

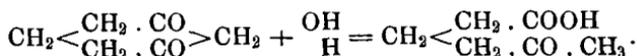
466. D. Vorländer: Spaltung und Synthese des Dihydroresorcins.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle a/S.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Im vergangenen Jahre¹⁾ beschrieb ich einige ringförmige β -Diketone, welche durch ihr Verhalten und durch ihre Entstehung aus δ -Ketonensäureestern als Abkömmlinge des Dihydroresorcins charakterisirt wurden. Ein Unterschied zwischen diesen Verbindungen und dem von Merling entdeckten Reductionsproduct des Resorcins war auffallend. Das Phenylidihydroresorcin geht durch Wasseraufnahme unter Ringspaltung in die einbasische Phenylacetylbuttersäure über, bei dem Dihydroresorcin von Merling aber ist ein solcher Vorgang bisher nicht verwirklicht worden.

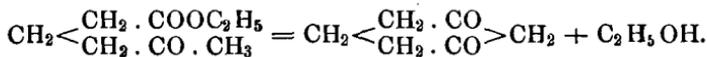
Ich habe nun gefunden, dass Dihydroresorcin durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Baryumhydroxydlösung auf 150—160° glatt in die bekannte²⁾ γ -Acetylbuttersäure gespalten wird:



Das Hydrat der so erhaltenen Säure schmilzt bei 36° (Wolff: 35—36°), verliert im Vacuum über Schwefelsäure das Krystallwasser, (1 Mol.), und das entstandene Oel erstarrt wiederum beim Stehen an feuchter Luft. Die Säure reagirt nicht mit Eisenchlorid. Charakteristisch ist ferner ein in Wasser schwer lösliches Semicarbazon (Schmp. 164—166°), welches sich in glänzenden, schmalen Blättchen auch aus ziemlich verdünnter Lösung abscheidet. Der Vergleich mit der aus α -Acetylglutarsäureester bereiteten Säure ergab die Identität.

Die γ -Acetylbuttersäure ist kein Fremdling unter den Zersetzungsproducten des Resorcins. Zincke erhielt durch Chlorirung eine Oktochlor- γ -acetbuttersäure³⁾.

Der in obenstehender Gleichung ausgedrückte Vorgang ist umkehrbar. Aus Acetylbuttersäure entsteht durch Behandlung des Aethyl-esters (Sdp. 221—222°) mit Natriumäthylat Dihydroresorcin:



Das durch Synthese gewonnene Präparat hat alle Eigenschaften des aus Resorcin dargestellten Körpers⁴⁾. Ich bin Hrn. Prof. Merling zu grossem Dank verpflichtet, dass er durch Uebersendung

¹⁾ Diese Berichte 27, 2053.

²⁾ Fittig und Wolff, Ann. d. Chem. 216, 129.

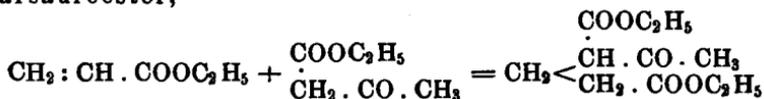
³⁾ Zincke und Rabinowitsch, diese Berichte 24, 913. Zincke und von Lohr, ebenda 25, 2219.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 278, 20.

von Dihydroresorcin einen directen Vergleich der verschiedenen Präparate, ihrer Dioxime und Formaldehydverbindungen ermöglichte.

Die besprochenen Reactionen können zu den einfachsten gezählt werden, welche den Uebergang zwischen aromatischen und aliphatischen Verbindungen veranschaulichen.

Die Darstellung des Dihydroresorcins gelingt nicht aus Natriumacetessigester und Acrylsäureester. Es entsteht α -Acetglutarsäureester,



aber die Ringschliessung findet unter den üblichen Bedingungen nicht statt.

Ueber diese Versuche werde ich gemeinsam mit Hrn. Knötzsich berichten.

467. Arthur A. Noyes und John J. Dorrance: Die elektrolitische Reduction von Paranitroverbindungen in Schwefelsäurelösung.

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. v. Dechend.)

Einleitung.

Noyes und Clement ¹⁾ haben vor einiger Zeit gezeigt, dass das Nitrobenzol in Schwefelsäurelösung durch elektrolytischen Wasserstoff in die Paraamidophenolsulfonsäure verwandelt wird. Seitdem ist durch die Untersuchungen von Gattermann und seinen Schülern ²⁾ bewiesen worden, dass dieses Verhalten eine allgemeine Charakteristik der aromatischen Nitroverbindungen bildet, indem stets eins der Sauerstoffatome der Nitrogruppe während der Reduction in die Parastellung unter Bildung einer Hydroxylgruppe wandert. Es ist aber einleuchtend, dass dieses nicht stattfinden kann, wenn die Parastellung zur Nitrogruppe von einem anderen Element oder Radical als Wasserstoff besetzt ist. Der Zweck unserer Untersuchung war nun, die Natur der Reductionsproducte einer Anzahl solcher Verbindungen zu ermitteln, um das unterliegende allgemeine Princip, wenn ein solches existirt, zu entdecken. Blos drei solcher Verbindungen hatte man vorher in dieser Beziehung erforscht, nämlich das Paranitrotoluol und das Paranitroorthotoluol von Gattermann ³⁾ und die Paranitrobenzoëssäure von Noyes und Clement ⁴⁾. Wir haben nun drei

¹⁾ Diese Berichte 26, 990.

²⁾ ibid. 26, 1844, 2810; 27, 1927.

³⁾ Diese Berichte 26, 1850, 1852. ⁴⁾ American Chemical Journal 16, 511.