

Oxydationsproduktes wurde nach Paal¹⁾ das Dioxim hergestellt, welches büschelförmig verwachsene Nadeln bildet und bei 137° schmilzt.

0.2121 g Sbst.: 0.3885 g CO₂, 0.1646 g H₂O. — 0.2162 g Sbst.: 39.8 ccm feuchten N (21°, 720 mm).

C₆H₁₂N₂O₃. Ber. C 50.00, H 8.34, N 19.45.

Gef. » 49.95, » 8.62, » 19.80.

Da Paal den Schmelzpunkt des Dioxims zu 134--135° angibt, so wurde aus reinem Acetylaceton in gleicher Weise das Oxim dargestellt und aus Wasser krystallisiert. Es hatte genau dieselbe Krystallform wie das aus dem Oxydationsprodukt des Ketonalkohols erhaltene und schmolz wie dieses bei 137°.

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, daß der oxydierte Ketonalkohol neben einem sekundären auch noch einen primären Alkohol enthielt, so wurde in dem Destillationsrückstand noch auf eine etwa entstandene organische Säure geprüft. Doch konnte darin nur eine äußerst geringe Menge von Essigsäure aufgefunden werden, die wohl durch weitergehende Oxydation des Acetylacetons entstanden war. Daraus folgt, daß bei der Oxydation des Ketonalkohols, wie er nach dem oben erwähnten Verfahren gewonnen wird, nur Acetylaceton entsteht. Deshalb kann dieser Alkohol kein primärer sein, wie Perkin und Stenhouse annehmen, sondern er ist ein sekundärer, nämlich *n*-Hexan-2.5-ketol.

München, den 17. Mai 1909. Organisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

288. A. Lipp und E. Scheller: Über eine synthetische Bildungweise des Paraorsellinsäure-äthylesters²⁾.

(Eingegangen am 18. Mai 1909.)

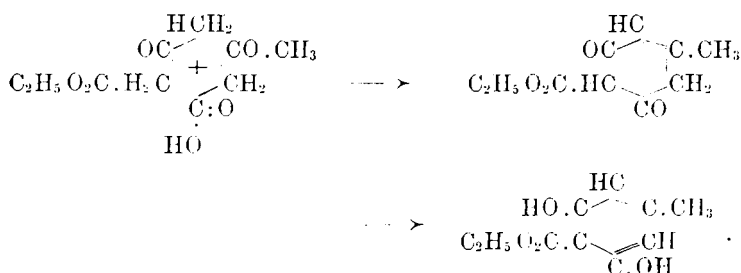
In der vorhergehenden Abhandlung wurde erwähnt, daß zur Gewinnung des *n*-Hexan-2.5-ketols Natriumacetessigester mit Propylenbromid einige Zeit in Druckflaschen im kochenden Wasserbad erhitzt wurde. Nachdem von dem Reaktionsprodukt der Alkohol möglichst gut abdestilliert war, behandelten wir den flüssigen Rückstand und das ausgeschiedene Bromnatrium mit Wasser und schüttelten das unlösliche Öl wiederholt mit kalilaugehaltigem Wasser durch. Die abgehobene wäßrige Lösung und die Waschlösungen wurden ver-

¹⁾ Diese Berichte **18**, 59 [1885].

²⁾ Vergl. auch E. Scheller, Diss. Techn. Hochschule München, 1907.

einigt und mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt. Bei wochen- bis monatelangem Stehen schieden sich aus dieser Flüssigkeit neben Krystallen von Glaubersalz nadel- bis haarförmige Krystalle in größerer Menge ab. Diese erwiesen sich bei genauerer Untersuchung als Paraorsellinsäure-äthylester. Ob die Bildung dieses Esters schon während des Erhitzens im kochenden Wasserbad oder erst in der angesäuerten Flüssigkeit allmählich stattfand, muß durch weitere Versuche ermittelt werden. Jedenfalls ist an ihrer Entstehung der Acetessigester, der sich in dieser Lösung in größerer Menge vorfindet, vielleicht gemeinsam mit freier Acetessigsäure beteiligt. Da sich die Krystalle sehr langsam abschieden, hat es den Anschein, als ob sie erst während des Stehens unter dem kondensierenden Einfluß der Schwefelsäure sich bildeten.

Man kann die Entstehung des Paraorsellinsäureesters aus dem Acetessigester in der Weise sich erklären, daß ein Teil des letzteren zu freier Säure verseift wird, die dann mit dem noch unveränderten Ester unter dem Einfluß von Schwefelsäure zu der neuen Verbindung zusammentritt, wie es folgende Formeln veranschaulichen ¹⁾:



Das abfiltrierte Gemisch der Krystalle wurde mit Äther behandelt und dadurch das Glaubersalz entfernt. Die beim Verdunsten des Äthers erhaltene dunkelgefärbte Krystallmasse ist mit Petroläther wiederholt ausgekocht worden, wodurch eine harzige, braun gefärbte Substanz zurückblieb. Die gelbliche Lösung wurde durch Kochen mit Knochenkohle entfärbt. Aus dem farblosen Filtrat setzten sich beim Erkalten schöne, farblose Prismen mit Glasglanz ab, die büschelig verwachsen waren. Nach nochmaligem Umkrystallisieren schmolzen sie glatt bei 61°.

¹⁾ Hr. Prof. Jacobson hatte die Liebenswürdigkeit, uns darauf aufmerksam zu machen, daß die von uns nunmehr benutzte Formel für die Paraorsellinsäure die größere Wahrscheinlichkeit für sich hat. Sie erscheint wegen des auffallend hohen elektrischen Leitungsvermögens der Säure wohl gerechtfertigt.

0.2457 g Sbst.: 0.5490 g CO₂, 0.1424 g H₂O. — 0.2285 g Sbst.: 0.5112 g CO₂, 0.1314 g H₂O.

(C₅H₆O₂)_x. Ber. C 61.22, H 6.12.
Gef. » 60.94, 61.01, » 6.44, 6.39.

Die Molekulargröße wurde aus der Gefrierpunktserniedrigung von Eisessig bestimmt. Als Mittel aus vier fast übereinstimmenden Versuchen ergab sich

210.5, ber. für (C₅H₆O₂)₂: 196.

Der Verbindung kommt daher die Molekularformel C₁₀H₁₂O₄ zu. In kaltem Wasser ist sie unlöslich, in heißem löst sie sich sehr wenig, leicht aber in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Von Sodalösung wird sie mit gelblicher Farbe aufgenommen und scheidet sich aus dieser Lösung beim Ansäuern oder beim Einleiten von Kohlendioxyd bis zur Sättigung wieder aus. Ein gleiches Verhalten zeigt sie gegen Natronlauge. Ihre alkoholische Lösung wird durch einen Tropfen Eisenchlorid dunkel violett gefärbt. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß die Verbindung Phenol-Charakter besitzt. Ammoniakalische Silberlösung wird von ihr beim Erwärmen reduziert.

Bevor die Konstitution der Verbindung erkannt war, erschien es nicht ausgeschlossen, daß sie trotz der Verschiedenheit der Analysenergebnisse wegen ihrer großen äußeren Ähnlichkeit und des gleichen Schmelzpunkts, sowie wegen ihrer Entstehung aus dem Acetessigester durch den Einfluß von Schwefelsäure wenn nicht identisch, so doch in Beziehung stehe zu der von Hantzsch¹⁾ durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Acetessigester erhaltenen und von Anschütz, Bendix und Kerp²⁾ als Gemenge der freien Isodehydracetsäure mit ihrem Äthylester erkannten Substanz C₁₈H₂₂O₈.

Um eine sicherere Entscheidung zu ermöglichen, als es der Vergleich auf Grund bloßer Literaturangaben erlaubt, haben wir nach den Angaben oben erwähnter Forscher die Verbindung C₁₈H₂₂O₈ hergestellt und ihre Eigenschaften mit denen der Substanz C₁₀H₁₂O₄ verglichen. Die beiden äußerlich so ähnlichen Verbindungen erwiesen sich aber vollständig von einander verschieden. Besonders ist hervorzuheben, daß beim Schütteln ihrer Äther-Chloroform-Lösung mit konzentrierter Pottaschelösung die Hantzschsche Verbindung in das Kaliumsalz der Isodehydracetsäure und den Isodehydracetsäureäthylester zerlegt wird. Letzterer befindet sich dann in der Äther-Chloroform-Lösung, während aus der alkalisch-wäßrigen Flüssigkeit die Isodehydracetsäure beim Ansäuern in kurzen Prismen auskrystallisiert. Als die Verbindung C₁₀H₁₂O₄ ebenso behandelt wurde, ging sie ganz in die Pottaschelösung über und konnte daraus durch Ansäuern un-

¹⁾ Ann. d. Chem. **222**, 9 [1883]. ²⁾ Ann. d. Chem. **259**, 153 [1890].

verändert wiedergewonnen werden, während in der Äther-Chloroform-Lösung keine beachtenswerten Substanzmengen gelöst blieben.

Nach der Entstehung der Verbindung $C_{10}H_{12}O_4$ konnte man zunächst vermuten, daß ähnlich, wie bei der Bildung der Dehydracetsäure, die eine oder andere der Ketogruppen der an der Kondensation beteiligten Acetessigester-Moleküle erhalten geblieben sei. Es wurde daher versucht, ein Oxim darzustellen, allein es konnte keines erhalten werden, daher war diese Vermutung binfällig. Dagegen enthält die Verbindung Sauerstoff in Form von Hydroxylgruppen, da sich ein Essigsäureester bildet, wenn man die Verbindung mit Essigsäureanhydrid vermennt und eine Spur konzentrierter Schwefelsäure hinzusetzt. Wird das Reaktionsprodukt nach einigem Erwärmen auf dem Wasserbad in Natronlauge gegossen, so resultiert eine angenehm riechende Acetylverbindung als unlösliches, leicht bewegliches Öl, das vorderhand nicht weiter untersucht wurde.

Ausschlaggebend für die Aufklärung der Natur der Verbindung war ihr Verhalten beim Kochen mit Kalilauge. Die Verbindung wurde 2 Stunden am Rückflußkühler mit reiner, 10-prozentiger Kalilauge gekocht und dann etwa 10 ccm von der Flüssigkeit abdestilliert. Im Destillat ließ sich mit Pottasche Äthylalkohol abscheiden, der durch seinen Siedepunkt und Geruch, sowie durch die Bildung von Jodoform und Benzoesäureester sicher nachgewiesen wurde. Der nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterbliebene Kolbeninhalt gab an Äther nichts ab. Beim Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure entwickelte er eine große Menge Kohlendioxyd. Die angewandte Kalilauge war fast kohlenstofffrei, auch konnten während der Verseifung am Rückflußkühler solche Mengen von Kohlendioxyd nicht aus der Luft angezogen worden sein, sie mußten vielmehr durch Abspaltung aus der Verbindung $C_{10}H_{12}O_4$ entstanden sein, welche Annahme auch durch die Analyse des aus der angesäuerten Flüssigkeit isolierten Spaltungsproduktes bewiesen wurde.

Letztere ist wiederholt mit Äther ausgezogen und das Lösungsmittel nach dem Trocknen mit Chlorcalcium verdampft worden. Es hinterließ ein dunkel gefärbter Rückstand, der sich in folgender Weise reinigen ließ. Seine wäßrige, rot gefärbte Lösung wurde öfter mit Äther ausgeschüttelt, wobei die rot gefärbte Verunreinigung größtenteils in der wäßrigen Lösung blieb, während die ätherische sich nur schwach gelb färbte. Sie gab nach dem Trocknen mit Chlorcalcium beim Verdampfen des Äthers einen noch rötlich gefärbten, dickflüssigen Rückstand, der beim Reiben mit dem Glasstab erstarrte. Dieser wurde dann in heißem Benzol gelöst. Beim Erkalten der Lösung schied sich zunächst ein Teil der Verbindung mit der verun-

reinigenden Beimengung ab, worauf die farblos gewordene Benzol-lösung beim Verdunsten im Vakuum eine weiße, schuppig-krystallische Masse lieferte.

0.2977 g Sbst.: 0.7368 g CO₂, 0.1791 g H₂O — 0.2065 g Sbst.: 0.5116 g CO₂, 0.1258 g H₂O.

C₇H₈O₂ = [C₁₀H₁₂O₄ — CO₂ — C₂H₄]. Ber. C 67.74, H 6.45.
Gef. » 67.50, 67.57, » 6.69, 6.76.

Daraus folgt, daß die Verbindung C₇H₈O₂ aus der ursprünglichen durch Abspaltung von Kohlendioxyd und Äthylalkohol unter Aufnahme der Bestandteile von einem Molekül Wasser entstanden ist.

Die Verbindung C₇H₈O₂ ist Orcin. Der Schmelzpunkt der aus einem Gemisch von Alkohol und Petroleumäther umkrystallisierten Substanz lag nach dem Trocknen bei 97—98°, während die neueren Angaben für Orcin, dessen Schmelzpunkt sehr verschieden angegeben wird, 100—102° nennen¹⁾.

In Wasser, Alkohol, Äther, Essigester und Benzol ist die Verbindung leicht, sehr schwer in Petroläther und Ligroin löslich. Aus den beiden letzteren Lösungsmitteln wurde sie in Form farbloser, perlmutterglänzender Blättchen erhalten, während sie aus Benzol in großen flachen Tafeln krystallisierte. Die wäßrige Lösung färbte sich rasch rötlich, wenn sie mit etwas Natronlauge versetzt wurde. Ferrichlorid färbte die Lösung der Verbindung blauviolett bis schwarzviolett. Mit Chlorkalklösung gab sie zunächst eine intensive Rotfärbung, die rasch braun wurde und bald in rein gelb überging. Die Lösung der Verbindung in Chloroform gab beim Erwärmen mit wenig alkoholischen Kali eine intensive Rotfärbung und einen dunklen Niederschlag. Nach dem Absitzen desselben zeigte die Lösung starke tiefgrüne Fluoreszenz, im verdünnten Zustand eine gelblichgrüne. Dieselbe Erscheinung zeigte die alkoholische Lösung des Niederschlages.

Machen es diese Reaktionen schon sehr wahrscheinlich, daß Orcin vorlag, so wurde diese Vermutung zur Gewißheit durch nachfolgende Resultate.

Orcinpentabromid, C₆H₃Br₅O₂. Nach den Angaben von Stenhouse²⁾ wurden allmählich 0.5 g Substanz in eine Lösung von 3.5 g Brom in 100 g Wasser eingetragen und nach kurzem Stehen das in guter Ausbeute abgeschiedene Bromid abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert. Die Verbindung erhielten wir so in strohgelben Kryställchen, die bei 122° erweichten und bei 125—126° schmolzen, wie es Stenhouse für das Orcinpentabromid angibt.

¹⁾ Hesse, Journ. f. prakt. Chem. [2] 57, 270 [1898].

²⁾ Ann. d. Chem. 163, 180 [1872].

0.2137 g Sbst.: 0.3895 g AgBr.

Ber. Br 77.07. Gef. Br 77.54.

Dibenzoat des Orcins, $C_7H_6(C_7H_5O_2)_2$. Nach dem Verfahren von Schotten-Baumann konnte die Verbindung nicht rein erhalten werden, wohl aber beim Erhitzen des Spaltungsprodukts mit einem Überschuß von Benzoylchlorid, wobei lebhaft Chlorwasserstoff entwich. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Erkalten in überschüssige Kalilauge gegossen und zwei Tage damit unter Umschütteln in Berührung gelassen. Die abgeschiedenen Krystallschuppen nahmen wir in Äther auf und reinigten die daraus beim Verdunsten erhaltene Krystallmasse durch Umkrystallisieren aus Petroläther. Der Ester wird so in perlmutterglänzenden Tafeln von rhombischem Querschnitt erhalten, die bei 86—87° schmelzen.

0.1896 g Sbst.: 0.5281 g CO_2 , 0.0892 g H_2O . — 0.0762 g Sbst.: 0.2116 g CO_2 , 0.0355 g H_2O .

Ber. C 75.90, H 4.82.

Gef. » 75.97, 75.74, » 5.23, 5.17.

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Ligroin und Petroläther; leicht löst sie sich in Alkohol, Äther und Aceton.

Da dieser Ester bisher nicht bekannt war, so wurde er auch aus käuflichem Orcin auf die oben angegebene Weise dargestellt. Es wurde dabei ein Dibenzylester erhalten, der in Zusammensetzung und Eigenschaften vollkommen mit dem aus dem oben erwähnten Spaltungsprodukt erhaltenen übereinstimmt.

Sowohl die Bildung des Orcinpentabromids als auch die des bisher unbekanntes Dibenzoesäureesters beweisen die Identität des Spaltungsprodukts mit Orcin. Das aus der acetessigesterhaltigen Flüssigkeit beim Stehen sich abscheidende Kondensationsprodukt ist von dem Äthylester der gewöhnlichen Orsellinsäure wesentlich verschieden. Es ist daher, weil eine andere Möglichkeit ausgeschlossen ist, Paraorsellinsäureäthylester. Das Verhalten beim Kochen mit Kalilauge ist leicht verständlich, da nach Senhofer und Brunner¹⁾ die Paraorsellinsäure schon beim Kochen mit Wasser in Orcin und Kohlendioxyd gespalten wird. Ein analoges Verhalten ist auch von ihrem Kaliumsalz zu erwarten. Zerfällt ja nach Hesse²⁾ die gewöhnliche Orsellinsäure beim Erhitzen ihrer Lösung in Holzgeist in Orcin und Kohlendioxyd, und ihr Bariumsalz beim Kochen seiner wäßrigen Lösung in Orcin und Bariumcarbonat.

München, den 17. Mai 1909. Organ.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule.

¹⁾ Monatsh. für Chem. **1**, 237 [1880].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **57**, 268 [1898].