

303. H. Cornelius und H. von Pechmann: Ueber die Synthese des Orcins aus Acetondicarbonsäureäther.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der k. Akademie der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

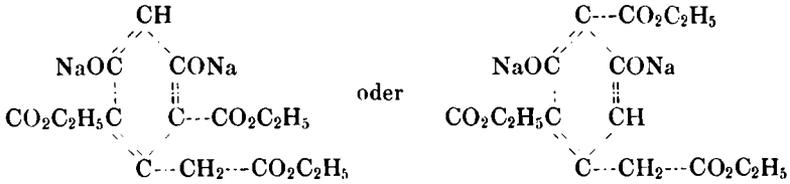
Die Bildungsweise der aromatischen Substanzen im Organismus der Pflanze ist bis jetzt unaufgeklärt geblieben. Wenn auch kaum ein Zweifel darüber herrschen kann, dass das Material zum Aufbau der genannten Verbindungen aus der Fettreihe stammt, so gestatten die vorliegenden experimentellen Thatsachen doch kaum, Hypothesen über den Verlauf der sich dabei abspielenden chemischen Prozesse aufzustellen, denn im Vergleich zu der stattlichen Reihe, zu welcher in den letzten Jahren die eine künstliche Darstellung von Pyridinderivaten ermöglichenden Reactionen angewachsen sind, ist die Zahl der Verwandlungen, welche von der Fettreihe zu Benzolabkömmlingen führen, bekanntlich eine ziemlich beschränkte geblieben. Aus dem Gesagten ergibt sich, dass jede neue Uebergangsreaction nicht nur wegen ihrer chemischen Bedeutung, sondern auch vom Gesichtspunkte der Pflanzenphysiologie aus als ein willkommener Fortschritt begrüsst werden kann.

Vor kurzer Zeit gelang es von Baeyer ¹⁾, durch Einwirkung von Natrium auf Malonsäureäther die Synthese des Phloroglucin-tricarbonsäureäthers auszuführen, aus welchem sich mit Leichtigkeit Phloroglucin darstellen liess. Die Reihe der Uebergänge aus der Fettreihe in die Gruppe der aromatischen Verbindungen wurde dadurch um eine Reaction bereichert, die deshalb ein weiteres Interesse verdient, weil sie zum ersten Male zu einem Körper führte, welcher bekanntlich zu einer grösseren Reihe von Substanzen des Pflanzenreiches in den nächsten Beziehungen steht.

Da zu erwarten war, dass der von dem Einen von uns dargestellte Acetondicarbonsäureäther bei der Behandlung mit Natrium ein dem Malonsäureäther analoges Verhalten an den Tag legen würde, haben wir im Einverständnisse mit Hrn. Prof. von Baeyer die Reaction auf den genannten Körper ausgedehnt. Den gewonnenen Resultaten, welche wir der Gesellschaft in Kürze mittheilen, legen wir deshalb einiges Interesse bei, weil sie nicht nur zu einem neuen Uebergang aus der Sumpfgas- in die aromatische Reihe, sondern auch zum Nachweise des genetischen Zusammenhanges einer der verbreitetsten Pflanzensäuren, der Citronensäure (des Ausgangsmateriales für die Acetondicarbonsäure) und des Orcins, der Muttersubstanz vieler Pflanzenstoffe, führte.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3454.

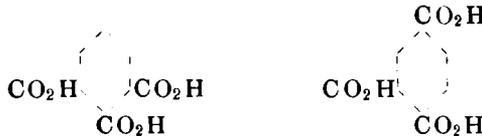
III. in Folge einer spontanen Wanderung des Metalles von Kohlenstoff an Sauerstoff in ein eigentliches Benzolderivat von der Zusammensetzung



über, woraus Säuren die entsprechende natriumfreie Verbindung, den Dioxyphenylessigdicarbonsäureäther, abscheiden.

Es muss vorläufig dahingestellt bleiben, welche der beiden angeführten Formeln dieser Verbindung thatsächlich zukommt. Sie unterscheiden sich durch die verschiedene Stellung, welche die zwei an das Benzol gebundenen Carboxylgruppen zu den drei übrigen, symmetrisch zu einander gelagerten Seitenketten einnehmen. Ein Aufschluss über die Stellung der Carboxyle wird sich indessen dadurch gewinnen lassen, dass man die Phenolhydroxyle durch ein Reduktionsmittel eliminiert und den so entstehenden Körper durch Oxydation in eine Benzoltricarbonsäure verwandelt. Letztere muss, je nachdem der Aether die erste oder die zweite der oben angeführten Formeln besitzt, sich als identisch mit

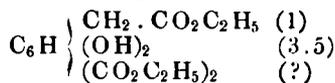
Hemimellithsäure oder Trimellithsäure



erweisen.

Bezüglich der Metastellung der beiden Phenolhydroxyle zu der zweigliedrigen Kohlenstoffseitenkette kann dagegen kein Zweifel mehr herrschen, da es gelungen ist, den Aether durch die Einwirkung von Alkalien unter Abspaltung von Alkohol und Kohlensäure glatt in die symmetrische Dioxyphenylessigsäure überzuführen, deren Constitution durch ihre Verwandlung in Orcin einwurfsfrei festgestellt ist.

Dioxyphenylessigdicarbonsäureäther,



Zur Darstellung dieser Verbindung hat sich nach mannichfachen Versuchen folgendes Verfahren als das vortheilhafteste erwiesen. In 100 g reinen Acetondicarbonsäureäther werden 21 g fein zerschnittenes

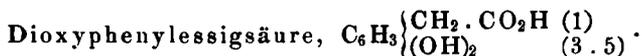
Natrium (d. i. etwas weniger als 1 Mol. Natrium auf 2 Mol. Aether) in kleinen Portionen eingetragen, indem man anfangs mit Eiswasser kühlt, dann bei gewöhnlicher Temperatur und schliesslich unter Erwärmen im Oelbad bei 120° operirt. Im Verlauf von $\frac{3}{4}$ Stunden geht alles Natrium in Lösung, während sich gleichzeitig eine schon bei 90° beginnende, allmählich lebhafter werdende Entwicklung von Alkoholdämpfen einstellt. Schliesslich erhitzt man rasch auf 145°, fügt nach dem Erkalten bis 80° 500 g Alkohol zu, kocht auf dem Wasserbad bis zur vollständigen Lösung des Reactionsproductes und zersetzt mit verdünnter Schwefelsäure. Die heisse alkoholische Lösung wird filtrirt, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und zur Krystallisation hingestellt. Sie erstarrt fast vollständig zu einem voluminösen, je nach der Reinheit des verwendeten Acetondicarbonsäureäthers gelblich bis gelbbraun gefärbten Krystallbrei, den man durch Auswaschen mit 50 procentigem Alkohol und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol reinigt.

Die so dargestellte Verbindung bildet schneeweisse, verfilzte Nadeln, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Ligroin, so gut wie unlöslich in Wasser. Von Alkalien wird sie mit Leichtigkeit, von Alkalicarbonaten erst beim Kochen aufgenommen. Der Schmelzpunkt liegt bei 98°; bei höherer Temperatur sublimirt sie theilweise unzersetzt, der grössere Theil verkohlt.

Die Analyse des Körpers ergab erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus einem Gemenge von Aether und Ligroin ein gutes Resultat (I); ohne diese Behandlung erhielten wir weniger gute Zahlen (II und III).

	Berechnet für C ₁₈ H ₂₀ O ₃	I.	Gefunden II.	III.
C	56.5	56.5	55.9	56.1 pCt.
H	5.9	6.2	5.7	5.7 »

Die Verseifung der neuen Verbindung zur entsprechenden Säure konnte ohne gleichzeitige partielle Kohlensäureabspaltung nicht bewerkstelligt werden. Die beiden an das Benzol gebundenen Carboxyle erwiesen sich als so locker gebunden, dass es glückte, durch energische Behandlung mit Alkalien sofort zur symmetrischen Dioxyphenyl-essigsäure zu gelangen.



Diese Säure entsteht bei der Einwirkung von Barytwasser, alkoholischem oder schmelzendem Kali auf den eben beschriebenen Aether. Zu ihrer Darstellung wurde letzterer mit der fünffachen Menge Aetzkali und wenig Wasser im Silbertiegel geschmolzen, bis keine Alkohol-

dämpfe mehr entweichen und eine Probe an der Luft sofort erstarrte. Die erkaltete Schmelze wurde durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und die saure Lösung mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine dickölige Masse, welche beim Stehen an der Luft zu concentrisch gruppirten Nadeln erstarrte. Zur Reinigung wurde der Körper durch Kochen mit Bleicarbonat in sein schön krystallisirendes Bleisalz verwandelt, welches nach dem Umkrystallisiren mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Aus dem bis zur Syrupconsistenz eingedampften Filtrate wurde der neue Körper in anscheinend rhombischen, tafel- oder nadelförmigen Krystallen erhalten, welche bei 54° schmelzen und ein Molekül Krystallwasser enthalten. Durch Erhitzen auf 100° kann dasselbe in kurzer Zeit abgespalten werden, wobei jedoch unter Bräunung eine, wenn auch geringfügige, Zersetzung stattzufinden scheint. Aus diesem Grunde wurde die Substanz nur im wasserhaltigen Zustande analysirt.

	Ber. für $C_8H_8O_4 + H_2O$	Gefunden
Krystallwasser	9.7	9.9 pCt.
Kohlenstoff	51.6	51.3 »
Wasserstoff	5.4	5.3 »

Die Dioxyphenylessigsäure ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, nicht in Chloroform; die Lösungen reagiren und schmecken stark sauer. In alkalischer Lösung färbt sie sich an der Luft roth wie Orcin, dem sie sich überhaupt in fast allen Reactionen gleich verhält. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung beim Erwärmen sofort, mit Chloroform und verdünnter Natronlauge erhitzt zeigt sie die Homofluoresceïnreaction in ausgezeichneter Weise; Eisenchlorid färbt ihre Lösung violett, und zwar lässt sich die Nuance von der durch dasselbe Reagens in Orcinlösung hervorgebrachten nicht unterscheiden.

Das Bleisalz, $(C_8H_7O_4)_2Pb + 2H_2O$, dessen Darstellung schon beschrieben wurde, ist charakteristisch für die Säure und krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, feinen Nadeln, welche ihr Krystallwasser bei 110° abgeben. Die Analyse des wasserhaltigen und wasserfreien Salzes ergab:

	Ber. für $(C_8H_7O_4)_2Pb + 2H_2O$	Gefunden
Krystallwasser	6.2	6.2 6.2 pCt.
Kohlenstoff	33.3	33.3 — »
Wasserstoff	3.1	3.2 — »
Blei	35.8	35.7 36.1 »

	Ber. für $(C_8H_7O_4)_2Pb$	Gefunden
C	35.5	35.4 pCt.
H	2.6	2.5 »

Das Silbersalz, erhalten durch Fällen des Natronsalzes mit Silbernitrat, bildet weisse, am Lichte sich färbende Krystalle, welche in Wasser nicht unlöslich sind.

Orcin.

Nachdem verschiedene Versuche, die Dioxyphenyllessigsäure durch Kohlensäureabspaltung nach den gebräuchlichen Methoden in das ihr entsprechende Phenol zu verwandeln, ohne Erfolg geblieben waren, gelang es schliesslich, nach dem von Königs und Körner¹⁾ vorgeschlagenen, eleganten Verfahren, nämlich durch trockene Destillation des Silbersalzes, die gewünschte Zersetzung zu bewerkstelligen.

Erhitzt man das im Vacuum getrocknete Silbersalz in einem Verbrennungsrohre im Kohlensäurestrom, so geht schon bei gelinder Wärmezufuhr eine ziemlich lebhaftere Zersetzung von statten, indem sich das Salz aufbläht, und unter Zurücklassung einer voluminösen Masse weisse Dämpfe von intensivem Orcingeruch entweichen, welche sich in der Vorlage zu schwach gefärbten Tropfen verdichten. Das Destillat wurde in Aether aufgenommen, die nach dem Verdunsten desselben hinterbleibende syrupöse Masse in Barytwasser gelöst, und diese Lösung nach dem Sättigen mit Kohlensäure mit Aether extrahirt. Der Aether hinterliess eine farblose, klebrige Substanz, welche beim Stehen über Wasser bald krystallisirte und mit Leichtigkeit als Orcin identificirt werden konnte.

Schmelzpunkt 56—57°; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; Geschmack süss; die alkalische Lösung färbt sich beim Stehen roth; aus der Lösung in Ammoniak scheidet sich an der Luft ein rothbraunes, amorphes Pulver (Orcein) ab; Chloroform und Natronlauge geben die charakteristische Homofluoresceinreaction; Eisenchlorid färbt blauviolett; Chlorkalk erzeugt eine dunkelrothe Färbung, die bald gelb wird; ammoniakalische Silberlösung wird reducirt.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2153. Anm.