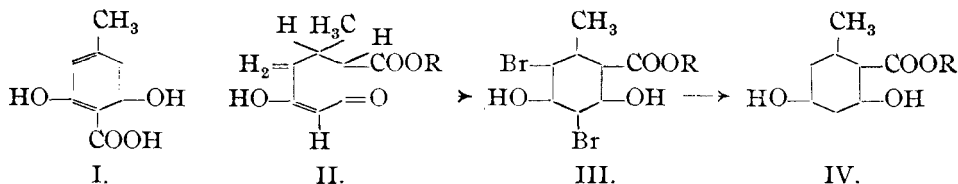


142. Adolf Sonn: Eine neue Synthese der Orsellinsäure. (5. Mitteilung über Flechtenstoffe.)

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

(Eingegangen am 13. März 1928.)

Bei direkter Einführung der Carboxylgruppe in Orcin durch Erhitzen mit Kaliumbicarbonat- oder Ammoniumcarbonat-Lösung gelangt man zur Para-orsellinsäure (I). Die Orsellinsäure (IV) ist synthetisch durch Oxydation von Orcylaldehyd, der nach Gattermann und Köbner¹⁾ aus Orcin und wasser-freier Blausäure leicht zugänglich ist, erhalten worden²⁾. Das Ausgangsmaterial für die neue Synthese sind Dihydro-orsellinsäure-ester (Methyl-hydro-resorcylsäure-ester, II), die sich nach v. Schilling und Vorländer³⁾ leicht durch Kondensation von Crotonsäure-estern mit Acetessigester unter der Einwirkung von Natriumäthylat gewinnen lassen. Diese Dihydro-orsellinsäure-ester kann man durch Brom dehydrieren; es werden dabei aber gleichzeitig 2 Atome Wasserstoff durch Brom substituiert (III). Bei Behandlung der Dibrom-orsellinsäure-ester (III) mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium und Calciumcarbonat nach Busch und Stöve⁴⁾ erhält man sehr glatt die Ester der Orsellinsäure (IV). Ihre Verseifung zur freien Säure wurde durch Aufbewahren der alkalischen Lösung bei Zimmer-Temperatur bewirkt.



Beschreibung der Versuche.

Dibrom-orsellinsäure-äthylester (III).

Zu einer Lösung von 10 g Methyl-hydro-resorcylsäure-äthylester (II) in 40 ccm Eisessig gibt man allmählich eine Lösung von 24 g Brom in 40 ccm Eisessig. Das Brom wird sofort entfärbt; gegen Ende der Reaktion färbt sich die Flüssigkeit schwach gelb, und nach einigem Stehen scheidet sich ein Krystallbrei ab. Man schüttelt mit Wasser gut durch und saugt ab. Aus Alkohol krystallisiert die Verbindung in schräg abgeschnittenen Tafeln, die bei 143–144⁰ schmelzen.

0.2370 g Stbst.: 0.2494 g AgBr. — C₁₀H₁₀O₄Br₂ (354). Ber. Br 45.2. Gef. Br 44.7.

Orsellinsäure-äthylester (IV).

Eine Lösung von 1.5 g Dibrom-orsellinsäure-äthylester in 25 ccm 2-n. Natronlauge schüttelte man nach Zusatz von 2 g nach Busch und Stöve (a. a. O.) vorbereitetem Katalysator mit Wasserstoff. Nachdem die Absorption aufgehört hatte, wurde auch auf weiteren Zusatz von Katalysator kein Wasserstoff mehr aufgenommen. Ausbeute 0.8 g. Aus Alkohol krystalli-

¹⁾ B. 32, 271 [1899].

²⁾ K. Hoesch, B. 46, 886 [1913].

³⁾ A. 308, 195 [1899].

⁴⁾ B. 49, 1063 [1916].

siert der Ester in Prismen, die in Übereinstimmung mit der Angabe für den Äthylester der natürlichen Säure bei 132° schmelzen.

0.1340 g Subst.: 0.3004 g CO_2 , 0.0750 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (196). Ber. C 61.2, H 6.12. Gef. C 61.14, H 6.26.

Zur Verseifung wurde der Ester in einer Lösung von überschüssiger 10-proz. Natronlauge einige Wochen bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Den Endpunkt der Verseifung erkennt man daran, daß beim Ansäuern nicht mehr Ester in Form einer Emulsion sich abscheidet, sondern die Lösung einen Augenblick klar bleibt, bis die schönen, glänzenden Nadeln der Orsellinsäure ausfallen. Sie zeigten alle Eigenschaften der natürlichen Säure.

143. Géza Zemplén, Zoltán Csürös und Zoltán Bruckner: Einwirkung von Trimethylamin auf Aceto-bromcellobiose und Aceto-brommaltose.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 7. März 1928.)

Als vor 4 Jahren P. Karrer, Angela Widmer und Joh. Staub¹⁾ die Einwirkung von Trimethylamin auf Aceto-bromcellobiose untersuchten, in der Absicht, hier ebenfalls ein Anhydrid der Cellobiose durch eine Reaktion zu gewinnen, die etwa dem Übergang von Tetraacetylglykosido-trimethylammoniumbromid in Lävoglykosan entsprechen würde²⁾, konnten sie keine Trimethylammoniumverbindung der acetylierten Cellobiose fassen, sondern nur eine halogen- und stickstoff-freie Substanz, die als ein sechsfach acetyliertes Cellobiose-anhydrid aufgefaßt werden durfte, und die wegen ihrer Reduktionsfähigkeit den Namen Cellalacetat erhielt. Sie konnten bei der Verseifung des Cellalacetats zwar keine definitiven Resultate erreichen, doch beobachteten sie, daß Cellalacetat in Chloroform-Lösung Brom aufnimmt und eine kristallisierte Bromverbindung bildet.

Uns interessierte es, das Cellalacetat einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen, denn das Studium der Anhydride der Biosen dürfte bei vielen wichtigen und noch ungelösten Problemen der Polysaccharid-Chemie von Nutzen sein. Deshalb nahmen wir die Versuche in Einverständnis mit Hrn. P. Karrer wieder auf und möchten nun über unsere Ergebnisse berichten.

Zunächst wollten wir die bescheidene Ausbeute an Cellalacetat durch Variierung der Versuchsbedingungen erhöhen. Deshalb stellten wir ganze Reihen von Versuchen bei 70° bzw. $85-95^{\circ}$ an, wobei wir in eingeschmolzenen Glasröhren arbeiteten. Es stellte sich heraus, daß, wenn man bei 70° arbeitet, die Ausbeuten kleiner und die Präparate, die man gewinnt, schlechter sind, da man sie sehr oft umkristallisieren muß, um den von Karrer angegebenen Reinheitsgrad zu erzielen. Die Versuche bei höherer Temperatur zeigten, daß man die von Karrer erreichten Ausbeuten einstweilen nicht überschreiten kann. Wir versuchten vergebens, aus dem Reaktionsgemisch Vor-

¹⁾ P. Karrer, Angela Widmer und Joh. Staub, *Helv. chim. Acta* **7**, 519 [1924].

²⁾ P. Karrer und A. P. Smirnoff, *Helv. chim. Acta* **4**, 817 [1921].