

483. St. v. Kostanecki: Ueber die Synthese des  $\beta$ -Orcins.

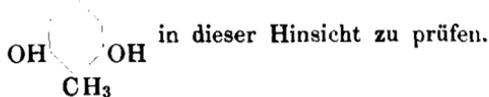
[Vorgelegt der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften zu Krakau.]

(Eingegangen am 13. August.)

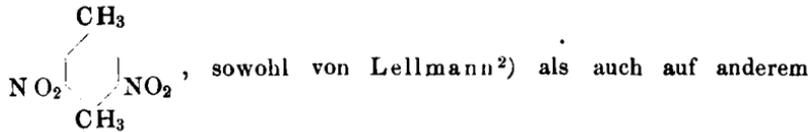
Vor Kurzem<sup>1)</sup> habe ich mitgeteilt, dass von den Oxybenzolen nur die Resorcine die Eigenschaft besitzen, mit Kalium- oder Natriumhydrocarbonatlösung in offenem Gefäss erhitzt, in deren Carbonsäuren überzugehen.

Um zu bestimmen, an welcher Stelle des Benzolkernes die Carboxylgruppe hierbei einzutreten pflegt, erschien es mir von Wichtigkeit, das Verhalten der höheren Homologen des Resorcins gegenüber den Alkalihydrocarbonaten zu untersuchen.

Hierbei wurde es für mich auf Grund theoretischer Anschauungen von besonderem Interesse, ein Dimethylresorcin von der Constitution



Besagtes Dimethylresorcin, welches näher als *p*-Xylorcin zu bezeichnen ist, habe ich daher vom *m*-Dinitro-*p*-Xylol, dessen Constitution



Wege von Nöltling und Gessert<sup>3)</sup> bewiesen ist, dargestellt.

Zu meiner Ueberraschung hat es sich dabei herausgestellt, dass das neue *p*-Xylorcin mit dem von Stenhouse und Groves aus einigen Flechtenarten gewonnenen und bisher noch nicht künstlich dargestellten  $\beta$ -Orcin (Betorcinol) identisch ist.

Dieser Befund war um so unerwarteter, als Stenhouse und Groves aus weiter unten entwickelten Gründen, gerade obige Stellung der Substituenten für ihr  $\beta$ -Orcin als wenig wahrscheinlich ansahen.

Zur Darstellung des *p*-Xylorcins wählte ich denselben Weg, welchen Knecht<sup>4)</sup> zur Darstellung des Cresorcins und Mesorcins und Pfaff<sup>5)</sup> zur Darstellung des *m*-Xylorcins eingeschlagen haben, indem

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3202.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 228, 650.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 144.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 215, 83.

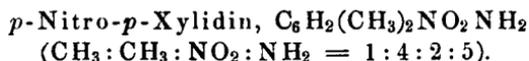
<sup>5)</sup> Diese Berichte XVI, 1138.

ich in dem *m*-Dinitro-*p*-Xylol die Nitrogruppen successive durch Amido- und Hydroxylgruppen austauschte.

Das *p*-Xylol wurde sowohl nach der Vorschrift von Lellmann als auch nach derjenigen von Nölting und Gessert nitriert. In beiden Fällen entstehen alle drei theoretisch möglichen Dinitro-*p*-Xylole neben einander. Die mühsame und schwierige Trennung der Isomeren konnte auf folgende Weise umgangen werden.

Das rohe Nitroproduct wurde, um die grösste Menge des am leichtesten löslichen *o*-Dinitro-*p*-Xylols zu entfernen, aus Alkohol umkrystallisirt, und alsdann in alkoholischer Lösung mit Schwefelammonium reducirt. Gegen dieses Reagens verhalten sich die isomeren Dinitro-*p*-Xylole verschieden.

Bereits Fittig, Ahrens und Mattheides<sup>1)</sup> gaben bei ihrer Untersuchung der Nitroderivate des *p*-Xylols an, dass es ihnen nicht gelungen sei, aus dem bei 94° schmelzenden (*o*)-Dinitro-*p*-Xylol ein krystallisirbares Nitramin mittelst Schwefelammonium zu erhalten, während das bei 124° schmelzende (*m*)-Dinitro-*p*-Xylol ein schön krystallisirendes, bei 96° schmelzendes Nitroxylidin liefert. Durch diese Angabe war der Weg vorgezeichnet, den ich zur Isolirung des *m*-Nitro-*p*-Xylidins einzuschlagen hatte. Ich erhielt jedoch bei der Reduction mit Schwefelammonium nicht wie die genannten Forscher das *m*-Nitroxylidin allein, sondern es lag ein Gemisch zweier Nitramine vor. Dieselben erwiesen sich als ungleich leicht löslich im Alkohol.



Das schwerer lösliche erwies sich identisch mit dem von Nölting, Witt und Forel<sup>2)</sup> beschriebenen und aus *p*-Xylidin dargestellten *p*-Nitro-*p*-Xylidin. Es krystallisirte aus Alkohol in Tafeln, welche den richtigen Schmelzpunkt 142° zeigten und ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2(CH_3)_2NO_2NH_2$
N	16.86	16.86 pCt.

Seine Acetylverbindung schmolz richtig bei 166°.

Auch das mittelst Zinn und Salzsäure aus diesem *p*-Nitro-*p*-Xylidin erhaltene Diamin schmolz übereinstimmend mit den Angaben von Nölting, Witt und Forel bei 146.5—147° und zeigte die für Paradiamine charakteristischen Reactionen. Mit salpetriger Säure lieferte dieses Nitroxylidin ferner ein Nitroxylenol, welches, wie zu erwarten war, mit dem von Olivieri<sup>3)</sup> und Goldschmidt und Schmidt<sup>4)</sup> er-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 147, 22.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 2665.

<sup>3)</sup> Gazz. chim. 1882, 161.

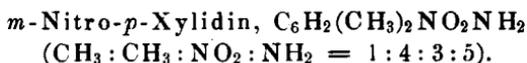
<sup>4)</sup> Diese Berichte XVIII, 568.

haltenen *p*-Nitro-*p*-Xylenol identisch war. Es schmolz bei 121—122° und ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2(CH_3)_2NO_2OH$
N	8.27	8.39 pCt.

Das Auftreten des *p*-Nitro-*p*-Xylidins in dem Reductionsproducte des rohen Dinitro-*p*-Xylols steht übrigens im Einklang mit der Beobachtung von Lellmann, dass *p*-Dinitro-*p*-Xylol einen Bestandtheil des rohen Dinitro-*p*-Xylols ausmacht.

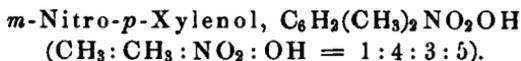
Besser als durch Alkohol kann die Trennung der beiden Nitroxylidine darauf gestützt werden, dass das *p*-Dinitro-*p*-Xylol leichter als das *m*-Dinitroderivat von alkoholischem Schwefelammonium reducirt wird. Man leitet daher in die heisse, alkoholisch-ammoniakalische Lösung Schwefelwasserstoff etwa eine Stunde lang ein, dampft bis zur Trockene ab und entzieht dem Reactionsproducte mit verdünnter Salzsäure das *p*-Nitro-*p*-Xylidin. Diese Verbindung krystallisirt aus Alkohol in so charakteristischer Form, dass man auf diese Weise auch noch kleine Mengen *p*-Dinitro-*p*-Xylols nachweisen kann.



Der in Salzsäure unlösliche Theil wird mit Alkohol ausgekocht, woraus beim Erkalten die, das ganze Krystallisationsgefäss erfüllenden Nadeln des reinen *m*-Dinitro-*p*-Xylols auskrystallisiren. Wird dasselbe wieder in alkoholischem Ammoniak gelöst und in die siedende Lösung ein starker Strom von Schwefelwasserstoff etwa zwei Stunden lang eingeleitet, so wird auch dieses *m*-Dinitro-*p*-Xylol reducirt und man erhält das von Fittig, Ahrens und Mattheides beschriebene, bei 96° schmelzende *m*-Nitro-*p*-Xylidin.

Zur näheren Charakterisirung desselben wurde durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid seine Acetylverbindung dargestellt. Dieselbe krystallisirt aus Wasser in weissen Nadelchen vom Schmelzpunkte 180°.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2(CH_3)_2NO_2NH(C_2H_3O)$
N	13.43	13.46 pCt.



Um dieses Nitroxylidin in das zugehörige Nitroxylenol überzuführen, wurde es in verdünnter Schwefelsäure gelöst (auf 1 g des Amins wurden 10 g concentrirter Schwefelsäure und 100 g Wasser angewandt) und die berechnete Menge salpetrigsauren Natrons in der Kälte hinzugesetzt. Nach dem Kochen und Wiedererkalten der Lösung krystallisirt das meiste *m*-Nitro-*p*-Xylenol aus, der Rest wird mit Aether

ausgezogen. Das so gewonnene *m*-Nitro-*p*-Xylenol krystallisirt aus Petroleumäther in ledergelben Blättchen, welche bei 91° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	57.32	57.48 pCt.
H	5.46	5.39 >
N	8.44	8.39 >

Sämmtliche drei theoretisch möglichen Mononitro-*p*-Xylenole sind bereits von Olivieri<sup>1)</sup> beschrieben worden. Von diesen konnte nur das bei 86° schmelzende  $\gamma$ -Nitro-*p*-Xylenol mit dem obigen identisch sein. In der Absicht, das *m*-Nitro-*p*-Xylenol auf dem von Olivieri angegebenen Wege in bequemerer Weise zu erhalten, wurde nach dessen Vorschrift *p*-Xylenolsulfosäure aus *p*-Xylenol dargestellt und zu der wässerigen Lösung die theoretische Menge Salpetersäure hinzugesetzt. Ich erhielt jedoch stets als Hauptproduct Dinitro-*p*-Xylenol, neben kleinen Mengen *p*-Xylochinons, so dass es mir nicht gelungen ist, nach Olivieri's Angaben das Mononitroproduct zu erhalten.

Dinitro-*p*-Xylenol,  $C_6H(CH_3)_2(NO_2)_2OH$ , krystallisirt aus Wasser in schönen gelben Blättchen, aus Petroleumäther in blumenkohlartig gruppirten Krystallen. Der Schmelzpunkt liegt bei 121°

	Gefunden	Ber. für $C_6H(CH_3)_2(NO_2)_2OH$
N	13.40	13.20 pCt.

*p*-Xylorcin,  $C_6H_2(CH_3)_2(OH)_2$  ( $CH_3:CH_3:OH:OH = 1:4:3:5$ ).

Das *m*-Nitro-*p*-Xylenol wurde nun mit Zinn und Salzsäure reducirt, die entzinnte Lösung zur Trockene abgedampft und das erhaltene salzsaure Amido-*p*-Xylenol diazotirt. Auf 1 g des salzsauren Salzes wurden 10 g concentrirte Schwefelsäure und 100 g Wasser genommen. Beim Diazotiren muss mit Eis und Kochsalz gekühlt werden, da selbst in der Kälte Stickstoff reichlich entweicht. Die Diazolösung wird nach kurzem Stehen bis zum Kochen erhitzt, filtrirt und nach dem Erkalten mit Aether extrahirt. Die eingeengten Aetherauszüge schüttelt man mit verdünnter Sodalösung durch, wobei die Aetherschicht merklich heller wird, hebt letztere ab und verdampft sie nun bis zur Trockene. Das *p*-Xylorcin bleibt als strahlenförmig krystallisirte Masse zurück. Zur weiteren Reinigung wird dasselbe destillirt oder besser aus Benzol umkrystallisirt. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_6H_2(CH_3)_2(OH)_2$
C	69.19	69.66	69.57 pCt.
H	7.49	7.33	7.24 >

Das *p*-Xylorcin siedet bei 277—280° und zeigt, bis auf eine gleich zu erwähnende Ausnahme, alle Eigenschaften des von Stenhouse

<sup>1)</sup> l. c.

und Groves beschriebenen  $\beta$ -Orcins. Wie dieses schmilzt es bei  $163^{\circ}$ , zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse, röthet sich viel schneller, als das gewöhnliche Orcin an ammoniakhaltiger Luft, und krystallisirt aus Wasser in schön ausgebildeten Säulen, welche Hr. Dr. A. Fock zu messen die Güte hatte. Derselbe theilt mir mit, dass sich dieselben als identisch mit den von Miller<sup>1)</sup> gemessenen Krystallen des  $\beta$ -Orcins erwiesen haben. Die betreffenden Zahlen werden am anderen Orte von Hrn. Dr. A. Fock mitgetheilt werden. Ausserdem zeigen auch die Derivate, wie die Tetrabrom- und Nitrosoverbindung, die ich nach den Angaben von Stenhouse und Groves vom *p*-Xylorcine dargestellt habe, mit den von Stenhouse u. Groves beschriebenen Verbindungen völlige Identität. Nur in einem Punkte findet eine Abweichung von den Angaben von Stenhouse und Groves statt. Die genannten Forscher geben als ein Unterscheidungsmerkmal ihrer Verbindung von dem Orcin an, dass erstere beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge und Chloroform keine Fluorescenz zeige. Das *p*-Xylorcine giebt aber bei dieser Behandlung eine schön grüne Fluorescenz, durchaus ähnlich der beim Orcin von Schwarz<sup>2)</sup> beschriebenen.

#### Tetrabrom-*p*-Xylorcine, $C_8H_6Br_4O_2$ .

Wie oben erwähnt, wurde zur vollständigeren Identificirung meines *p*-Xylorcins mit dem  $\beta$ -Orcin von Stenhouse und Groves, durch Behandeln des *p*-Xylorcins mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung, die Tetrabromverbindung dargestellt. Das erhaltene Product aus Petroleumäther umkrystallisirt, bildete grosse Tafeln vom Schmp.  $101^{\circ}$ .

	Gefunden	Berechnet
Br	70.18	70.48 pCt.

Aus dieser Synthese des  $\beta$ -Orcins ergibt sich die oben angenommene Constitution desselben. Wie bereits erwähnt, hielten Stenhouse und Groves diese Formel für wenig wahrscheinlich. In ihrer ausführlichen Abhandlung über das Betorcine und einige seiner Derivate<sup>3)</sup> beschrieben sie das Mononitrosobetorcine und schlossen aus dem Umstande, dass das  $\beta$ -Orcine kein Di-, sondern nur ein Mononitrosoderivat bildet, dass die Parastellung zu einer Hydroxylgruppe durch eine Methylgruppe besetzt sein müsste, da es sonst ebenso wie Resorcine und Orcine ein Dinitrosoprodukt liefern sollte. Es war also zur genauen Identificirung der beiden Körper, sowie für die Kenntniss der Nitrosoverbindungen angebracht, auch das Nitroso-*p*-Xylorcine darzustellen.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 68, 105.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 543.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 203, 294.

Nitroso-*p*-Xylorcin, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub>.

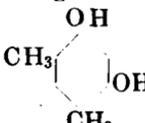
Diese Verbindung ist, wenn man genau nach den Angaben von Stenhouse und Groves arbeitet, durch Einwirkung von Nitrosylsulfat auf *p*-Xylorcin in wässriger Lösung leicht zu erhalten. In ihren Eigenschaften stimmt sie mit dem Nitrosobetaorcinol völlig überein. Zur Analyse wurde sie aus Benzol unkrystallisirt. Eine Stickstoffbestimmung ergab, dass ein Mononitrosoprodukt vorlag.

	Gefunden	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>
N	8.53	8.39 pCt.

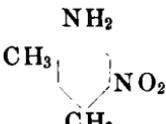
Von dem *p*-Xylorcin lässt sich theoretisch nur eine Carbonsäure ableiten, welche daher mit Bezug auf die Kenntniss der Flechtensäuren besonderes Interesse beansprucht. Ich versuchte daher dieselbe synthetisch aus *p*-Xylorcin mittelst Alkalihydrocarbonaten darzustellen. Leider ist mir dies bisher nicht gelungen. Mit Kaliumhydrocarbonatlösung liefert *p*-Xylorcin am Rückflusskühler erhitzt, nur minimale Spuren einer durch verdünnte Eisenchloridlösung sich rothviolett färbenden Säure und auch beim Erhitzen im Rohr bei verschiedener Temperatur konnte sie nicht erhalten werden.

*m*-Xylorcincarbonsäure.

Ganz anders verhält sich dagegen das isomere von Pfaff<sup>1)</sup> aus *m*-Dinitro-*m*-Xylol dargestellte *m*-Xylorcin. Diesem Letzteren kommt

die Constitution  zu, da, wie Nölting und Collin<sup>2)</sup>

gezeigt haben, das aus *m*-Dinitro-*m*-Xylol durch partielle Reduction

entstehende *m*-Nitro-*m*-Xylidin die Constitutionsformel 

besitzt. Im offenen Gefäss liefert es ebenfalls keine Carbonsäure. Erhitzt man es jedoch mit Natriumhydrocarbonatlösung (4 Theile Natriumhydrocarbonat und 5 Theile Wasser) im Rohr auf 130°, so erhält man eine in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Säure, welche aus verdünntem Alkohol in schön ausgebildeten Säulen krystallisirt. Die Krystalle sind wasserfrei.

	Gefunden	Ber. für C <sub>8</sub> H(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> COOH
C	59.13	59.34 pCt.
H	5.57	5.49 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1138.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 265.

Diese Verbindung schmilzt bei  $196^{\circ}$  unter Kohlensäureabspaltung und wird von Eisenchloridlösung tief blau gefärbt.

Zur näheren Charakteristik des *m*-Xylorcins sei hier noch erwähnt, dass dasselbe bei  $276-279^{\circ}$  siedet und an ammoniakhaltiger Luft sich nicht verändert. Es krystallisirt aus Chloroform in blendend weissen Krystallen, über die Hr. Dr. Fock mir folgendes mittheilt:

»Krystallsystem monosymmetrisch«.

$$a : b : c = 1.7237 : 1 : ?$$

$$- \quad \beta = 38^{\circ} 21'.$$

Farblose, dünne Blättchen, an denen nur die Basis OP (001) und ein Flächenpaar  $\infty$ P (110) auftraten, so dass eine vollständige Bestimmung der Substanz nicht möglich war.

Die durch Sublimation erhaltenen Krystalle zeigen ganz die gleiche Ausbildung nur mit dem Unterschiede, dass die Blättchen weit dünner und zerbrechlicher sind.

$$110 : \bar{1}\bar{1}\bar{1} = 94^{\circ} 14'$$

$$110 : 001 = 57^{\circ} 54'$$

Spaltbarkeit vollkommen nach der Basis.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

#### 484. Hermann Wende: Ueber eine Carbonsäure des Kreosols.

(Eingegangen am 2. August.)

Da das Kreosol nach der von Kostanecki<sup>1)</sup> aufgestellten Theorie über den Eintritt von Kohlensäure in Phenole, sowie nach speciellen darauf gerichteten Versuchen nicht zu denjenigen Verbindungen gehört, welche beim Kochen mit Hydrocarbonaten in Carbonsäuren übergehen, so erschien es zur Vervollständigung des Materials wünschenswerth, andere Mittel zur Einführung von Kohlensäure in das Kreosol zu versuchen. Hierzu wurde die Methode mittelst Natrium und Kohlensäure, welche bei dem stellungsanalogen Eugenol zum Ziele führt, gewählt.

Als Ausgangsmaterial diente eine Buchenholzkreosotfraction, welche in der Fabrik von Hartmann und Hauers in Hannover auf

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3202.