion ist tief braunrot.

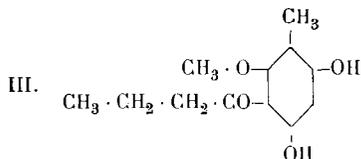
¹⁾ Helv. **2**, 466 ff. (1919).

²⁾ *Böhm*, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **38**, 35 (1896); *A. Hausmann*, Arch. d. Pharm. **237**, 544 (1899).

³⁾ A. **318**, 248 (1901).

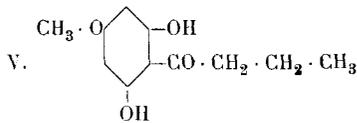
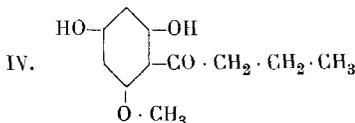
⁴⁾ Der Schmelzpunkt ist merkwürdig unscharf.

Der Körper hat die gleiche Zusammensetzung wie Aspidinol und es kommt ihm daher wohl Formel III zu

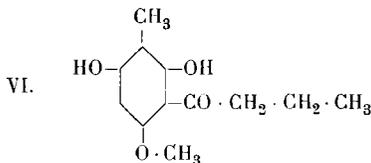


Wir nennen die Verbindung Pseudo-Aspidinol.

Hervorgehoben sei, dass wir an dem vorliegenden Isomerenpaar Aspidinol-Pseudoaspidinol nicht dieselben Regelmässigkeiten antreffen, die der eine von uns bei ähnlichen Ortho-para-Isomeren früher wiederholt beobachtet hatte, wo diejenigen Verbindungen, deren Ketonrest zur Methoxygruppe para-ständig steht, tiefer schmelzen und in Ligroin leichter löslich sind als die Ortho-Isomeren¹⁾. Das Verhalten des neuen Isomerenpaares ist gerade umgekehrt. Deshalb wollen wir jetzt auch die Frage, wie die Formeln IV und V auf die früher synthetisierten isomeren Phlorbutyrophenon-methyläther vom Smp. 113^o und 130^o



zu verteilen sind, lieber vorläufig offen lassen²⁾. Das kürzlich synthetisierte Iso-Aspidinol³⁾



kommt im Schmelzpunkt (151,5^o) dem Aspidinol nahe.

Experimentelles.

1,5 gr Methylphloroglucin- β -monomethyläther (Formel II) werden in 10 cm³ absolutem Aether gelöst⁴⁾, 0,8 gr reinstes

¹⁾ Helv. **2**, 479 und 488 (1919).

²⁾ Helv. **2**, 479 (1919).

³⁾ Helv. **2**, 480 (1919).

⁴⁾ Das Arbeiten in sehr konzentrierter Lösung erwies sich vorteilhaft für die Aspidinol-Ausbeute.

Butyronitril und 0,5 gr gepulvertes wasserfreies Zinkchlorid zugefügt und hierauf trockenes Salzsäuregas mehrere Stunden eingeleitet. Dabei schied sich ein Oel aus, das auch nach zweitägigem Stehen nicht erstarrte. Man goss den überstehenden Aether vom Oel ab, löste letzteres in etwas kaltem Wasser und erhitzte diese Lösung $\frac{1}{4}$ Stunde zum Sieden. Dabei schied sich ein Krystallbrei ab, der aus den beiden isomeren Ketonen besteht. Er wurde abgenutscht, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und dann systematisch aus Ligroin fraktioniert krystallisiert. Dabei wurde als leichter lösliches Keton dasjenige vom Smp. 116,5°, als schwerer lösliches das Aspidinol erhalten. Die Eigenschaften der beiden Körper sind weiter oben eingehend geschildert worden.

Aspidinol: 0,00915 gr Subst. gaben 0,02162 gr CO₂ und 0,00612 gr H₂O

C ₁₂ H ₁₆ O ₄	Ber. C 64,29	H 7,15 %
Gef. „	64,44	„ 7,48 %

Pseudo-Aspidinol: 0,00778 gr Subst. gaben 0,01853 gr CO₂ und 0,00510 gr H₂O

C ₁₂ H ₁₆ O ₄	Ber. C 64,29	H 7,15 %
Gef. „	64,32	„ 7,33 %

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Die elektrochemische Oxydation des p-Nitrotoluols und seiner Isomeren

von

Fr. Fichter und Gérald Bonhôte.

(24. III. 20.)

1. Einleitung.

Für den weitverbreiteten Aberglauben vom Unvermögen des anodischen Sauerstoffs¹⁾, die normalen höchsten Oxydationsstufen organischer Stoffe zu erzeugen, ist die klassische Stütze die von K. Ellbs²⁾ entdeckte Bildung von p-Nitrobenzylalkohol

¹⁾ A. Moser, Elektrolytische Prozesse der organischen Chemie, S. 72, Halle (1910).

²⁾ Z. El. Ch. **2**, 522 (1896); Uebungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate, S. 96, Halle (1902).