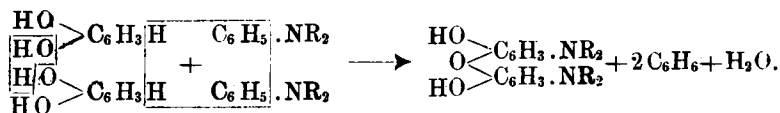


Dies würde, wenn  $R = CH_3$ , in der Tat zu einem Körper  $C_{16}H_{20}O_3N_2$  führen.

Andererseits könnte man auch annehmen, daß der Körper  $C_{16}H_{20}O_3N_2$  durch Kondensation des abgespaltenen Dimethylanilins mit überschüssigem Resorcin entstanden ist.



Aber einerseits konnte in dem abdestillierten Dimethylanilin kein Benzol nachgewiesen werden; andererseits wurde beim Erhitzen von Resorcin und Dimethylanilin unter gleichen Bedingungen alles Dimethylanilin zurückgewonnen.

Wie dem auch sei, der Körper  $C_{16}H_{20}O_3N_2$  ist jedenfalls nur ein Nebenprodukt. Bei mehrmaliger Wiederholung der Operation wurden schließlich aus 100 g Keton und 500 g Resorcin in Summa etwa 5 g  $C_{16}H_{20}O_3N_2$  erhalten. Das Hauptprodukt ist die braune fluoreszierende Substanz. Sie entsteht in kürzerer Zeit, wenn man Michler'sches Keton und Resorcin, statt auf  $180^\circ$ , auf  $220^\circ$  erhitzt. Das Produkt läßt sich acetylieren, das Acetat ist alkalilöslich, aber es konnte ebensowenig kristallisiert erhalten werden wie das ursprüngliche Kondensationsprodukt.

Braunschweig, Chem. Labor. der Techn. Hochschule.

### 197. Richard Meyer und Karl Marx: Über Selbstkondensation des Resorcins.

(Eingegangen am 25. März 1907.)

In der Absicht, den wechselseitigen Austausch aromatischer Komplexe an weiteren Beispielen zu studieren<sup>1)</sup>, haben wir Resorcin mit Tetramethyldiaminodiphenylmethan und mit Leukomalachitgrün in Reaktion gebracht. Es konnte in beiden Fällen die Abspaltung von Dimethylanilin bestimmt festgestellt werden, aber als Hauptprodukt erhielten wir stets dieselbe braune, nicht kristallisierbare, in Alkali mit grüner Fluorescenz lösliche Substanz. Die Versuche wurden teils ohne Kondensationsmittel, teils unter Anwendung von Chlorzink, Schwefelsäure, Zinntetrachlorid etc. ausgeführt, ohne daß das Ergebnis

<sup>1)</sup> Vergl. die vorstehende Abhandlung.

dadurch merklich beeinflusst wurde. Nicht besser ging es bei einem Versuch, Phenolphthalein mit  $\beta$ -Naphthol umzusetzen.

Hiernach konnte kaum ein Zweifel bestehen, daß durch die Einwirkung der hohen Temperaturen in der Hauptsache Selbstkondensation des Resorcins eingetreten war. Derartige Vorgänge sind schon von verschiedenen Seiten beobachtet worden; insbesondere wurde darauf aufmerksam gemacht, daß wegen der Bildung fluorescierender Substanzen aus dem Resorcin allein die Fluoresceinreaktion zum Nachweis von *o*-Dicarbonsäuren nur mit großer Vorsicht benutzt werden dürfe<sup>1)</sup>. Auch wir überzeugten uns, daß beim bloßen Erhitzen von Resorcin für sich oder in Gegenwart von Chlorzink dasselbe braune, fluorescierende Kondensationsprodukt gebildet wurde. Es zu reinigen, gelang nicht. Dagegen konnten wir ein in geringer Menge entstandenes Nebenprodukt krystallisiert erhalten. Es bildete feine, farblose Nadeln, welche bei 263° schmolzen und sich in Alkali farblos und ohne Fluorescenz lösten. Die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung führte zu der Formel  $C_{14}H_{12}O_3$ ; die Darstellung eines Acetates und eines Benzoesates erwies das Vorhandensein zweier Hydroxylgruppen.

Den selben Körper hat offenbar schon E. Grimaux in Händen gehabt, welcher in der Absicht, den Resorcinäther darzustellen, Resorcin mit Chlorzink erhitzte<sup>2)</sup>. Auch er erhielt als Hauptprodukt das braune, in Alkali mit grüner Fluorescenz lösliche Harz, daneben eine kleine Menge Umbelliferon und eine farblose Substanz, deren Beschreibung mit der unsrigen übereinstimmt. Den Schmelzpunkt gibt er zu 261° an, dagegen erteilt er ihm auf Grund einer Analyse die Formel  $C_{24}H_{18}O_5$ . Unsere Untersuchung läßt keinen Zweifel darüber, daß sie durch  $C_{14}H_{12}O_3$  ersetzt werden muß. Ferner haben L. Barth und H. Weidel<sup>3)</sup> durch Erhitzen von Resorcin mit Salzsäure anscheinend dieselben Produkte erhalten. Dem braunen fluorescierenden Harz erteilten sie die Formel  $C_{12}H_{10}O_3$  und erklärten es für den Resorcinäther, womit aber seine Eigenschaften nicht vereinbar sind. Daneben soll auch nach ihren Angaben ein Körper  $C_{24}H_{18}O_5$  entstanden sein, der aber sicher kein Individium war und in jedem Falle Umbelliferon enthielt.

Unsere Versuche wurden in folgender Weise angestellt.

I 250 g Resorcin wurden mit 50 g Chlorzink ca. 30 Stunden im Ölbade in einem Kolben mit Rückflußkühler auf 160—180° erhitzt, darauf die erkalte Schmelze in Ätznatron gelöst. Die dunkelrote, nach dem Verdünnen mit viel Wasser grün fluorescierende Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure gerade neutralisiert. Bei genügender Verdünnung fällt dann das Rohprodukt

<sup>1)</sup> V. Meyer-Jacobson, Lehrb. d. organ. Chem. Bd. II, Teil 1, 414.

<sup>2)</sup> Compt. rend 121, 88 [1895].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 10, 1464 [1877].

als rotgelber, flockiger Niederschlag aus, der leicht abfiltriert, gewaschen und auf Tontellern getrocknet werden kann. Er wurde mit viel Wasser ausgekocht; aus den so erhaltenen Lösungen schied sich beim Erkalten der Körper  $C_{14}H_{12}O_3$  zunächst in rotgelben Nadelchen ab. Durch häufiges Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser unter Anwendung von Tierkohle wurde er schließlich in feinen, farblosen, seideglänzenden Nadeln erhalten, die sich leicht verfilzen.

Schmp.  $263^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Essigester, Chloroform, schwer löslich in Wasser und Toluol. In Alkali löst er sich ohne Farbe und Fluorescenz, durch Säuren wird er wieder ausgefällt.

0.1034 g Sbst.: 0.2784 g  $CO_2$ , 0.0518 g  $H_2O$ . — 0.1636 g Sbst.: 0.4394 g  $CO_2$ , 0.0820 g  $H_2O$ . — 0.1735 g Sbst.: 0.4666 g  $CO_2$ , 0.0910 g  $H_2O$ .

Die Molekulargewichtsbestimmung geschah nach der Siedemethode in Aceton.

0.2894 g Sbst.; 11.07 g Aceton;  $d = 0.175^\circ$ .

0.3164 » » 9.9 » »  $d = 0.200^\circ$ .

$C_{24}H_{18}O_5$ . Ber. C 74.6, H 4.7, M 386.

$C_{14}H_{12}O_3$ . » » 73.7, » 5.3, » 228.

Gef. » 73.4, 73.5, 73.3, » 5.6, 5.6, 5.9, » 256, 274.

Acetat. Die Darstellung geschah in der üblichen Weise durch Kochen mit Essigsäure und Natriumacetat. Nach dem Eingießen in Wasser schied sich das Produkt bald krystallinisch ab. Es wurde nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Anwendung von Tierkohle in feinen, weißen Nadeln erhalten. Schmp.  $150-151^\circ$ . In Benzol, Essigester, Chloroform, Aceton, Eisessig, Äther ist es leicht löslich, schwer löslich in Alkohol und Ligroin, unlöslich in Wasser. Auch in Alkali löst es sich nicht.

0.1862 g Sbst.: 0.4712 g  $CO_2$ , 0.0922 g  $H_2O$ . — 0.1625 g Sbst.: 0.4122 g  $CO_2$ , 0.0812 g  $H_2O$ .

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der kryoskopischen Methode in Benzol ausgeführt.

0.1997 g Sbst.; 17.61 g Benzol;  $d = 0.175^\circ$ .

0.2470 » » 19.24 » »  $d = 0.205^\circ$ .

$C_{14}H_{10}O_3(C_2H_5O)_2$ . Ber. C 69.2, H 5.1, M 312.

Gef. » 69.0, 69.0, » 5.5, 5.6, » 324, 313.

Benzoat, dargestellt nach Schotten-Baumann und durch Umkrystallisieren aus Essigester mit Tierkohle gereinigt. Farblose, kurze, dicke Säulen. Schmp.  $180^\circ$ . In Benzol, Chloroform, Essigester ist es schwer löslich, unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton, Ligroin; desgl. in Natronlauge.

0.1266 g Sbst.: 0.3560 g  $CO_2$ , 0.0533 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{10}O_3(C_7H_5O)_2$ . Ber. C 77.1, H 4.6.

Gef. » 76.7, » 4.8.

II. Resorcin wurde im Ölbad am Kühlrohr ca. 50 Stunden auf  $200-220^\circ$  erhitzt. Die Schmelze wurde dann in derselben Weise verarbeitet wie bei I. Auch hier wurde neben großen Mengen des braunen Harzes der bei  $263^\circ$

schmelzende Körper erhalten. Die Ausbeute an letzterem war aber noch viel geringer als bei I, der größte Teil des Resorcins war unverändert geblieben.

III. Da Grimaux unter etwas anderen Bedingungen gearbeitet hatte als wir, so haben wir auch noch eine Operation nach seiner Vorschrift ausgeführt.

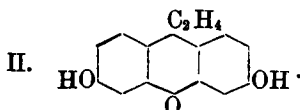
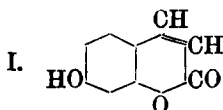
Gleiche Teile Resorcin und Chlorzink wurden ca. 6 Stunden auf 135—145° erhitzt. Die Schmelze, welche zum größten Teil aus unverändertem Resorcin und Chlorzink bestand, wurde mit der gleichen Menge Wasser zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten filtriert. Die Lösung, welche hier nicht weiter untersucht wurde, soll neben Resorcin und Chlorzink das Umbelliferon enthalten. Der in Wasser unlösliche Rückstand wurde getrocknet und mit heißem Toluol ausgezogen. Beim Erkalten der Lösung schied sich der farblose Körper ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser zeigte er den Schmp. 263° und auch sonst alle Eigenschaften unseres früher erhaltenen.

0.1763 g Subst.: 0.4777 g CO<sub>2</sub>, 0.0918 g H<sub>2</sub>O.

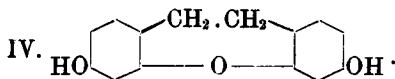
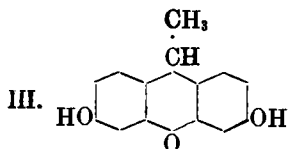
C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 73.7, H 5.3.

Gef. » 73.9, » 5.6.

Die Frage nach der Konstitution des Körpers C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> ist nicht ganz leicht zu beantworten. Offenbar wird ein Teil des Resorcins zerstört und seine Trümmer vereinigen sich dann mit intakten Molekülen teilweise zu Umbelliferon (I), anderenteils zu dem Körper C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Für diesen kann man verschiedene Konstitutionsformeln aufstellen, unter denen II uns die größte Wahrscheinlichkeit zu haben scheint:



II kann man dann weiter auflösen, entweder im Sinne von III oder von IV.:



Unter diesen beiden dürfte IV den Vorzug verdienen; III wäre ein 3,6-Dioxymethylxanthen, dessen Alkalilösung wohl bestimmt fluoreszieren würde.

Braunschweig, Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule.