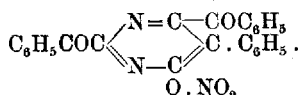


## 250 Brüggemann: Ueber Derivate des Veratrols.

Durch energische Einwirkung von salpetriger Säure auf Kyanbenzylin, resp. auf die zuerst entstehende Oxyverbindung einen Körper analog dem aus Kyanäthin erhaltenen<sup>1)</sup> zu gewinnen, gelang nicht. Dagegen bildet sich ein sauerstoffreiches, sehr schwer zu reinigendes Produkt in gelben, verfilzten Nadeln von 210° Schmelzpunkt von der muthmasslichen Zusammensetzung:  $C_{24}H_{15}N_3O_5 (+ 1/2 H_2O)$ .

	Berechnet:	Gefunden:
C	66,36	66,45 %
H	3,92	3,93 „
N	9,66	9,22 „

Vielleicht ist die Constitution dieser Verbindung die folgende:



Versuche, aus Kyanbenzylin durch nascirenden Wasserstoff (Natrium in alkoholischer Lösung) eine wasserstoffreichere Verbindung zu gewinnen, haben ein bestimmtes Resultat nicht ergeben.

Dresden, Mai 1895.

## VI. Fr. Brüggemann: Ueber Derivate des Veratrols.<sup>2)</sup>

Die folgenden Versuche sollten zur Ergänzung unserer Kenntnisse von den Abkömmlingen des Veratrols dienen; es handelte sich um die Untersuchung der Einwirkung von Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure auf das Veratrol, sowie um die Wechselwirkung des letzteren mit Benzoyl- und Acetylchlorid, sowie Phenylsenföl in Gegenwart von Aluminiumchlorid. — Das Veratrol von ausgezeichneter Qualität war freundlicher

<sup>1)</sup> E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 39, 276.

<sup>2)</sup> Auszug aus des Verf. Inagural-Dissert. (Heidelberg 1895). — Die Versuche mit Phenylsenföl und Veratrol (S. 254) wurden im Heidelberger Universitätslaboratorium auf Veranlassung von Hrn. Prof. Dr. Gattermann ausgeführt.

Weise von der chemischen Fabrik von Heyden Nachf. (Radebeul) zur Verfügung gestellt.

### Einwirkung von Chlor auf Veratrol.

Tetrachlorveratrol:  $C_8Cl_4(OCH_3)_2$ .

In Veratrol, das im gleichen Gewicht Vierfach-Chlor-kohlenstoff gelöst war, wurde Chlor bis zur Uebersättigung mehrere Stunden lang, zuletzt unter Erhitzen, eingeleitet. Das von  $CCl_4$  befreite Produkt erstarrte krystallinisch und konnte durch Destillation unter stark vermindertem Druck bei  $180^\circ$  bis  $200^\circ$  als Oel, das zu weissen Drusen erstarrte, gewonnen werden. Aus Alkohol schied es sich in langen, weissen Nadeln von  $88^\circ$  Schmelzp. aus.

	Berechnet für $C_8Cl_4(OCH_3)_2$ :	Gefunden:
Cl	51,45	51,44 %.

Mit überschüssiger conc. Schwefelsäure erhitzt, geht das Tetrachlorveratrol in das ebenfalls noch unbekannte Tetrachlor-guajacol über, das, durch Wasser abgeschieden und aus heissem Wasser umkrystallisirt, bei  $185^\circ$ — $186^\circ$  schmilzt.

	Berechnet für $C_8Cl_4 \begin{matrix} OCH_3 \\   \\ OH \end{matrix}$ :	Gefunden:
C	32,06	31,90 %
H	1,53	1,69 „.

### Brom und Veratrol.

Durch Einwirkung von Bromdämpfen auf eine Lösung des Veratrols in  $CCl_4$  entsteht wesentlich das schon von Merck erhaltene Dibromveratrol (Schmelzp.  $92^\circ$ — $93^\circ$ ); daneben scheint aber ein isomeres, in Alkohol leichter lösliches gebildet zu werden (glänzende Blättchen).

Durch Eintragen von überschüssigem Brom in eine Lösung von Veratrol in conc. Schwefelsäure (Veratrolmonosulfonsäure) beginnt nach gelindem Erwärmen lebhaftere Entwicklung von  $HBr$ . Schliesslich wird die Masse mit Aether behandelt, aus dem sich Tetrabromveratrol in weissen, bei  $118^\circ$  schmelzenden Nadeln ausscheidet.

	Berechnet für $C_8Br_4(OCH_3)_2$ :	Gefunden:
Br	70,5	70,90 %.

## 252 Brüggemann: Ueber Derivate des Veratrols.

Auch aus dem Dibromveratrol wird mittelst der nöthigen Menge Brom dasselbe Tetrabromveratrol gebildet. Die Ueberführung beider Bromderivate in solche des Guajacols mittelst Schwefelsäure gelang nicht.

Dijodveratrol:  $C_8H_2J_2(OCH_3)_2$ , durch Eintragen von Jod und Quecksilberoxyd in eine alkoholische Veratrollösung bereitet, krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln von  $125^\circ$  Schmelzp.

	Berechnet:	Gefunden:
C	24,70	24,98 %
H	2,06	2,14 „

### Veratrol und Salpetersäure.

Unter guter Kühlung wurde Salpetersäure von 1,45 spec. Gew. der Lösung des Veratrols in conc. Schwefelsäure tropfenweise zugefügt; das mit Wasser ausgefällte Produkt krystallisirt aus Alkohol in derben, gelbbraunen Nadeln von  $127^\circ$ — $128^\circ$  Schmelzp. und erweist sich als Dinitroveratrol ( $\alpha$ ):  $C_8H_2(NO_2)_2(OCH_3)_2$ .

	Berechnet:	Gefunden:
C	42,11	42,02 %
H	3,51	3,82 „
N	12,27	12,34 „

Durch Erhitzen des bekannten Mononitroveratrols mit conc. Salpetersäure im Einschlussrohr wurde ebenfalls ein Dinitroveratrol ( $\beta$ ) erhalten, das lange, hellgelbe Nadeln bildet und den gleichen Schmelzpunkt, wie das obige besitzt:  $127^\circ$ , dennoch diesem isomer zu sein scheint. Die Löslichkeit beider in 95procent. Alkohol erwies sich, wie folgt, verschieden:

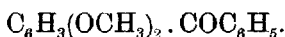
100 Ccm. Alkohol lösten bei $15^\circ$	0,3892 Grm. $\alpha$ -Dinitroveratrol,
100 „ „ „ „ $15^\circ$	0,2660 „ $\beta$ - „

Die  $\beta$ -Verbindung ist wahrscheinlich mit dem Merck'schen Dinitroveratrol identisch. — Versuche, ein Tri- oder Tetra-Nitroveratrol darzustellen, führten zu keinem brauchbaren Ergebniss. Mononitroveratrol löst sich in heisser, conc. Schwefelsäure unter Bildung einer Monosulfonsäure, wie durch Analyse ihres Baryumsalzes, das dunkelrothbraune Nadeln bildet, erwiesen wurde.

## Veratrol und Benzoylchlorid (Acetylchlorid) bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

In einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben wurden 10 Grm. Aluminiumchlorid und eben soviel Schwefelkohlenstoff gebracht, und dann ein Gemisch von je 10 Grm. Veratrol und Benzoylchlorid in kleinen Portionen hinzugefügt. Zunächst erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaction. Erst nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade trat eine allmähliche Reaction ein. Nach 12stündigem Stehen wurde in sehr kleinen Mengen Wasser hinzugefügt, um die Doppelverbindung von Benzoylveratrol und Aluminiumchlorid zu zersetzen. Darauf wurde, als auf weiteren Zusatz von Wasser keine Reaction mehr eintrat, ca.  $\frac{1}{4}$  Stunde lang Wasserdampf in die Mischung geleitet, um Schwefelkohlenstoff, Benzoylchlorid und nicht umgesetztes Veratrol zu entfernen. Dann wurde, nachdem die graubraune Masse wiederholt mit Wasser nachgewaschen war, sehr verdünnte Natronlauge hinzugefügt und abermals Dampf eingeleitet. Nach dem wiederholten Waschen mit Wasser wurde die graue Masse, die allmählich fest geworden war, in Alkohol gelöst. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich weisse Nadeln in Büscheln ab, die bei  $99^{\circ}$  schmelzen.

Die so gewonnene Verbindung ist Benzoylveratrol:



	Gefunden:	Berechnet:
C	74,38	74,00 %
H	5,78	5,67 „

Auch ohne Zusatz von Schwefelkohlenstoff erhält man eine gute Ausbeute an Benzoylveratrol. — Als Keton reagirt dieses leicht mit Phenylhydrazin unter Bildung des Phenylhydrazons:  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Man erhitzt die alkoholische Lösung der Benzoylverbindung mit überschüssigem essigsäuren Phenylhydrazin, versetzt mit Wasser bis zur Trübung und kocht nochmals auf; allmählich scheiden sich feine Nadeln ab, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei  $174^{\circ}$  schmelzen.

	Berechnet für das Hydrazon:	Gefunden:
N	8,43	8,46 %

254 Brüggemann: Ueber Derivate des Veratrols.

Ein analoges Condensationsprodukt in genügender Reinheit mittelst Acetylchlorid aus Veratrol und Aluminiumchlorid zu gewinnen, gelang nicht.

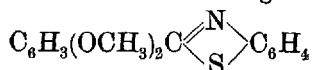
Guajacol:  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} OCH_3 \\ OH \end{smallmatrix}$  wird durch Behandeln mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid in seinen Benzylester verwandelt; eine weitere Ketonisirung war nicht zu beobachten. Das erhaltene Benzoylguajacol:  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} OCH_3 \\ OCOC_6H_5 \end{smallmatrix}$ , bildet Krystalle von 57° Schmelzpunkt.

	Gefunden:	Berechnet:
C	73,68	73,56 %
H	5,26	5,10 „

Veratrol, Phenylsenföl und Aluminiumchlorid reagiren (ohne Lösungsmittel) leicht auf einander; durch langsames Eintragen des Chlorids in das Gemisch der beiden ersteren sorgt man dafür, dass die Temperatur nicht zu hoch steigt. Das Rohprodukt wird in kaltes Wasser eingetragen, worauf es erstarrt. Aus Alkohol krystallisirt, bildet es feine, verfilzte, gelbe Nadeln von 159° Schmelzpunkt und stellt nach dem Schwefelgehalt das erwartete Thioanilid des Veratrols:  $C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot CS \cdot NHC_6H_5$  dar.

S, berechnet: 11,75%, gefunden 11,55% und 12,15%.

Durch Oxydation mit alkalischer Ferridcyankaliumlösung geht es muthmasslich in die Verbindung:



(Nadeln von 132° Schmelzp.) über. — Jod entschweifelt das Thioanilid in alkoholischer Lösung, so dass das Anilid der Veratrumsäure:  $C_6H_3(OCH_3)_2 CONHC_6H_5$ , entsteht. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in weissen, verfilzten Nadeln von 154° Schmelzpunkt. (Gefunden N=5,35%, berechnet 5,45%).

Durch Verseifen mit Sodalösung (im Rohr bei 230°) spaltet sich das Thioanilid in Anilin, Schwefelwasserstoff und Veratrumsäure:

