

Erniedrigung die Form und Größe der Raum-Beanspruchung des Moleküls von ausschlaggebender Bedeutung. Je mehr sich der Raumbau des Moleküls der Kugelform nähert, umso höhere Molardepressionen sind dann zu erwarten. Auch die Schmelzpunkts-Lage ist für die Größe der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung maßgebend, da bei gleichem Verbindungs-Typus mit tiefer liegenden Schmelzpunkten die Molardepression ansteigt<sup>6)</sup>. Doch kommt bei den Molardepressionen in Abhängigkeit zur Schmelzpunkts-Lage der gesetzmäßige Einfluß deshalb meist nicht zur Geltung, weil drittens für die Größe der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung auch das Molekulargewicht der betreffenden Verbindungen maßgebend ist, und so die beiden zuletzt genannten Einflüsse hinsichtlich der Größe der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung verstärkend oder schwächend wirken. Bei fast gleicher Raum-Beanspruchung des Moleküls und bei derselben Schmelzpunkts-Lage steht die Molardepression im linearen Verhältnis zum Molekulargewicht derselben Verbindung.

Das Auffinden von Beziehungen zwischen dem Raumbau der Moleküle und der Größe der molaren Schmelzwärme hat große theoretische Bedeutung, da die molaren Schmelzwärmen mit den Gitter-Kräften, welche die Moleküle im Krystallgitter-Verband halten, im engsten Zusammenhang stehen. Aber auch von großem praktischen Interesse ist die Frage nach den beeinflussenden Faktoren für die Größe der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung. Ihre Beantwortung habe ich schrittweise in mehreren Arbeiten in den „Berichten“ niedergelegt; das praktische Ergebnis meiner raum-chemischen Vorstellungen war das Auffinden zahlreicher Lösungsmittel von sehr hohen molaren Schmelzpunkts-Erniedrigungen mit verschiedenen Schmelzpunkts-Lagen zur Durchführung von Mikro-Molekulargewichts-Bestimmungen von festen wie flüssigen Substanzen nach der von mir ausgearbeiteten Methode der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung.

## 15. Fukuziro Fuzikawa: Über einige Chinone aus Orcin-Homologen und deren Brom-Substitutionsprodukte.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]

(Eingegangen am 7. Dezember 1934.)

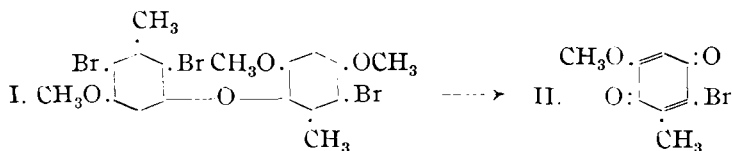
Diejenigen Flechtenstoffe, die kürzlich von Asahina<sup>1)</sup> in der Depsidon-Gruppe zusammengestellt worden sind, besitzen je eine Depsid-Bindung, die mit dem *ortho*-ständigen Brücken-Sauerstoff einen Ring schließt. Durch Einwirkung von Alkali wird die Depsid-Bindung gespalten und decarboxyliert unter Bildung von normalen Diphenyläther-Derivaten. Vor kurzem haben Asahina und Fuzikawa<sup>2)</sup> den Alecol-trimethyläther (Diphenyläther-Skelett der Alecoron-, sowie der  $\alpha$ -Collatolsäure) mit Chromsäure oxydiert und ein Methoxy-toluchinon (6-Methoxy-2-methyl-1.4-benzo-

<sup>6)</sup> Auch in absteigender Richtung können die Molardepressionen (besonders bei Verbindungen mit kleinen Molardepressionen) liegen, doch bleibt auch dann für die entsprechenden molaren Schmelzwärmen die mit tieferen Schmelzpunkts-Lagen sinkende Tendenz gewahrt.

<sup>1)</sup> Acta phytochim. (Tokyo) 8, 33 [1934].

<sup>2)</sup> B. 67, 163 [1934].

chinon) erhalten. Da sich beim Oxydieren von anderen Diphenyläther-Skeletten der Depsidone die Bildung von ähnlichen Chinonen erwarten läßt, so habe ich einige Orcin-Homologe aus Flechtenstoffen in gleicher Weise oxydiert und die zugehörigen Chinone dargestellt. Andererseits spielen die Brom-Substitutionsprodukte des Orcins und seiner Homologen als Ausgangsmaterial zur Synthese des Diphenyläther-Kerns eine wichtige Rolle. Meines Wissens ist die Stellung des Broms im Monobrom-orcin, das Lamparter<sup>3)</sup> zuerst dargestellt hat, bis jetzt unaufgeklärt geblieben. Es hat sich gezeigt, daß der Dimethyläther des Monobrom-orcins mit dem Decarboxylierungsprodukt der Dimethyläther-monobrom-*p*-orsellinsäure (1-Methyl-2-brom-3,5-dimethoxy-benzol-4-carbonsäure) identisch ist<sup>2)</sup>. Ferner wurde der Dibrom-orcin-dimethyläther von Tiemann und Streng<sup>4)</sup> als identisch mit dem Decarboxylierungsprodukt der Dimethyläther-dibrom-*p*-orsellinsäure erkannt. Offenbar werden also die 2- und 6-Stellung in Orcin-Homologen (1-Alkyl-3,5-dioxy-benzolen) durch Brom leichter angegriffen als die 4-Stellung, woraus zu schließen ist, daß dem von Asahina und Fuzikawa dargestellten Trihalogen-alectol-trimethyläther<sup>2)</sup> wohl die Konstitution I zukommt. Da er bei der Oxydation 6-Methoxy-2-methyl-3-brom-1,4-benzochinon (II) liefert, so habe ich einige Brom-orcin-Homologe oxydiert und so die zugehörigen bromierten Chinone dargestellt, die beim Identifizieren von bromierten Diphenyläther-Derivaten nutzbar gemacht werden können.



### Beschreibung der Versuche.

Oxydation von Divarin-dimethyläther: Bildung von 6-Methoxy-2-propyl-1,4-benzochinon.

0,2 g Divarin-dimethyläther (Sdp.<sub>10</sub> 126—127°) werden in 5 ccm Eisessig gelöst, mit einer konz. Eisessig-Lösung von 3 g Natriumbichromat versetzt und auf dem siedenden Wasserbade 3—5 Min. erwärmt. Dann wird das Gemisch mit Wasser verdünnt, mit Soda neutralisiert und ausgeäthert. Beim Verdampfen der ätherischen Lösung hinterbleibt eine gelbe, krystallinische Substanz, die beim Umlösen aus Ligroin gelbe Prismen vom Schmp. 78° liefert. Sie ist in Äther, Aceton, Benzol und Alkohol leicht löslich, ebenso leicht in der Wärme in Ligroin, Petroläther und Wasser. Sie reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung und löst sich in Alkalilauge mit braunroter Farbe. Beim Verreiben mit festem Kali werden die Krystalle grün gefärbt. Konz. Schwefelsäure löst sie anfangs mit grüner, dann blaugrün und schließlich violettblau werdender Farbe.

6,20 mg Sbst.: 15,20 mg CO<sub>2</sub>, 3,60 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 66,63, H 6,72. Gef. C 66,86, H 6,50.

<sup>3)</sup> A. 134, 258 [1865].

<sup>4)</sup> B. 14, 2001 [1881].

## Oxydation von Olivetol-dimethyläther.

Der Äther wurde durch Einwirkung von Dimethylsulfat und Alkali auf Olivetol dargestellt; farbloses Öl vom Sdp.<sub>3</sub> 130°.

5.03 mg Sbst.: 13.78 mg CO<sub>2</sub>, 4.36 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 74.93, H 9.68. Gef. C 74.72, H 9.70.

6-Methoxy-2-*n*-amyl-1.4-benzochinon: 0.1 g Olivetol-dimethyläther wurde wie der Divarin-dimethyläther mit 1.5 g Natriumbichromat in Eisessig oxydiert. Aus Ligroin umkrystallisiert, bildet das Oxydationsprodukt feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 63°. Es ist in Aceton, Äther, Benzol und Alkohol leicht löslich, in der Wärme auch in Ligroin und Petroläther löslich, dagegen in heißem Wasser ziemlich schwer löslich. Das Chinon reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung und löst sich in Alkalilauge mit braunroter Farbe. Mit festem Alkali verrieben, färbt es sich grün. Konz. Schwefelsäure löst es anfangs mit grüner, dann blaugrün und schließlich schwarz-violett werdender Farbe.

5.32 mg Sbst.: 13.51 mg CO<sub>2</sub>, 3.64 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 69.19, H 7.75. Gef. C 69.26, H 7.66.

## Oxydation vom Sphaerophorol-dimethyläther.

Der Äther wurde aus Sphaerophorol durch Einwirkung von Dimethylsulfat und Alkali dargestellt; farbloses Öl vom Sdp.<sub>22</sub> 175—180°.

4.247 mg Sbst.: 11.865 mg CO<sub>2</sub>, 3.828 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 76.21, H 10.24. Gef. C 76.19, H 10.09.

6-Methoxy-2-*n*-heptyl-1.4-benzochinon: 0.2 g Sphaerophorol-dimethyläther werden in Eisessig mit 3 g Natriumbichromat oxydiert und wie oben verarbeitet. Aus Ligroin umkrystallisiert, bildet das Chinon feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 67°; es ist in Aceton, Äther, Alkohol und auch in warmem Ligroin leicht löslich, in Wasser selbst in der Wärme schwer löslich. Das Chinon reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung und löst sich in Alkalilauge mit braunroter Farbe. Mit festem Kali verrieben, wird es grün gefärbt. Konz. Schwefelsäure löst es anfangs mit grüner, dann blaugrün und schließlich schwarz-braun werdender Farbe.

4.310 mg Sbst.: 11.289 mg CO<sub>2</sub>, 3.325 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 71.13, H 8.53. Gef. C 71.43, H 8.63.

## Oxydation von Desoxy-hyposalazinol-trimethyläther:

Bildung von 6-Methoxy-2.5-dimethyl-1.4-benzochinon.

0.2 g Desoxy-hyposalazinol-trimethyläther werden in 5 ccm Eisessig gelöst, 15 ccm einer gesättigten Eisessig-Lösung von Natriumbichromat hinzugesetzt, auf dem Wasserbade 3 Min. erwärmt und dann wie oben verarbeitet. Das Oxydationsprodukt (0.07 g) krystallisiert aus heißem Wasser in gelben Blättchen vom Schmp. 64°, die in Äther, Aceton und Ligroin leicht löslich sind. Das Chinon reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung; es löst sich in Alkalilauge mit rotbrauner, in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. Beim Verreiben mit festen Kali färbt es sich grünlich.

4.175 mg Sbst.: 9.905 mg CO<sub>2</sub>, 2.215 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 65.02, H 6.07. Gef. C 64.70, H 5.94.

Dasselbe Chinon läßt sich auch aus  $\beta$ -Orcin-monomethyläther darstellen: 0.5 g  $\beta$ -Orcin-monomethyläther, 0.2 g Natriumhydroxyd und 0.2 g Natriumnitrit werden in 20 ccm Wasser gelöst, bei 7—8° mit verd. Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Zu diesem Äther-Rückstand wird 1 g Zinkstaub und dann soviel verd. Schwefelsäure hinzugesetzt, bis die Lösung farblos wird. Die vom Zink abfiltrierte Lösung wird mit 1.5 g Natriumbichromat versetzt und nach 2 Stdn. ausgeäthert. Der beim Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand bildet, aus heißem Wasser umkrystallisiert, gelbe Blättchen vom Schmp. 64°.

Brom-orcin-dimethyläther  
(1-Methyl-2-brom-3.5-dimethoxy-benzol).

Dimethyläther-brom-*p*-orsellinsäure-methylester: 2 g Dimethyläther-*p*-orsellinsäure-methylester werden in 20 ccm Eisessig gelöst, unter Eis-Kühlung mit Brom-Eisessig (1.6 g Brom = 1 Mol) versetzt, dann mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der bromierte Ester bildet, aus Alkohol umgelöst, farblose Prismen vom Schmp. 89° und ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich. Ausbeute 2 g.

4.611 mg Sbst.: 7.722 mg CO<sub>2</sub>, 1.915 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>Br. Ber. C 45.67, H 4.53. Gef. C 45.67, H 4.65.

Die aus dem Methylester durch Verseifung mit alkohol. Kali erhaltene Säure krystallisiert aus Benzol in farblosen Nadeln vom Schmp. 180°.

5.390 mg Sbst.: 8.603 mg CO<sub>2</sub>, 2.068 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Br. Ber. C 43.64, H 4.03. Gef. C 43.53, H 4.29.

Brom-orcin-dimethyläther: 0.4 g Dimethyläther-brom-*p*-orsellinsäure werden in 10 ccm Chinolin gelöst und unter Zusatz von Kupferchromit<sup>5)</sup> 1 Stde. im Ölbad (185—190°) erhitzt. Die so decarboxylierte Substanz bildet, aus Alkohol umgelöst, farblose Prismen vom Schmp. 57°. Ausbeute 0.2 g. Der Äther ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich; eine Mischprobe mit dem aus Brom-orcin dargestellten Dimethyläther zeigt keine Schmp.-Depression.

4.782 mg Sbst.: 8.257 mg CO<sub>2</sub>, 2.134 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. C 46.75, H 4.80. Gef. C 47.09, H 4.99.

Dibrom-orcin-dimethyläther  
(1-Methyl-2.6-dibrom-3.5-dimethoxy-benzol).

Dimethyläther-dibrom-*p*-orsellinsäure-methylester: 1.1 g Dimethyläther-*p*-orsellinsäure-methylester werden in wenig Eisessig gelöst und unter Zusatz eines Überschusses an Brom-Eisessig über Nacht stehen gelassen. Das durch Wasser-Zusatz ausgefällte Brom-Derivat bildet, aus Alkohol umgelöst, farblose Prismen vom Schmp. 84°. Ausbeute 1.4 g.

4.395 mg Sbst.: 5.772 mg CO<sub>2</sub>, 1.400 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 35.88, H 3.29. Gef. C 35.82, H 3.56.

Die aus dem Methylester durch Verseifung erhaltene Säure krystallisiert aus Ligroin in farblosen, seidenglänzenden, langen Nadeln vom Schmp. 126°.

3.775 mg Sbst.: 4.668 mg CO<sub>2</sub>, 0.993 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 33.91, H 2.85. Gef. C 33.73, H 2.94.

<sup>5)</sup> vergl. Reichstein, Helv. chim. Acta 15, 1069 [1932].

Dibrom-*orcin*-dimethyläther: Die aus der Dimethyläther-dibrom-*p*-orsellinsäure durch Erhitzen mit Kupferchromit decarboxylierte Substanz stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, farblose Prismen vom Schmp. 168° dar; eine Mischprobe mit dem aus Dimethyläther-*orcin* erhaltenen Dibromid zeigte keine Schmp.-Depression.

4.012 mg Sbst.: 5.126 mg CO<sub>2</sub>, 1.276 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 34.85, H 3.25. Gef. C 34.85, H 3.56.

6-Methoxy-2-methyl-3-brom-1.4-benzochinon: 0.2 g Brom-*orcin*-dimethyläther werden im Eisessig mit 15 ccm gesättigter Natriumbichromat-Eisessig-Lösung versetzt, auf dem Wasserbade 3—4 Min. erhitzt und nach dem Neutralisieren mit Soda ausgeäthert. Aus Ligroin umgelöst, bildet das Chinon gelbe Prismen vom Schmp. 149°. Ausbeute 0.15 g. Es ist in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht, in Wasser und Petroläther nicht löslich. In Kalilauge und in konz. Schwefelsäure löst es sich mit roter Farbe; es reduziert sowohl Fehlingsche als auch ammoniakalische Silberlösung.

3.942 mg Sbst.: 6.035 mg CO<sub>2</sub>, 1.005 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>Br. Ber. C 41.56, H 3.05. Gef. C 31.75, H 2.85.

Beim Oxydieren mittels Bichromats läßt sich dasselbe Chinon in gleicher Weise aus Tribrom-*alectol*-trimethyläther gewinnen. Aus 0.15 g des Äthers wurden 0.01 g gelbe Nadeln vom Schmp. 149° erhalten, die, gemischt mit dem aus Brom-*orcin*-dimethyläther gewonnenen Chinon, ebenfalls bei 149° schmolzen.

#### 6-Methoxy-2-*n*-propyl-3-brom-1.4-benzochinon.

0.3 g Divarin werden in 30 ccm 50-proz. Essigsäure gelöst, zunächst mit der berechneten Menge Brom in Eisessig-Lösung versetzt, der Eisessig im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Dimethylsulfat und Alkali methyliert. Der so erhaltene rohe Brom-divarin-dimethyläther wird mit Bichromat in Eisessig behandelt. Das so gewonnene Chinon bildet, aus Ligroin umkrystallisiert, gelbe Nadeln vom Schmp. 110°. Ausbeute 0.1 g. Es ist in manchen Lösungsmitteln löslich, in heißem Wasser schwer löslich; Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden von ihm reduziert. Kalilauge und konz. Schwefelsäure lösen mit roter Farbe.

4.895 mg Sbst.: 8.365 mg CO<sub>2</sub>, 1.797 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Br. Ber. C 46.33, H 4.28. Gef. C 46.61, H 4.11.

#### 6-Methoxy-2-*n*-amyl-3-brom-1.4-benzochinon.

0.3 g Olivetol werden, wie beim Divarin beschrieben, zunächst bromiert und dann methyliert. Der so erhaltene rohe Brom-olivetol-dimethyläther wird mit Bichromat in Eisessig zum Chinon oxydiert. Gelbe Blättchen aus Ligroin, Schmp. 114°. Ausbeute 0.1 g. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich im Wasser; reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung; wird von Kalilauge und konz. Schwefelsäure mit roter Farbe gelöst.

3.260 mg Sbst.: 5.965 mg CO<sub>2</sub>, 1.385 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Br. Ber. C 50.17, H 5.27. Gef. C 49.90, H 4.78.