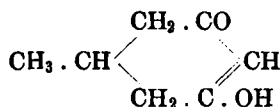


323. D. Vorländer und F. Kalkow: Hydrirung des Orcins.

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

Der bewährten Vorschrift folgend, welche Merling¹⁾ für die Hydrirung des Resorcins ausgearbeitet hat, findet man keine Schwierigkeit, das Orcin in Hydroorcin (Methylhydroresorcin),



überzuführen.

Man kocht die Lösung von 50 g Orcin, 50 g Natriumdicarbonat in 500 ccm Wasser mit etwa 3 kg 2-procentigem Natriumamalgam unter Einleiten von Kohlensäure 15 Stunden am Rückflusskühler. Der erkalteten, mit Kohlensäure gesättigten Flüssigkeit entzieht man das unveränderte Orcin vollständig mit Aether im Extractionsapparat Hagemann's²⁾ und macht die wässrige Lösung schwefelsauer. Der im Wasser gelöste Aether wird durch Einblasen von Luft entfernt, und nach dem Filtriren von gelblichem Harz gewinnt man die Hauptmenge des Hydroorcins durch Extraction mit Chloroform; ein Theil des Reactionsproducts ist in der harzigen Fällung enthalten, vermischt mit einem in Chloroform und Wasser schwer löslichen, nicht näher untersuchten Körper.

Das Hydroorcin ist identisch mit der Verbindung, welche Knoevenagel³⁾ aus Aethylidenacetessigester und Malonsäureester bzw. aus Aethylidenmalonsäureester und Acetessigester dargestellt hat. Es ist in Alkohol leicht löslich, krystallisirt aus kochendem Benzol in kleinen, durchsichtigen Krystallen und schmilzt bei etwa 122°. In Wasser löst es sich weniger, als Hydroresorcin, ist jedoch nicht so schwer löslich als Dimethylhydroresorcin⁴⁾. Die Lösung reagirt sauer und wird durch Eisenchlorid weinroth gefärbt.

Aequiv. durch Titr.: Gef. 129.

Ber. 126.

Beim Kochen mit Alkalien wird der Hydroorcinring ebenso wie beim Hydroresorcin⁵⁾ gespalten. Das Dimethylhydroresorcin dagegen bleibt selbst beim Erhitzen mit Barytwasser im Rohr auf 150—160° zum grossen Theil unverändert; es zeigt sich der hindernde Einfluss der beiden an einem Kohlenstoffatom stehenden Methylene.

¹⁾ Ann. d. Chem. 278, 28. ²⁾ Diese Berichte 26, 1975.

³⁾ Ann. d. Chem. 289, 170; diese Berichte 27, 2344; R. Biedermann, Diss. 1895; Manitz, Diss. 1896.

⁴⁾ Vorländer und Erig, Ann. d. Chem. 294, 314.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 294, 272.

Das Dioxim des Hydroorcins $C_7H_{12}N_2O_2$ krystallisirt aus kochendem Wasser in glänzenden Prismen, aus Weingeist in Nadeln, und enthält kein Krystallwasser. Schmp. 155—157°.

Analyse: Ber. Procente: N 17.9.

Gef. » » 17.5.

Die Formaldehydverbindung $C_{15}H_{20}O_4$ scheidet sich aus der heissen alkoholischen Lösung in weissen Nadeln aus; durch Eisenchlorid wird die Lösung braun gefärbt. Schmp. 152°.

Analyse: Ber. Procente: C 68.2, H 7.5.

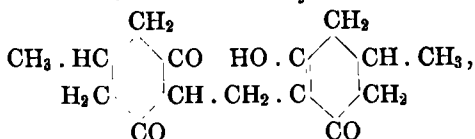
Gef. » » 68.0, » 7.6.

Diese Verbindung und ihre aus Hydroresorcin und Dimethylhydroresorcin entstehenden Verwandten sind in mehrfacher Hinsicht von Interesse. Obgleich 2 Moleküle des einbasischen Hydroorcins sich mit Formaldehyd condensiren, verhält sich das Ganze gegen Alkalien wie eine einbasische Säure.

Aequiv.: Ber. 264.

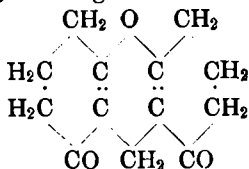
Gef. 263, 261.

Die Constitution muss demnach unsymmetrisch sein:



indem der auf der einen Seite stehende Theil seine sauren Eigenschaften durch Verwandlung von $C(OH):C.CO$ in $CO.CH.CO$ eingebüsst hat.

Dies hindert jedoch das Methylendiohydroresorcin z. B. nicht, unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel (Essigsäureanhydrid, concentrirte Schwefelsäure) in ein neutrales Anhydrid $C_{13}H_{14}O_3$ (Schmp. 165°) überzugehen:

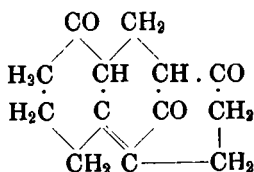


aus welchem durch Erhitzen mit Wasser im Rohr die einbasische Säure wieder hervorgeht.

Bei der Wasserabspaltung entsteht kein Abkömmling des Cyclohexenons, wie aus Hagemann's¹⁾ Methylendioacetessigester und aus zahlreichen analogen 1.5-Diketonen, welche Knoevenagel²⁾ dargestellt hat, und dies scheint uns darauf hinzudeuten, dass eine Ringbrücke

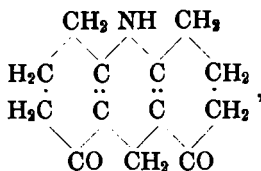
¹⁾ Diese Berichte 26, 876.

²⁾ Ann. d. Chem. 281, 25; 288, 321.



eine solche müsste hier entstehen — bei hydroaromatischen Substanzen ebenso wie bei aromatischen sich nicht nach Belieben schlagen lässt.

Das Methylendiohydroresorcin verleugnet im Uebrigen seine Verwandtschaft mit dem Methylendiacetessigester nicht. In Berührung mit alkoholischem Ammoniak verwandelt es sich in ein Acridinderivat, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_2$:



einen gelben, mit grüner Fluorescenz löslichen Körper (Schmp. oberhalb 300° unter Zersetzung), aus welchem bei der Zinkstaubdestillation in reichlicher Menge Acridin selbst entsteht. Ebenso verhält sich das oben erwähnte Anhydrid gegen Ammoniak.

Durch kochende Alkalilauge wird die Formaldehydverbindung des Hydroresorcins gespalten, während das tetramethylirte Product der kochenden Lauge widersteht. Die zweibasische Monoketonsäure $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (Schmp. 76°), die wir isolirten, bildet sich wahrscheinlich in folgender Weise:

