

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. CH_2O 35.8, 35.4%.

Benzyliden- β -methyl-glucosid-2.3-dimethyläther.

2 g Äthyliden- β -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 H_2O , 10.240 mg 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 β -Orcin¹⁾.

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

(Eingegangen am 8. Juni 1931.)

Das β -Orcin (I) ist zuerst von v. Kostanecki²⁾ 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 β -Orcin erwies sich der früher³⁾ beschriebene Weg, der vom *p*-Xylidin ausging, als viel geeigneter. Trotz einiger Verbesserungen bei der Umwandlung von *m*-Dinitro-*p*-xylidin in β -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 β -Orcin liefert. Ausgangsmaterial bildet das leicht und in beliebiger Menge zu erhaltende 5-Methyl-hydro-resorcin⁴⁾ (II). Durch Behandlung dieser Verbindung mit Alkali und Jodmethyl gewinnt man recht glatt das Dihydro- β -orcin (III). Man dehydriert dann mit Hilfe von Brom

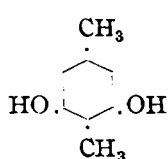
¹⁾ 8. Mitteilung über Flechtenstoffe.

²⁾ B. 19, 2320 [1886].

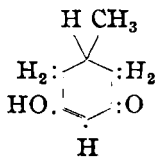
³⁾ A. Sonn, B. 49, 621 [1916].

⁴⁾ v. Schilling u. Vorländer, A. 308, 192 [1899].

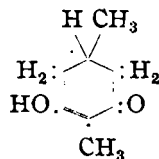
und ersetzt in dem entstandenen Dibrom- β -orcin (IV) das Halogen durch Wasserstoff nach der katalytischen Methode von Busch und Stöve⁵⁾.



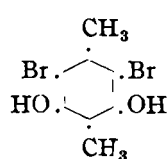
I.



II.



III.



IV.

Eine weitere Methode zur Darstellung des Dihydro- β -orcins beruht darauf, daß man *p*-Xylochinon nach dem Thieleschen Verfahren in das Triacetat des Oxy- β -orcins überführt, die Verbindung partiell verseift und dann der Reduktion mit Natrium-amalgam im Wasserstoff-Strom unterwirft.

Beschreibung der Versuche.

Mitbearbeitet von Frl. Ch. Riesz und Herrn Dr. H. Fischer.

Dihydro- β -orcin (III).

1. Zur Darstellung des 5-Methyl-hydro-resorcins (II) wird das nach v. Schilling und Vorländer⁶⁾ erhaltene Natriumsalz des Methylhydro-resorcylsäureäthylesters in der 5–6-fachen Menge 25-proz. Kalilauge aufgelöst und die Lösung etwa 8 Tage bei Zimmer-Temperatur sich selbst überlassen. Man übersättigt dann mit Schwefelsäure und äthert aus. Das 5-Methyl-hydro-resorcin läßt sich gut aus Wasser unkrystallisieren.

Zur Methylierung erhitzt man die Lösung von 5-Methyl-hydro-resorcin in der berechneten Menge 20-proz. Kalilauge nach Zusatz von etwas Aceton mit der berechneten Menge Jodmethyl etwa 3 Stdn. auf 60–70°, fügt dann noch etwas Methyljodid hinzu und setzt das Erwärmen noch etwa 2 Stdn. fort. Beim Abdestillieren des Acetons krystallisiert schon ein Teil des Dihydro- β -orcins aus; den Rest gewinnt man durch Ausäthern. Die Ausbeute beträgt 70–80% d. Th.

Das 2.5-Dimethyl-dihydro-resorcin krystallisiert aus Wasser in langen, schmalen Prismen, die bei 175–176° nach vorheriger schwacher Sinterung schmelzen. Bei längerem Stehen an der Luft wandeln sich die Krystalle in ein Öl um.

160.0 mg Sbst.: 399.9 mg CO₂, 123.7 mg H₂O.

C₈H₁₂O₂ (140). Ber. C 68.53, H 8.63. Gef. C 68.19, H 8.65.

2. Darstellung des Dihydro- β -orcins aus *p*-Xylochinon⁷⁾.

a) *p*-Xylochinon: Zu einer auf 5° abgekühlten Lösung von 50 g *p*-Xylidin in 1 l 25-proz. Schwefelsäure gibt man unter kräftigem Turbinieren langsam 50 g feingepulvertes Natriumbichromat. Die Lösung färbt sich dabei tief schwarzgrün. Darauf setzt man 100 g Bleisuperoxyd hinzu, das man vorher in kleinen Anteilen mit dem gleichen Gewicht konz. Schwefel-

⁵⁾ B. 49, 1063 [1916].

⁶⁾ A. 308, 195 [1899].

⁷⁾ vgl. Dissertation Ch. Riesz, Königsberg i. Pr. 1925.

säure verrieben und unter Kühlung mit der 5-fachen Menge 25-proz. Schwefelsäure verdünnt hat. Nachdem die Bleisuperoxyd-Schwefelsäure unter Kühlung eingetragen ist, läßt man das Gemisch über Nacht stehen. Man extrahiert dann mehrmals mit Äther oder besser noch mit Benzol, dampft das Lösungsmittel ab und treibt den Rückstand mit Wasserdampf über. Ausbeute 70% d. Th.

b) Triacetat des *p*-Xylo-oxy-hydrochinons: 43 g *p*-Xylochinon wurden in eine Mischung von 270 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und 15 ccm reiner konz. Schwefelsäure langsam eingetragen, wobei die Temperatur durch Kühlung auf 40–50° gehalten wurde. Das Chinon löste sich rasch. Die schwach gelb gefärbte Lösung wurde 24 Stdn. sich selbst überlassen. Beim Eingießen in viel Wasser erstarrte das abgeschiedene Triacetat sehr bald. Das vollkommen farblose Produkt wurde ohne weitere Reinigung auf Dimethyl-oxy-hydrochinon verarbeitet. Die Ausbeute betrug 83 g oder 94% d. Th. Eine Probe wurde nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol analysiert. Der Schmelzpunkt der kurzen, derben Prismen lag bei 109–110°⁸⁾.

0.5262 g Sbst.: 1.4610 g CO₂, 0.2870 g H₂O.

C₁₄H₁₆O₈ (280). Ber. C 60.00, H 5.71. Gef. C 60.17, H 6.08.

c) *p*-Xylo-oxy-hydrochinon-di-acetat: Eine Lösung von 40 g Triacetat in 200 ccm Alkohol wurde nach Zusatz von einigen Kubikzentimetern verd. Salzsäure einige Stunden unter Rückfluß gekocht. Darauf destillierte man im Vakuum vom gebildeten Essigester und überschüssigen Alkohol ab und krystallisierte den Rückstand aus Essigester um. Der Schmelzpunkt der kurzen, derben Prismen lag bei 190–192°. Eine Bestimmung der Acetylgruppen nach Freudenberg ergab, daß das Diacetat vorlag.

0.1120 g Sbst.: 0.2484 g CO₂, 0.0577 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₈ (238). Ber. C 60.50, H 5.9. Gef. C 60.5, H 5.8.

d) 2.5-Dimethyl-dihydro-resorcin (III): Das aus 40 g Triacetat erhaltene rohe Verseifungsprodukt wurde ohne weitere Reinigung der Reduktion mit Natrium-amalgam unterworfen. Dazu wurde das Acetat in einem Kolben, der mit Kühler und Rührwerk versehen war, in 150 ccm Wasser suspendiert und dann zu der im Sieden erhaltenen Flüssigkeit unter beständigem Hindurchleiten von Wasserstoff fein gestoßenes Natrium-amalgam allmählich hinzugefügt. Die am Anfang während des Eintragens von Amalgam sich etwas dunkel färbende Lösung wurde fast farblos bei fortschreitender Reduktion. Das Turbinieren beschleunigte die Reaktion sehr wesentlich, und innerhalb einiger Stunden war die Reduktion beendet. Ohne das Erhitzen und den Wasserstoffstrom zu unterbrechen, wurde durch den Kühler vorsichtig Schwefelsäure bis zur Übersättigung hinzugesetzt. Beim Erkalten schied sich das Reduktionsprodukt zum größten Teil krystallinisch ab. Aus dem Filtrat konnte durch Ausäthern noch ein weiterer Anteil gewonnen werden. Die Ausbeute betrug 12 g.

Dibrom- β -orcina (IV).

Zu einer Lösung von 23 g 2.5-Dimethyl-dihydro-resorcin in 60 ccm Äther läßt man 80 g Brom, das durch die 4–5-fache Menge Chloroform ver-

⁸⁾ vergl. Asahina u. Ishibashi, B. 62, 1207 [1929], und Asahina u. Hashimoto, Journ. pharmac. Soc. Japan 50, 100; C. 1930, II 2375.

dünnt ist, allmählich zutropfen. Der größte Teil des Broms wird sofort aufgenommen. Nach Stehen über Nacht, wobei sich ein Teil des Bromproduktes in derben Krystallen abgeschieden hat, wird, ohne vorher zu filtrieren, der Bromwasserstoff durch Absaugen zum größten Teil entfernt und die Lösung eingengt. Man filtriert vom Abgeschiedenen ab (38 g) und dampft die Mutterlauge weiter ein; es läßt sich daraus noch eine kleine Menge gewinnen (2 g). Man krystallisiert aus Alkohol oder verdünntem Alkohol um. Aus Benzol krystallisiert das Dibrom- β -orcin in glänzenden Prismen, die bei 154–155° schmelzen.

5.412, 6.480 mg Sbst.: 6.94, 8.30 mg AgBr.

$C_8H_8O_2Br_2$ (296). Ber. Br 54.05. Gef. Br 54.57, 54.51.

β -Orcin⁹⁾.

Zur Dehalogenierung wird das Dibrom- β -orcin (10 g) in alkoholischer Lösung (150 ccm) nach Zusatz von Piperidin (10 ccm) mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat (3 g) geschüttelt. Nach Beendigung der Reaktion säuert man sofort an, filtriert und äthert wiederholt aus. Den beim Verdampfen des Äthers verbleibenden Rückstand (4.3 g) krystallisiert man aus Benzol um (3.8 g). Schmp. 162–163°.

0.1343 g Sbst.: 0.3422 g CO_2 , 0.0899 g H_2O .

$C_8H_{10}O_2$ (138). Ber. C 69.52, H 7.3. Gef. C 69.49, H 7.47.

β -Orcin-aldehyd¹⁰⁾.

Zu einer Lösung von 3 g β -Orcin in 20 ccm trockenem Benzol und 20 ccm Äther gibt man 6 g sublimiertes Aluminiumchlorid und 6 ccm wasserfreie Blausäure und leitet zuerst unter Eiskühlung 20 Min., dann bei Zimmer-Temperatur, trockne Salzsäure bis zur Sättigung ein. Nach mehrstündigem Stehen saugt man die abgeschiedene Krystallmasse ab und wäscht mit Äther aus. Beim Erwärmen der Lösung des Imid-chlorhydrats in sehr verdünnter Salzsäure beginnt bald die Abscheidung von schönen Krystallen des Aldehyds. Ausbeute 3.4 g. Zur Analyse wurde aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol (2 : 1) unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

0.1386 g Sbst.: 0.3297 g CO_2 , 0.0770 g H_2O .

$C_8H_{10}O_3$ (166). Ber. C 65.03, H 6.07. Gef. C 64.88, H 6.22.

Die farblosen, glänzenden Nadeln schmolzen bei 166°.

⁹⁾ Die Dehalogenierungs-Versuche sind von Hrn. Dr. H. Fischer ausgeführt worden.

¹⁰⁾ vergl. Dissertation Ch. Riesz, Königsberg i. Pr. 1925, ferner A. Robertson u. R. J. Stephenson, Journ. chem. Soc. London 1930, 313.