

in Freiheit gesetzt und in Chloroform aufgenommen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein braunes Öl, das beim Erkalten zum größten Teil krystallinisch erstarrt (3 g). Aus Petroläther erhält man farblose Nadeln, die bei 78—79° schmelzen.

Das Pikrat schmilzt nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 146°. 0.1785 g Subst.: 0.1425 g AgBr. — $C_{10}H_7O_7N_5Br_2$ (468.99). Ber. Br 34.08. Gef. Br 33.97.

192. Adolf Sonn und Bruno Scheffler: Über Flechtenstoffe, IV.: Synthese des Divarins.

[Aus d. Chem. Institut d. Univ. Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 24. April 1924.)

Im letzten Heft des »Journals für praktische Chemie« beschreibt F. Mauthner¹⁾ eine neue Synthese des *m, m'*-Dimethoxyphenyl-äthylketons (I). Er hat *m, m'*-Dimethoxy-benzoesäure-methylester nach der Claisenschen Methode mit essigsäurem Äthyl durch Natrium kondensiert und den mit Na-Alkoholat und Jodmethyl erhaltenen α -*m, m'*-Dimethoxybenzoyl-propionsäure-ester mit verd. Schwefelsäure erhitzt. Den aus diesem Keton durch Reduktion nach der Methode von Clemmensen leicht zu gewinnenden 5-*n*-Propyl-resorcindimethyläther (II) haben wir zu der gleichen Zeit²⁾ dargestellt, indem wir den α -*m, m'*-Dimethoxybenzoyl-propionsäure-ester in einer Reaktion der Ketonspaltung unterwarfen und nach Clemmensen reduzierten.

Weiter haben wir diesen Äther auf einem Wege erhalten, der noch bequemer ist. In den über 270° siedenden Fraktionen des Buchenholzteers³⁾ sind Methyläther — Mono- und Dimethyläther — des 5-*n*-Propyl-pyrogallols vorhanden⁴⁾, die sich leicht in Form der Kaliumverbindungen isolieren lassen. Wir haben die Kaliumsalze mit Dimethylsulfat erhitzt und aus dem so gewonnenen 5-*n*-Propyl-pyrogallol-trimethyläther (III) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol die mittelständige Methoxygruppe eliminiert. Bei der Entalkylierung des Dimethyläthers mit Jodwasserstoffsäure erhielten wir Krystalle vom Schmp. 42—43°, die nach allen Eigenschaften mit dem von Hesse⁵⁾ beschriebenen Divarin (aus *Evernia divaricata*), dem also die Formel IV zukommt, identisch waren.

Auch Myristicin (V) konnten wir in Divarin überführen. Thoms⁶⁾ hat gezeigt, daß bei der Behandlung von Isomyristicin mit Natrium- und Alkohol teilweise die Methylendioxygruppe aufgespalten und ein 3-Propyl-5-methoxyphenol gebildet wird. Wir unterwarfen das über Natrium destillierte Myristicin, wovon uns die Firma Schimmel & Co. in dankenswerter Weise eine Probe überlassen hatte, direkt der Einwirkung von Natrium und Alkohol und entalkylierten das beim Verdünnen mit Wasser

1) J. pr. [2] 107, 103 [1924].

2) Diese Arbeit war Ende des Sommer-Semesters 1923 abgeschlossen.

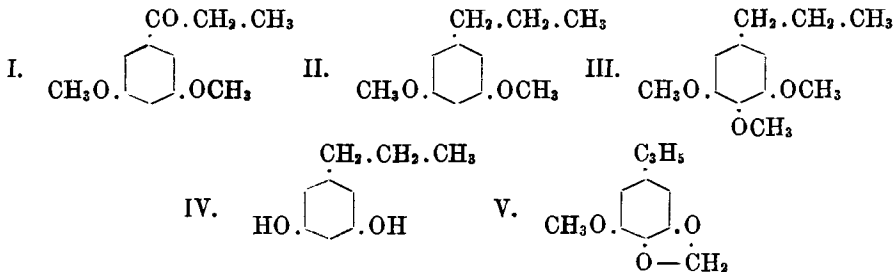
3) Der Buchenholzteer wurde uns von der Holzverkohlungs-Industrie A.-G. in Konstanz zur Verfügung gestellt; wir sagen dafür auch an dieser Stelle unseren besten Dank.

4) vergl. Pastrovich, Über Reichenbachs Pikamar, M. 4, 182 [1883].

5) J. pr. [2] 83, 39 [1911]. 6) Thoms, B. 36, 3449 [1903].

in der alkalischen Lösung verbliebene Phenol durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure. Die gewonnenen Krystalle zeigten den Schmp. 42—43° des krystallwasserhaltigen Divarins.

Bei einer kleinen Menge des synthetischen Divarins haben wir noch nach der Methode von Gattermann die Aldehydgruppe eingeführt. Der Schmp. des Aldehyds liegt bei 184—185°. Die Darstellung einer größeren Menge und die Überführung in die entsprechende Säure, die mit der Divarsäure⁷⁾ identisch sein müßte, hat Frl. cand. chem. Charlotte Rieß bereits in Angriff genommen. Bei der Entalkylierung von synthetisch aus *O*-Dimethyl-divarin (II) gewonnener Dimethyl-divarsäure erhielten wir nur Divarin.



Beschreibung der Versuche.

m, m'-Dimethoxy-benzoesäure wurde durch Erhitzen mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure verestert. Der Siedepunkt des reinen Methylesters lag bei einem Druck von 27 mm bei 155—156°. Beim Erkalten erstarrte er zu säulenförmigen Krystallen, die bei 41° schmolzen.

Der nach der Methode von Claisen erhaltene *m*-Dimethoxybenzoyl-essigsäure-äthylester stellte ein schwach gefärbtes Öl dar, das bei 28 mm Druck von 189—191° überging; es erstarrte zu schönen, weißen Krystallen erst unterhalb 0°. Der Ester wurde mit Hilfe von N-Äthylat und Dimethylsulfat methyliert.

Zur Säurespaltung und zur Reduktion nach Clemmensen wurde der *α-m*-Dimethoxybenzoyl-propionsäure-ester mit amalgamiertem Zink und verd. Salzsäure (1 Tl. konz. Salzsäure + 2 Tle. Wasser) erhitzt. Die Kühlung wurde so geleitet, daß die Säurekonzentration während der Reaktion allmählich von 1:2 auf etwa 1:1 stieg. Nach ca. 4 Stdn. nahm man das an der Oberfläche schwimmende, grünlich schimmernde Öl in Äther auf, schüttelte die ätherische Lösung mehrfach mit verd. Natronlauge durch und trocknete sie. Das nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende ölige 1-Propyl-3.5-dimethoxy-benzol (II)⁸⁾ wurde unter vermindertem Druck destilliert. Unter 29 mm Druck ging es bei 147—148° (unkorr.) über.

Darstellung des 1-Phenyl-3.5-dimethoxy-benzols aus den Methyläthern des 5-Propyl-pyrogallols aus Buchenholz-teer: Verarbeitet wurde die Fraktion des Buchenholzteers, die von 265—295° überging (aus je 1 kg Teeröl 200 g). Man goß das Öl in die 8-fache Menge heißer Kalilauge vom spez. Gew. 1:1. Ein Teil der Kaliumverbindun-

⁷⁾ Hesse, J. pr. [2] 83, 38 [1911].

⁸⁾ Thoms, B. 36, 3450 [1903]; Semmler, B. 41, 2556 [1908]; Mauthner, J. pr. [2] 103, 396 [1922].

gen schied sich schon in der Wärme aus; durch Abkühlung vervollständigte man die Abscheidung. Durch Auspressen war die Krystallmasse nicht von dem fest anhaftenden, gelbbraunen Öl zu befreien, sondern nur durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther. Sie wurde 2-mal aus Kalilauge umkrystallisiert. Zur Methylierung löste man die perlmutterglänzenden Krystalle in warmem Wasser, gab allmählich Dimethylsulfat hinzu und erwärmte zur Vervollständigung der Reaktion noch einige Zeit am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten ätherte man aus und fraktionierte das nach dem Trocknen der ätherischen Lösung und Verdampfen des Lösungsmittels hinterbliebene Öl. Der Trimethyläther ging konstant bei 263—265° (unkorr.) über. Zur Eliminierung der mittelständigen Methylgruppe trug man in die Lösung des Äthers in der 10-fachen Menge absol. Alkohols so schnell Natrium ein, daß sich dauernd stürmisch Wasserstoff entwickelte. Nach Beendigung der Reaktion und dem Erkalten wurde vorsichtig mit Wasser versetzt, der Alkohol eingedampft und das Öl ausgeäthert. Das so gewonnene 1-Propyl-3.5-dimethoxy-benzol¹⁾ destillierte bei 27 mm Druck zwischen 145—147°.

Verseifung des 1-Propyl-3.5-dimethoxy-benzols: Der Äther wurde mit Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.7) ca. 6 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt, die erkaltete Lösung ausgeäthert. Der Äther wurde zur Entfernung von freiem Jod mit Natriumbisulfid-Lösung gewaschen und der Äther dann bis auf ein kleines Volumen abdestilliert. Beim Stehen im Exsiccator hatten sich nach einigen Tagen Krystalle gebildet. Sie behielten auch nach dem Umlösen aus Äther unter Benutzung von Tierkohle einen rötlichen Schimmer bei. Der Schmp. lag bei 42—43°, während Hesse für das natürliche krystallwasser-haltige Divarin den Schmp. von 44° gefunden hat. Die Löslichkeitsverhältnisse sowie die Farbreaktionen stimmten mit denen von Hesse für das Naturprodukt angegebenen vollständig überein.

193. Max Bergmann und Stephan Ludewig: Über die Halogenverbindungen der Stärke.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung, Dresden.]

(Eingegangen am 25. April 1924.)

Kürzlich hat der eine von uns die Ansicht ausgesprochen¹⁾, daß die gleichzeitige Aufnahme von Jod und jodwasserstoffsäuren Salzen aus wäßrigen Lösungen durch Stärke eine Folge von Affinitätskräften sei, die von gewissen Sauerstoffatomen des Stärkemoleküls ausgehen. Als erster experimenteller Beleg für das Auftreten solcher Affinitätsreste dienen die Cycloacetale des Acetols und Acetoins von der allgemeinen Formel: $R \cdot \underset{\text{O}}{\text{C}}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH}_3$ (R = H oder CH₃). Die Restaffinitäten sind

hier hauptsächlich im Äthylenoxyd-Sauerstoff lokalisiert. Sie bewirken unter anderem die Bildung sehr beständiger Cycloacetal-Doppelmoleküle. Sie sind aber auch der Anlaß, daß die Cyclo-acetale schön krystallisierte Verbindungen mit Jod-Jodkalium bilden, welche auf 2 Mol. Cyclo-acetal (bzw. auf 1 Mol. dimolekulares Cyclo-acetal) 4 Atome Jod und 1 Mol. Jodkalium enthalten. Hier sind also Jod und jodwasserstoffsäures Salz in ähnlichem Verhältnis vorhanden, wie sie von der Stärke aufgenommen werden²⁾.

¹⁾ B. 57, 753 [1924].

²⁾ Mylius, B. 20, 688 [1887].