

mit reichlichen Mengen Wasser gewaschen und getrocknet. Zwecks Reinigung wird die Substanz mehrmals aus Äthanol umkrystallisiert.

0.0636, 0.0664 g Sbst.: 0.1529, 0.1594 g CO<sub>2</sub>, 0.0312, 0.0316 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 65.45, H 5.45. Gef. C 65.36, 65.47, H 5.43, 5.32.

Acetyl-Bestimmung: 0.2237 g Sbst.: 10.01 ccm n/10-KOH. — Ber. 39.00% Acetyl f. vier Acetylgruppen. Gef. 38.50% Acetyl.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast: 0.0079 g Sbst.: 0.0941 g Campher, Δ = 7.5°. C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>. Ber. Mol.-Gew. 440, Gef. Mol.-Gew. 447.

Katalytische Hydrierung des Acetyl-leuko-alkannins: 0.1969 g Sbst. werden in 20 ccm Eisessig „Merck“ pro analysi gelöst und unter Zusatz von 0.1 g Platinoxid<sup>14)</sup> der katalytischen Hydrierung unterworfen. Nach einiger Zeit ist die für zwei Doppelbindungen berechnete Menge von 20 ccm H<sub>2</sub> (unter Normalbedingungen) aufgenommen worden. Durch mehrfache Wiederholung dieses Versuches ist obiges Resultat bestätigt worden.

#### Einwirkung von Thionylchlorid auf Alkannin.

2 g Alkannin werden mit 50 ccm frisch destilliertem Thionylchlorid 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Verjagen des Thionylchlorids wird der Rückstand mit trockenem Benzol extrahiert und die benzolische Lösung mit Petroläther versetzt. Die abgeschiedenen rotbraunen Flocken werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

0.1602 g Sbst.: 0.0802 g AgCl. — C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>Cl. Ber. Cl 12.30. Gef. Cl 12.39.

Durch Behandlung dieser Verbindung mit wäßrigem Alkali kann Alkannin zurückgewonnen werden.

Wird Alkannin 1 Stde. mit siedendem Thionylchlorid behandelt und das Reaktionsprodukt in gleicher Weise wie oben aufgearbeitet, so wird ein Dichlorprodukt in dunkelbraunen Flocken erhalten.

0.2532 g Sbst.: 0.2239 g AgCl. — C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Cl 21.98. Gef. Cl 21.88.

## 282. Burckhardt Helferich und Herbert Appel: Über Verbindungen von Kohlehydraten mit Acetaldehyd: Äthyliden-glucose.

[Aus d. Chem. Laborat. der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 3. Juni 1931.)

Die Aceton-Verbindungen sind im Laufe der Zeit ein wertvolles Material für die Chemie der Kohlehydrate geworden. Gelegentlich sind auch Benzylidenverbindungen hergestellt. Äthylidenverbindungen der Kohlehydrate sind in der Literatur bisher nur sehr wenige beschrieben. Meunier beschreibt einen Tri-äthyliden-mannit<sup>1)</sup>. Hibbert und Hill geben die Synthese eines kristallinen Mono-äthyliden-α-methyl-glucosids und einer sirupösen, nicht näher untersuchten Äthyliden-glucose an<sup>2)</sup>. Es besteht die Möglichkeit, in Äthylidenverbindungen der Kohlehydrate andere Hydroxyle vorübergehend zu maskieren als in den bekannten Aceton-Verbindungen der Zucker. Denn aus den Arbeiten von Hibbert weiß

<sup>14)</sup> R. Adams u. Y. L. Shriner, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 2171 [1923].

<sup>1)</sup> Meunier, Compt. rend. Acad. Sciences **103**, 408 [1889].

<sup>2)</sup> Hibbert u. Hill, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 3115 u. 3130 [1923].

man, daß Äthylidenverbindungen sehr häufig auch aus 1.3-Glykolen entstehen. Außerdem darf man erwarten, daß die „sterische Hinderung“ bei den Äthylidenverbindungen geringer als bei den Aceton-Verbindungen ist. Das Ziel dieser ersten Arbeit ist, zu prüfen, ob Äthylidenverbindungen von Kohlehydraten einigermaßen leicht zugänglich sind und welche Konstitution sie besitzen.

Nach dem von Meunier<sup>1)</sup> bei dem Mannit angewandten und von Hibbert<sup>2)</sup> wesentlich verbesserten Verfahren läßt sich Glucose in Paraldehyd mit ganz wenig Schwefelsäure sehr leicht und fast vollständig in eine Mono-äthylidenverbindung überführen. Die Reinigung der Substanz ist etwas mühselig und verlustreich, hauptsächlich weil ein Gemenge von  $\alpha$ ,  $\beta$ -Isomeren vorliegt. Für manche präparativen Zwecke ist eine vollkommene Reindarstellung der  $\alpha$ -Verbindung, die man durch häufiges Umkrystallisieren erhalten kann, nicht notwendig.

Wir geben der  $\alpha$ -Äthyliden-glucose die in Formel I wiedergegebene Konstitution. Dabei ist vorläufig davon abgesehen, etwas über die Konfiguration an dem durch die Synthese asymmetrisch gewordenen Äthyliden-Kohlenstoffatom (mit \* bezeichnet) auszusagen. Es ist durchaus möglich, daß in der Verbindung stereoisomere Gemische in bezug auf dieses Kohlenstoffatom vorliegen. Außerdem ist möglich, daß neben den 6.4-Mono-äthyliden-glucosen in der ungereinigten Verbindung auch noch andere Äthylidenprodukte in kleiner Menge vorhanden sind.

Die Formel I wird gestützt durch die folgenden Befunde: Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung in der Hitze. Das Lactol-hydroxyl ist also unbesetzt. Die reine Äthyliden-glucose mutarotiert nach abwärts. Sie läßt sich in ein Äthyliden-glucosazon überführen. Das 2-Hydroxyl ist demnach unbesetzt. Äthyliden-glucose läßt sich mit Alkali und Dimethylsulfat in ein Äthyliden-methyl-glucosid überführen, das identisch mit einem aus  $\beta$ -Methyl-glucosid, Paraldehyd und Schwefelsäure hergestellten Äthyliden- $\beta$ -methyl-glucosid ist (II). Die Identität wird durch die Gleichheit der Di-acetylverbindungen (III) weiter erhärtet. Demnach ist in der Äthyliden-glucose das 5-Hydroxyl lactol-artig zum Pyran-Ring gebunden.

Das nach einer der beiden Methoden dargestellte Äthyliden- $\beta$ -methyl-glucosid läßt sich mit Alkali und Dimethylsulfat zu einem Dimethyläther (IV) weiter methylieren. Derselbe Äthyliden- $\beta$ -methyl-glucosid-dimethyläther entsteht aus 3-Methyläther-glucose<sup>3)</sup> durch Überführen in die Äthylidenverbindung und vollständiges Methylieren mit Alkali und Dimethylsulfat. Es ist demnach in der Äthyliden-glucose das 3-Hydroxyl unbesetzt. Eine Bestätigung der Formel gibt die folgende Reaktion: Der Äthyliden- $\beta$ -methyl-glucosid-dimethyläther läßt sich durch Schütteln mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Zinkchlorid in den 4.6-Benzyliden- $\beta$ -methyl-glucosid-2.3-dimethyläther (V) umwandeln, dessen Konstitution durch die Arbeiten von Freudenberg<sup>4)</sup> und von Ohle<sup>5)</sup> sichergestellt ist. Weiter stimmt mit der Formel überein, daß die Substanz in Pyridin mit Tritylchlorid keine Tritylverbindung liefert. Demnach ist das 6-Hydroxyl besetzt.

<sup>3)</sup> Irvine u. Scott, Journ. chem. Soc. London **103**, 571 [1913].

<sup>4)</sup> Freudenberg, Toepffer u. Andersen, B. **61**, 1753 [1928].

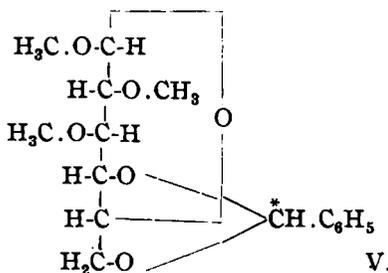
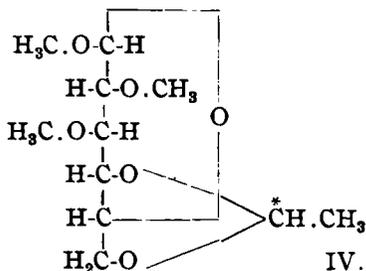
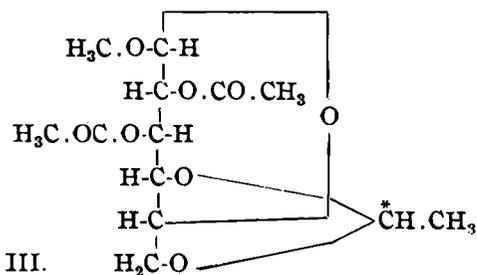
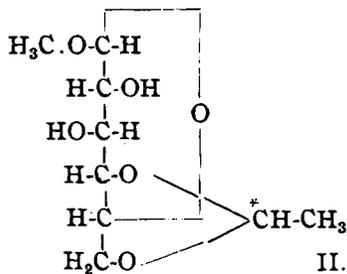
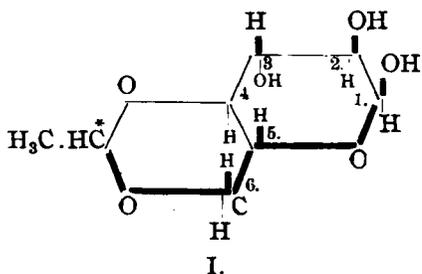
<sup>5)</sup> Ohle u. Spencker, B. **61**, 2387 [1928].

Erwähnt sei noch, daß auch eine Reihe von anderen Kohlehydraten, und zwar nicht nur Monosen, auf die gleiche Weise Äthylidenverbindungen liefern.

Hrn. Gootz danken wir für seine Hilfe bei der Arbeit bestens.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft sind wir für die Unterstützung bei der Arbeit zum ergebensten Dank verpflichtet.

Die Arbeit wird fortgesetzt.



### Beschreibung der Versuche.

#### 4.6-Äthyliden- $\alpha$ -D-glucose (I).

25 g wasserfreie, feingepulverte Glucose werden mit 90 g über Chlorcalcium getrocknetem Paraldehyd, der 0.22 ccm konz. Schwefelsäure enthält, 24 Stdn. geschüttelt. Es entsteht eine halbfeste Paste. Nach dem Absaugen des flüssigen Anteils wird der Rückstand in 75 ccm käufli. Dioxan auf dem Wasserbad gelöst, die Lösung nach dem Erkalten filtriert und in kleinen Portionen mit im Ganzen etwa der 6-fachen Menge Ligroin (Sdp. 70

bis 80°) sehr langsam versetzt. Man erhält am Ende der etwa 5 Tage dauernden Operation 21 g Rohprodukt. Schmp. 110—114° (unter Gasentwicklung).

$$[\alpha]_D^{20} = +0.080 \times 2.0772/0.1065 \times 1.023 \times 1 = +1.53^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Aus dem zunächst abgesaugten Paraldehyd läßt sich durch Eindampfen unter vermindertem Druck und Fällen des Rückstandes aus Dioxan mit Ligroin eine weitere Menge der rohen Verbindung gewinnen. Diese ist zu den meisten präparativen Arbeiten (Methylierung, Acetylierung usw., s. u.) rein genug, stellt also wohl im wesentlichen nur ein Gemenge von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindung dar. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus etwa 15 Tln. Aceton, die 5 Vol.-% Wasser enthalten, erhält man schließlich die reine  $\alpha$ -Verbindung ( $\frac{1}{3}$  der rohen) vom Schmp. 179—182° (korr.). Diese Äthylidenglucose reduziert Fehlingsche Lösung in der Hitze. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entwickelt sie Acetaldehyd (Geruch). In Pyridin läßt sich mit Tritylchlorid kein Trityläther herstellen (6—OH ist besetzt).

4.124 mg Sbst.: 2.600 mg H<sub>2</sub>O, 7.010 mg CO<sub>2</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> (206.11). Ber. C 46.58, H 6.85. Gef. C 46.35, H 7.05.

Die Substanz zeigt in Wasser sehr rasche Mutarotation nach abwärts.

$$[\alpha]_D^{18} = +3.19^\circ \times 1.3746/0.1363 \times 0.5 \times 1.03 = +66.4^\circ \text{ (nach 3—4 Min.)},$$

$$[\alpha]_D^{21} = +1.82^\circ \times 2.4896/0.2035 \times 1.03 \times 1 = +21^\circ \text{ (nach 20 Min.)}.$$

Endwert nach 3—4 Std.::

$$[\alpha]_D^{22} = -0.18^\circ \times 2.1709/0.1676 \times 1.03 \times 1 = -2.36^\circ.$$

Ein nicht ganz so reines Präparat vom Schmp. 171—173° ergab:

$$[\alpha]_D^{21} = -0.20^\circ \times 1.6725/0.1409 \times 1.03 \times 1 = -2.4^\circ.$$

Die durch Eindunsten bei Zimmer-Temperatur im Exsiccator wiedergewonnene Substanz zeigt Mutarotation in gleicher Richtung und gleichem Endwert. Die Äthylidenglucose ist leicht löslich in Wasser, Methanol, Alkohol und heißem käufli. Dioxan, so gut wie unlöslich in Chloroform und Äther.

Zur Darstellung des Osazons werden 2.0 g des bei 110—114° schmelzenden Rohproduktes mit einer (nicht klaren) Mischung von 4 g Phenyl-hydrazin, 10 g Eisessig und 28 g Wasser 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Unter Gelbfärbung scheidet sich das Osazon als Öl ab, das beim Erkalten pulverig erstarrt (Umrühren). Ausbeute 2.8 g. Zur Reinigung werden 0.5 g in 10 ccm Aceton gelöst, 20 ccm Wasser zugegeben, zum Sieden erhitzt, durch 2-maliges rasches Filtrieren der heißen Lösung ölige, unlösliche Verunreinigungen abgetrennt und die nochmals erhitzte, klare Lösung vorsichtig abgekühlt. Es krystallisiert das Osazon (0.1 g) in gelben Nadeln vom Schmp. 185—186° aus.

3.246 g Sbst.: 0.421 ccm N (korr.) (20°, 750 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (384.2). Ber. N 14.58. Gef. N 14.92.

$$[\alpha]_D^{22} = -0.83^\circ \times 3.1219/0.0221 \times 1.474 \times 1 = -79.57^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

Erwähnt sei noch, daß aus den Mutterlaugen des Rohproduktes eine ganz kleine Menge Glucosazon isoliert werden konnte; dies ist wohl auf eine Abspaltung von Acetaldehyd zurückzuführen. Das Äthyliden-glucosazon ist leicht löslich in Alkohol, Methanol, Aceton und Pyridin, schwer in Wasser.

### Äthyliden- $\beta$ -methyl-*d*-glucosid (II)

(aus  $\beta$ -Methyl-*d*-glucosid).

Die Darstellung der Substanz aus  $\beta$ -Methyl-*d*-glucosid ist die gleiche wie für Äthyliden-glucose aus Glucose. Das Rohprodukt, zusammen mit dem

nach Verdampfen des Paraldehyd-Filtrats zurückgebliebenen Rückstand, wird in ca. 10 Tln. Aceton gelöst, nach dem Filtrieren mit 4 Tln. Ligroin versetzt und auf den Wasserbad stark eingeeengt. Das auskrystallisierende Produkt — mit den aus der Mutterlauge gewonnenen etwa 5 g aus 5 g  $\beta$ -Methyl-glucosid — wird durch mehrfaches Umkrystallisieren aus ca. 30 Vol.-Tln. Aceton gereinigt. Es schmilzt dann bei 189–190° (korr.).

4.435 mg Subst.: 2.970 mg H<sub>2</sub>O, 7.960 mg CO<sub>2</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub> (220.13). Ber. C 49.06, H 7.33. Gef. C 48.95, H 7.49.

$[\alpha]_D^{22} = -4.90^\circ \times 1.9904/0.1206 \times 1.023 \times 1 = -79.1^\circ$  (in Wasser).

Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, etwas schwerer in Wasser, noch schwerer in Chloroform.

Zur Acetylierung wird 1 g der Substanz mit 1 g wasserfreiem Natriumacetat und 10 ccm Essigsäure-anhydrid 2 Stdn. auf dem Wasserbad unter häufigem Umschütteln erhitzt, die Lösung dann in 50 ccm Eiswasser gegossen, die dabei ausfallende Substanz mit Chloroform aufgenommen, diese Lösung mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und der nach dem Verdampfen unter vermindertem Druck hinterbleibende, krystalline Rückstand aus Ligroin (Sdp. 70–80°) mehrfach umkrystallisiert. Ausbeute 0.9 g. Das Di-acetyl-äthyliden- $\beta$ -methyl-*d*-glucosid (III) schmilzt bei 180.5–182°. Es reduziert Fehlingsche Lösung nach dem Kochen mit Säuren. Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure wird Acetaldehyd abgespalten (Geruch).

4.525 mg Subst.: 2.590 mg H<sub>2</sub>O, 8.510 mg CO<sub>2</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> (304.16). Ber. C 51.29, H 6.63. Gef. C 51.29, H 6.40.

Die Substanz löst sich leicht in Äther und Chloroform, nicht in Wasser.

Das gleiche Di-acetyl-äthyliden- $\beta$ -methyl-*d*-glucosid (III) wurde auch aus Äthyliden-glucose erhalten: 10 g rohe Äthyliden-glucose (Schmp. 110 bis 114°), gelöst in 50 g Wasser von 40°, werden unter mechanischem Rühren bei Zimmer-Temperatur im Lauf von ca.  $\frac{3}{4}$  Stdn. mit 7.5 ccm Dimethylsulfat und 20 ccm Natronlauge von 30%, beides tropfenweise, so versetzt, daß die Lösung stets alkalisch bleibt. Nach 5-tägigem Aufbewahren bei Zimmer-Temperatur wird die Lösung, deren Reduktionskraft gegen Fehlingsche Lösung gering geworden ist,  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 40° erwärmt, mit Schwefelsäure neutralisiert, nach Zugabe von etwas Bariumcarbonat unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft (Bad-Temperatur 40°) und der Rückstand (Sirup) 18 Stdn. mit 45 ccm absol. Pyridin und 45 ccm Essigsäure-anhydrid bei 0°, dann bei Zimmer-Temperatur acetyliert. Durch Eingießen in 500 ccm Eiswasser, Ausschütteln mit Chloroform und Eindampfen der mit Natriumbisulfat-Lösung, Kaliumbicarbonat-Lösung und Wasser gewaschenen und mit Chlorcalcium getrockneten Lösung erhält man einen bräunlichen, teilweise krystallinen Sirup, der durch Umkrystallisieren aus 10 ccm Alkohol das Di-acetat liefert. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Ligroin zeigt es den gleichen Schmelzpunkt (Misch-Schmelzpunkt) und die gleichen Eigenschaften wie das aus Äthyliden- $\beta$ -methyl-glucosid erhaltene Präparat.

4.176 mg Subst.: 2.430 mg H<sub>2</sub>O, 7.880 mg CO<sub>2</sub>. — Gef. C 51.46, H 6.51.

Die Drehung in Chloroform ergab bei dem nach der ersten Beschreibung aus  $\beta$ -Methylglucosid hergestellten Präparat:

$[\alpha]_D^{18.5} = -4.03^\circ \times 2.1986/0.0915 \times 1.470 \times 1 = -65.9^\circ$

bei dem aus Glucose hergestellten Präparat

$$[\alpha]_D^{18.5} = -4.92^\circ \times 2.2397/0.1130 \times 1.466 \times 1 = -66.5^\circ.$$

Die Abspaltung der beiden Acetylgruppen geht in Chloroform mit Natriummethylat glatt vor sich. 1.6 g des Acetats liefern mit 10 ccm Chloroform und 10 ccm Natriummethylat-Lösung von 2% bei 0° nach 1½ Stdn. durch Zugabe von 20 ccm Wasser, Abstumpfen des Alkalis mit Schwefelsäure, Eindampfen der wäßrigen Lösung unter vermindertem Druck, Ausziehen des Rückstandes mit heißem absol. Aceton und Eindampfen dieser durch Filtrieren geklärten Lösung bis zur beginnenden Krystallisation das Äthyliden- $\beta$ -methyl-*d*-glucosid, das sich nach Schmelzpunkt, Misch-Schmelzpunkt, Drehung, Analyse und sonstigen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen Ausgangsmaterial identisch erweist.

#### Äthyliden- $\beta$ -methyl-*d*-glucosid-2.3-dimethyläther (IV).

10 g Äthyliden-glucose (roh, Schmp. 110–114°) werden in 20 g Wasser bei 50° gelöst, dann bei zunächst 15° tropfenweise mit 6.5 g Dimethylsulfat und 7.5 g Natronlauge von 30% versetzt. Nach ½ Stde. werden, im Lauf von ca. 2 Stdn., unter allmählicher Temperatur-Erhöhung bis 70°, 36 g Dimethylsulfat und 40 g Natronlauge zugetropft, die Lösung ¼ Stde. weitergerührt und schließlich ½ Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Die Lösung muß stets alkalisch sein. Die Lösung, aus der sich schon ein Teil des Methylierungsproduktes abgeschieden hat, wird nach dem Erkalten 2-mal mit Chloroform (je 100 ccm) extrahiert, die Auszüge nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft und der krystalline Rückstand — 8 g — mehrfach aus wenig Ligroin (Sdp. 70–80°) umkrystallisiert. Die Substanz schmilzt bei 109.5–111°. Sie reduziert Fehlingsche Lösung erst nach dem Kochen mit Säuren. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure tritt der Geruch nach Acetaldehyd auf.

4.095 mg Sbst.: 2.990 mg H<sub>2</sub>O, 7.950 mg CO<sub>2</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub> (248.16). Ber. C 53.19, H 8.12. Gef. C 52.95, H 8.17.

$[\alpha]_D^{21.5} = -2.22^\circ \times 2.9387/0.0929 \times 1.470 \times 1 = -47.8^\circ$  (in Chloroform).

Die Methylierung des Äthyliden- $\beta$ -methyl-*d*-glucosids — 4 g, suspendiert in 40 ccm Wasser von 55–70° mit im Ganzen 15 g Dimethylsulfat und 17 ccm Natronlauge von 30%, Ausbeute 4.5 g Rohprodukt — führt bei gleicher Aufarbeitung zu derselben Substanz. Schmp. 108.5–110°. Misch-Schmelzpunkt: keine Depression.

3.232, 2.814 mg Sbst.: 9.185, 8.007 mg AgJ (Zeisel).

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub> (248.16). Ber. CH<sub>3</sub>O 37.50. Gef. CH<sub>3</sub>O 37.6, 37.6%.

$[\alpha]_D^{19} = -1.89^\circ \times 2.5771/0.0694 \times 1.470 \times 1 = -47.75^\circ$  (in Chloroform).

Die Substanz ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ebenso in heißem Wasser.

Die gleiche Substanz entsteht, wenn auch in geringer Ausbeute, durch Behandlung der kryst. 3-Methyläther-glucose mit Paraldehyd, genau wie bei der Darstellung der Äthyliden-glucose beschrieben, und Methylierung der so entstandenen sirupösen Äthyliden-3-methyläther-glucose mit Dimethylsulfat und Alkali, wie es oben für die Äthyliden-glucose beschrieben ist.

Schmelzpunkt des — noch nicht ganz reinen — Materials 106.5—108.5°. Misch-Schmelzpunkt: keine Depression.

$$[\alpha]_D^{18} = -1.38^\circ \times 2.7114/0.0548 \times 1.472 \times 1 = -46.4^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

2.855, 2.883 mg Sbst.: 7.730, 7.725 mg AgJ (Zeisel). — Ber. (s. o.). Gef.  $\text{CH}_2\text{O}$  35.8, 35.4%.

#### Benzyliden- $\beta$ -methyl-glucosid-2.3-dimethyläther.

2 g Äthyliden- $\beta$ -methyl-glucosid-2.3-dimethyläther (s. o.) werden mit 2 g gepulvertem Chlorzink in 10 g Benzaldehyd 12 Stdn. geschüttelt, die Lösung dann in so viel techn. Bisulfit-Lösung gegossen, daß keine öligen Tropfen von Benzaldehyd mehr sichtbar sind, 2-mal mit je 100 ccm Äther ausgeschüttelt, die mit Wasser gewaschene und mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung verdampft und der Rückstand — 1.1 g — 24 Stdn. bei 0.5 mm Druck und 100° aufbewahrt. Dabei sublimiert fast nur unverändertes Ausgangsmaterial heraus. Der Rückstand wird aus wenig Alkohol umkristallisiert. Schmp. 133.5—134° (statt 134°) und Drehung in Alkohol

$$[\alpha]_D^{17} = -0.46^\circ \times 1.5369/0.0149 \times 0.791 \times 1 = -60.0^\circ,$$

(statt  $[\alpha]_D^{23} = -61.0^\circ$ ) ergibt die Identität mit der in der Literatur beschriebenen Verbindung.

4.498 mg Sbst.: 2.940 mg  $\text{H}_2\text{O}$ , 10.240 mg  $\text{CO}_2$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_8$  (310.2). Ber. C 61.90, H 7.15. Gef. C 62.09, H 7.31.

Die Löslichkeit gleicht derjenigen der Äthylidenverbindung.

### 283. Adolf Sonn: Über die Darstellung von $\beta$ -Orcin<sup>1)</sup>.

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

(Eingegangen am 8. Juni 1931.)

Das  $\beta$ -Orcin (I) ist zuerst von v. Kostanecki<sup>2)</sup> aus *p*-Xylol künstlich dargestellt worden. Er trennte das durch Nitrierung entstandene Gemisch der isomeren Nitroverbindungen über die Nitramine und führte das *m*-Nitramino-*p*-xylol in bekannter Weise in das *p*-Xylorcin (I) über. Für die Gewinnung einer größeren Menge von  $\beta$ -Orcin erwies sich der früher<sup>3)</sup> beschriebene Weg, der vom *p*-Xylidin ausging, als viel geeigneter. Trotz einiger Verbesserungen bei der Umwandlung von *m*-Dinitro-*p*-xylidin in  $\beta$ -Orcin hatte diese Darstellungsmethode jedoch den großen Übelstand, daß man zu dem Phenol nur über eine große Reihe von Zwischenprodukten gelangte.

Im folgenden wird nun ein neues Verfahren beschrieben, das bequemer das  $\beta$ -Orcin liefert. Ausgangsmaterial bildet das leicht und in beliebiger Menge zu erhaltende 5-Methyl-hydro-resorcin<sup>4)</sup> (II). Durch Behandlung dieser Verbindung mit Alkali und Jodmethyl gewinnt man recht glatt das Dihydro- $\beta$ -orcin (III). Man dehydriert dann mit Hilfe von Brom

<sup>1)</sup> 8. Mitteilung über Flechtenstoffe.

<sup>2)</sup> B. 19, 2320 [1886].

<sup>3)</sup> A. Sonn, B. 49, 621 [1916].

<sup>4)</sup> v. Schilling u. Vorländer, A. 308, 192 [1899].