

292. A. N. Nesmejanow und T. S. Sarewitsch: Über die Gewinnung der 2- und 4-Allyl-resorcine und deren Umwandlung in 1-[Chlormercuri-methyl]-oxy-1.2-dihydro-benzofurane.

[Aus d. Laborat. für Organ. Chemie d. Instituts für Düngemittel u. Schädlings-Bekämpfung, Moskau.]

(Eingegangen am 14. Juni 1935.)

Bis zur neuesten Zeit waren die 2-Allyl und 2-Propyl-resorcine und deren Derivate unbekannt. Von diesen Verbindungen sind besonders Resorcine mit einer Seitenkette zwischen den beiden Hydroxylgruppen im Zusammenhang mit einer ganzen Reihe von Naturstoffen von großem Interesse. Eine solche Gruppierung finden wir beim Rotenon und bei einigen dem Rotenon nahestehenden Stoffen, weshalb das 2-Allyl-resorcine als Ausgangsmaterial für derartige Verbindungen dienen könnte.

Hurd, Greengard und Pilgrim¹⁾ haben das 4-Allyl-resorcine durch Verätherung des Resorcine-Natriums mit Allylbromid, Umlagerung nach Claisen und Fraktionieren gewonnen. Das 2-Allyl-resorcine wurde dabei nicht erhalten. Das 4-Allyl-resorcine wurde von den genannten Autoren als eine Flüssigkeit vom Sdp.₅ 144—146° beschrieben. Gelegentlich einer Wiederholung der Reaktion mit Allylchlorid in Alkohol beobachteten wir, daß die Umlagerung des Allyläthers in 4-Allyl-resorcine schon bei der Destillation stattfindet. Wir konnten das 4-Allyl-resorcine isolieren, das aber, im Gegensatz zur Angabe von Hurd, Greengard und Pilgrim, krystallinisch war und den Schmp. 67° besaß. Die Verbindung wurde durch Überführung in 4-Propyl-resorcine mittels Hydrierung und durch Vergleich mit einem 4-Propyl-resorcine identifiziert, das von uns nach der von Goldzweig und Kaisery²⁾ für 4-Propionyl-resorcine beschriebenen Methode und anschließende Reduktion nach Clemmensen hergestellt worden war. Die Abtrennung des reinen 2-Allyl-resorcins mißlang uns; wir konnten es jedoch durch Allylierung des Natrium- β -methylumbelliferons, Umlagerung des Allyläthers zum Allyl-methylumbelliferon und Abspaltung des Acetessigesters durch Alkalien gewinnen. Das Produkt (Schmp. 52°) gab bei der Hydrierung das bisher unbekannte 2-Propyl-resorcine vom Schmp. 99—101°. In diesem Falle hat sich also die schöne Methode von Limay³⁾, die im wesentlichen im Schutz der Stelle 4 des Resorcins besteht, gut bewährt. Beide von uns erhaltenen Allyl-resorcine wurden durch Einwirkung von Sublimat in die isomeren 1-[Chlormercuri-methyl]-3- bzw. -5-oxy-1.2-dihydro-benzofurane übergeführt. Diese Verbindungen verhalten sich dem Adamsschen⁴⁾ 1-[Chlormercuri-methyl]-1.2-dihydro-benzofuran ganz analog, da auch sie gegenüber Salzsäure viel beständiger sind als die gewöhnlichen Quecksilber-Derivate der Olefine.

1) Ch. Hurd, Greengard u. F. Pilgrim, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 1700 [1930].

2) Goldzweig u. Kaisery, Journ. prakt. Chem. [2] **43**, 90 [1891].

3) D. B. Limay, B. **67**, 14 [1934].

4) Adams, Roman, Sperry, Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 1781 [1922].

Beschreibung der Versuche.

Allylierung des Resorcins.

88 g (0.8 Mol) Resorcin in 400 ccm Methylalkohol wurden zu einer Natriummethylat-Lösung (aus 18.4 g Natrium (0.8 Mol) und 150 ccm Methylalkohol) hinzugegeben und 61.5 g (0.8 Mol) Allylchlorid allmählich zutropft. Nach 2-tägigem Stehen bei 15—20° wurde das Gemisch auf dem Wasserbade 1 Stde. erhitzt; hierauf mit 5-proz. HCl und noch 200 ccm Wasser verdünnt. Nach⁵⁾Vertreiben des Alkohols wurde mit viel Äther ausgeschüttelt und der Auszug zur Entfernung des Resorcins mehrmals mit viel Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand bei 5 mm fraktioniert, wobei er folgende Anteile lieferte:

Sdp. 116—145°	8.5 g.
„ 145—160°	35.2 g.
„ 160—167°	5.7 g.

Bei weiterem Fraktionieren ging ein großer Teil der mittleren Fraktion bei 144—146° (10 mm) über und hatte dann folgende Konstanten:

$n_D^{19} = 1.5578$; $d_4^{19} = 1.1280$. — $(OH)_2C_6H_3 \cdot C_3H_5$. MR ber. 42.74, gef. 42.88.

Nach mehrtägigem Stehen war diese Fraktion krystallinisch erstarrt; nach dem Umlösen aus Benzol stellte sich der Schmp. auf 67° ein.

0.1444 g Sbst.: 0.3796 g CO₂, 0.0871 g H₂O. — 0.0564 g Sbst. (nach Zerewitinoff): 15.3 ccm CH₄ (14°, 765 mm).

$(OH)_2C_6H_3 \cdot C_3H_5$. Ber. C 71.96, H 6.72, OH 22.6.
Gef. „ 71.69, „ 6.75, „ 21.94.

Stellung der Allylgruppe im Allyl-resorcin: 0.6 g Sbst. (Schmp. 67°) wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und nach Adams in der Schüttelmaschine mit Pt-Katalysator bei 15—20° hydriert. Nach 30 Min. waren 100 ccm Wasserstoff verbraucht. Das Platin wurde abfiltriert und der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Benzol keine Schmelzpunkts-Depression mit dem bereits bekannten 4-Propylresorcin (Schmp. 77°).

Allyläther des β -Methyl-umbelliferons⁵⁾.

33 g (0.19 Mol) β -Methyl-umbelliferon (Schmp. 190°) wurden in 400 ccm CH₃.OH gelöst und mit einer Lösung von 4.7 g Natrium-methylat (0.2 Mol) in 100 ccm Alkohol versetzt; zu dem abgekühlten Gemisch wurden im Verlauf von 2 Stdn. 55 g (0.7 Mol) Allylchlorid zutropft; dann wurde unter ständigem Rühren 12 Stdn. im Sieden erhalten und das ausgeschiedene NaCl noch heiß abfiltriert. Beim Abkühlen fiel der reine Allyläther des β -Methyl-umbelliferons aus. Das Filtrat wurde mit viel Wasser geschüttelt, wobei noch eine weitere Menge des Äthers ausfiel. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol lag der Schmp. bei 102.5—103°. Ausbeute 75.0% d. Th. Nach Zerewitinoff konnte keine OH-Gruppe nachgewiesen werden.

0.1125, 0.1205 g Sbst.: 0.2968, 0.3172 g CO₂, 0.0573, 0.0611 g H₂O.

C₁₃H₁₂O₃. Ber. C 72.19, H 5.60.

Gef. „ 71.95, 71.80, „ 5.70, 5.67.

⁵⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Erst nach Absendung dieser Mitteilung haben wir von der Abhandlung von W. Baker und O. Lothion (Journ. chem. Soc. London 1935, 628) Kenntnis erhalten, die bezüglich der Darstellung des 2-Allyl-resorcins mit der unserigen vieles gemeinsam hat.

Umlagerung des β -Methyl-umbelliferon-allyläthers: Die Umlagerung des in Äther, CHCl_3 und Aceton löslichen, in Wasser unlöslichen Äthers vollzog sich im Ölbad bei einer nicht über 235° liegenden Temperatur innerhalb 15 Min. unter Wärme-Entwicklung. Beim Abkühlen krystallisierte das Gemisch, falls die Umlagerung richtig ausgeführt worden war, oft aber wurde eine harzige Masse erhalten. Ausbeute 50% d. Th. Die Substanz schied sich aus Alkohol in goldgelben Krystallen vom Schmp. $195\text{--}196^\circ$ ab. Löslich in Aceton und Pyridin, unlöslich in Isoamyläther, Xylol und Wasser.

0.1180, 0.1268 g Sbst.: 0.3104, 0.3339 g CO_2 , 0.0614, 0.0669 g H_2O . — 0.1008 g Sbst. (nach Zerewitinoff): 9.9 ccm CH_4 (17° , 734 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 72.19, H 5.60, OH 7.87.
Gef. „ 71.75, 71.82, „ 5.82, 5.90, „ 7.7.

2-Allyl-resorcin.

4 g β -Methyl-umbelliferon-allyläther wurden mittels 4 g NaOH in 20 ccm Wasser gelöst und 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Das Gemisch wurde nach dem Neutralisieren mit Salzsäure mit Äther ausgezogen, der Auszug gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand bei 0.5 mm destilliert. Das Destillat erstarrte rasch zu Krystallen. Ausbeute 52% d. Th. Schmp. 52° .

0.1195 g Sbst.: 0.3150 g CO_2 , 0.0758 g H_2O . — 0.0355 g Sbst. (nach Zerewitinoff): 10 ccm CH_4 (18° , 748 mm).

$(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{C}_3\text{H}_5$. Ber. C 71.96, H 6.72, OH 22.6.
Gef. „ 71.89, „ 7.10, „ 22.5.

$d_4^{25} = 1.1330$, $n_D^{50} = 1.5580$, MR. ber. 42.74, gef. 42.71.

Stellung der Allylgruppe: Die Hydrierung des beschriebenen Allyl-resorcins gab unter den beim 4-Allyl-resorcin angegebenen Bedingungen eine feste Substanz, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei $99\text{--}101^\circ$ schmolz und das bisher unbekannte, in Alkohol und Benzol lösliche 2-Propyl-resorcin darstellte.

0.1114, 0.1095 g Sbst.: 0.2910, 0.2849 g CO_2 , 0.0783, 0.0781 g H_2O .

$(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{C}_3\text{H}_7$. Ber. C 71.00, H 7.95.
Gef. „ 71.24, 70.96, „ 7.86, 7.98.

1-[Chlormercuri-methyl]-1.2-dihydro-5-oxy-benzofuran.

0.5 g (3 MM.) 4-Allyl-resorcin wurden in 10 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0.9 g (3 MM.) Sublimat in 40 ccm H_2O versetzt. Nach 5—10 Min. trübte sich die Lösung, und Krystalle fielen aus. Nach 2 Tagen wurde der Niederschlag abgesaugt und aus Alkohol umgelöst. Schmp. $148\text{--}149^\circ$. Ausbeute quantitativ. Die Verbindung ist gegenüber 15-proz. Salzsäure beständig; löslich in Aceton und Alkohol.

0.1322 g Sbst.: 0.0806 g HgS .

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\cdot\text{HgCl}$. Ber. Hg 52.09. Gef. Hg 52.58.

1-[Chlormercuri-methyl]-1.2-dihydro-3-oxy-benzofuran.

0.68 g (5 MM.) 2-Allyl-resorcin wurden in 30 ccm Wasser gelöst, mit einer Lösung von 1.3 g (5 MM.) Sublimat in 80 ccm H₂O zusammengegossen und der abgeschiedene Niederschlag nach 2 Tagen abgesaugt. Ausbeute 1.8 g (theoret.). Schmp. 151—152°, nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Aceton und Methylalkohol. Leicht löslich in Aceton, Alkohol. Beständig gegen 15-proz. Salzsäure.

0.1027 g Sbst.: 0.0620 g HgS.

C₉H₉O₂.HgCl. Ber. Hg 52.09. Gef. Hg 52.05.

293. Harry Raudnitz und Walter Stein:
Über die Addition von 2.3-Dimethyl-butadien-(1.3) und Diazomethan an Alkannin-methyläther, ein Beitrag zur Konstitution des Alkannins (IV. Mitteil.).

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Deutsch. Universität Prag.]

(Eingegangen am 26. Juni 1935.)

In unserer letzten Mitteilung über das Alkannin¹⁾ haben wir den prachtvoll krystallisierten Methyläther des Alkannins, der durch Zerlegen des Nickel-Alkannins mit 1-proz. methylalkohol. Salzsäure erhalten wurde, für den eigentlichen Farbstoff der Alkannawurzel angesehen. Unseres Irrtums wurden wir gewahr, als sich bei der Analyse des Nickelsalzes die völlige Abwesenheit von Methoxyl ergab; dadurch war der von uns isolierte Farbstoff als Kunstprodukt gekennzeichnet. Es wurde daher zwecks Vermeidung der überraschend leicht erfolgenden Methylierung des Alkannins die Zersetzung des bereits seinerzeit beschriebenen Nickelsalzes mit Eisessig vorgenommen. Die Eisessig-Lösung wurde mit Wasser verdünnt, das abgeschiedene Alkannin in Petroläther aufgenommen und der Farbstoff der Petroläther-Lösung mit Kalilauge entzogen. Beim Eintragen der alkalischen Lösung in verd. Schwefelsäure schied sich das Alkannin in schönen, braunroten Krystallen ab, die zur weiteren Reinigung mehrmals aus Methanol umgelöst wurden, wodurch die Substanz in hellbraunen, gewächs-artig verzweigten Krystallen vom Schmp. 147° (unkorr.) erhalten wurde. Auch durch Umlösen aus Benzol konnte das Alkannin in braunroten Blättchen von gleichem Schmp. erhalten werden. Die Substanz war nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 15—20° methoxyl-frei, die Analyse stimmte auf die Formel C₁₆H₁₆O₅. Durch Behandlung mit methylalkohol. Salzsäure konnte das Alkannin in den bereits früher erwähnten Methyläther vom Schmp. 109° (unkorr.) übergeführt werden. In Zusammensetzung und Eigenschaften zeigte Alkannin eine auffallende Ähnlichkeit mit dem von R. Majima und C. Kuroda²⁾ aus *Lithospermum Erythrorhizon* isolierten Shikonin, das inzwischen von H. Brockmann und H. Roth³⁾ als optischer Antipode des Alkannins erkannt wurde.

¹⁾ B. **67**, 1955 [1934].

²⁾ Acta phytochim. **1**, 43—65 [1922].

³⁾ Naturwiss. **23**, 246 [1935].