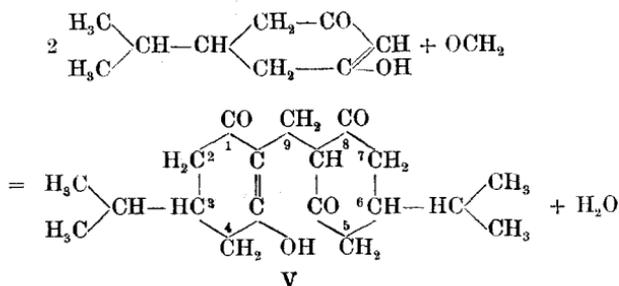
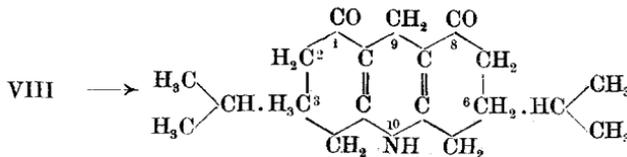
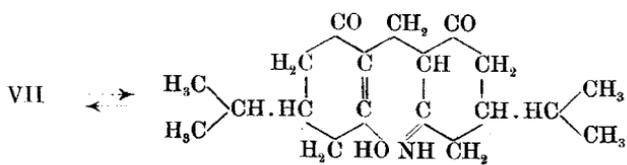
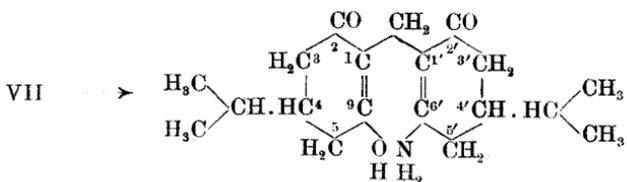
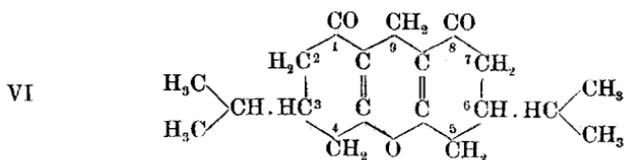


Vor längerer Zeit hat Vorländer¹⁾ gezeigt, daß Dihydroresorcine sich außerordentlich leicht mit Aldehyden unter Austritt von Wasser vereinigen, und zwar im Verhältnis von 1 Mol Aldehyd: 2 Mol Dihydroresorcin. Es bilden sich Alkylden-bis-hydroresorcine, die sich meist wie einbasische Säuren verhalten. Aus Isopropyl-dihydroresorcin und Formaldehyd entsteht so das Methylen-bis-isopropyl-dihydroresorcin:

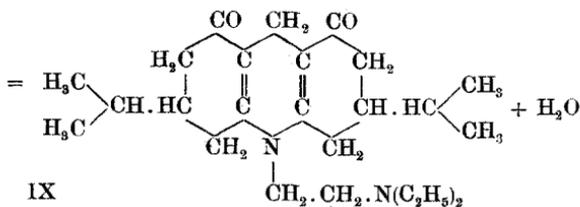
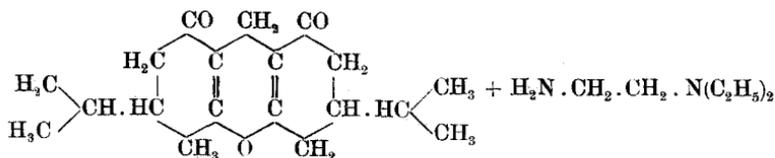


Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid wurde diese Methylenverbindung (V) in das 3,6-Di-isopropyl-1,8-dioxo-oktahydroxanthen (VI) übergeführt. Beim Erhitzen von Alkylden-bis-dihydroresorcinen oder von Oktahydroxanthendionen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° erhielt Vorländer¹⁾ Dekahydro-acridindione. Verbindung VI lieferte unter diesen Bedingungen nur wenige gelbe, hochschmelzende Krystalle, die nicht weiter untersucht wurden. Zum Hydroacridinderivat gelangten wir dann bequem und mit guter Ausbeute auf folgende Weise. Das Oktahydroxanthendion (VI) wurde in einer Druckflasche mit einer gesättigten methylalkoholischen Ammoniaklösung übergossen und die entstehende Lösung bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Die nach 1-tägigem Stehen aus der Lösung ausgefallenen Krystalle stellten die Amin(=imin)-Verbindung VII dar, die durch Aufspaltung der O-Brücke (vgl. VI) durch Ammoniak entstanden war. Durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid ging Verbindung VII in das Dekahydro-acridin-dion (VIII) über. Die alkoholisch-wäßrige Lösung der Verbindung VII fluoresciert nicht, die des Acridins VIII stark blaugrün.

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 309, 348 (1899).

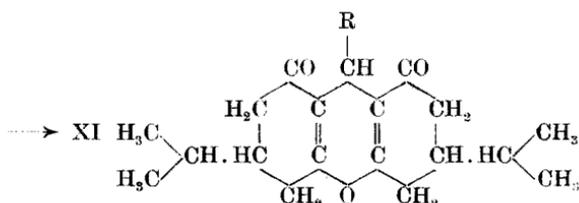
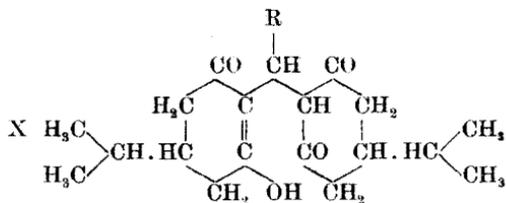


Das Hydroxanthren VI läßt sich durch kurzes Erhitzen mit asym. Diäthyläthylendiamin kondensieren:



In saurer Lösung wird dieses Amin beim Stehen allmählich hydrolysiert, und es scheidet sich Verbindung V aus.

Aus Isopropylidihydroresorcin (IV) und folgenden Aldehyden: p- und m-Nitrobenzaldehyd, Zimtaldehyd, p-Oxybenzaldehyd, Helicin und β -Cyanpropionsäurealdehyd wurden die entsprechenden Alkyliden-bis-isopropylidihydroresorcine und die Oktahydro-xanthen-Verbindungen dargestellt:



Xa und XIa: R = p-NO₂-C₆H₄

Xb und XIb: R = m-NO₂-C₆H₄-;

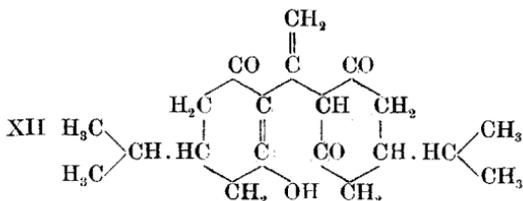
XIc: R = C₆H₅CH : CH-;

Xd und XIId: R = p-HO-C₆H₄-;

XIe: R = o-C₆H₇O(OCOCH₃)₄·O-C₆H₄-;

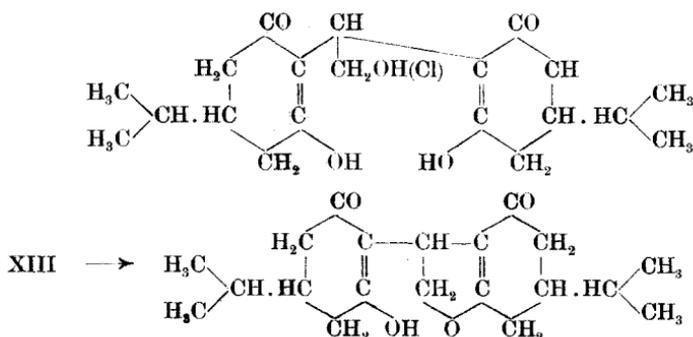
XIf: R = NC·CH₂·CH₂-.

Bei der Kondensation des Dihydroresorcins¹⁾ mit Diäthyl-amino-acetaldehyd-hydrochlorid, ClH·(C₂H₅)₂N·CH₂·CHO, zum Alkyliden-bis-dihydroresorcin wurde ein stickstoffreies Produkt erhalten; unter Abspaltung von salzsaurem Diäthylamin bildete sich folgende Verbindung mit ungesättigter Seitenkette:



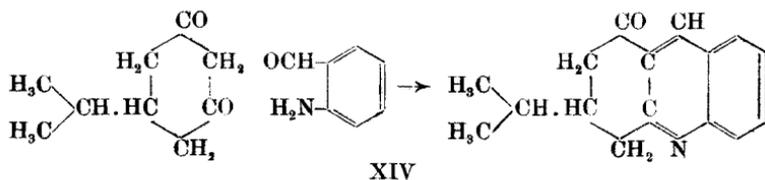
¹⁾ Vgl. Vorländer, Z. anal. Chem. 77, 241 (1929).

Die Kondensation des Dihydroresorcins mit Glykolaldehyd oder Chloracetaldehyd führte unter Abspaltung von 2 Mol Wasser bzw. 1 Mol Wasser + 1 Mol Chlorwasserstoff zu einem Hydro-cumaran-Derivat:



Das Kondensationsprodukt besitzt noch eine Enolgruppe, so daß es in Natronlauge löslich ist; auch die heftige Reaktion mit Diazomethan beweist das Vorhandensein dieser sauren Gruppe.

Hydroresorcin und *o*-Aminobenzaldehyd reagieren miteinander unter Austritt von 2 Mol Wasser, und es entsteht ein Acridin-Derivat¹⁾:



Beschreibung der Versuche

Methylen-bis-isopropyl-dihydroresorcin (V)

Zu einer Lösung von 5 g Isopropyl-dihydroresorcin in wenig Methylalkohol gibt man tropfenweise Wasser bis zur bleibenden Trübung, erwärmt auf dem Wasserbad und setzt 6 ccm Formaldehydlösung (35 %-ig) hinzu. Nach einigen Minuten fällt das Kondensationsprodukt zuerst milchig, dann krystallin aus. Ausbeute: 90 % d. Th.

¹⁾ Vgl. Iyer u. Chakravarti, Journ. Indian Inst. Science Serie A 14, 157 (1932).

Das Methylene-bis-isopropyl-dihydroresorcin kristallisiert aus verd. Methylalkohol in feinen Nadeln, die bei 183 bis 184° schmelzen. Sie sind leicht löslich in Essigester, etwas löslich in Benzol; von Sodalösung werden sie aufgenommen.

0,1776 g Subst.: 0,4630 g CO₂, 0,1422 g H₂O.

C₁₉H₂₈O₄ (320) Ber. C 71,20 H 8,81 Gef. C 71,19 H 8,96

3,6-Di-isopropyl-1,8-dioxo-oktahydroxanthen (VI)

4,5 g des Methylene-bis-isopropyl-dihydroresorcins werden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stunden am Rückflußkühler zum schwachen Sieden erhitzt. Die mit etwas Methylalkohol versetzte Lösung läßt man dann langsam in eine Sodalösung eintropfen; das Xanthendion scheidet sich dabei als krümelige, schwach braune Masse aus. Man fällt aus Methylalkohol oder Aceton mit Wasser um.

Das Di-isopropyl-dioxo-oktahydroxanthen kristallisiert aus Methylalkohol in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln und schmilzt bei 138—140°.

0,1930 g Subst.: 0,5337 g CO₂, 0,1515 g H₂O.

C₁₉H₂₆O₈ (302) Ber. C 75,44 H 8,67 Gef. C 75,42 H 8,78

2,2'-Dioxo-4,4'-di-isopropyl-6-oxy-6'-amino-dicyclohexyl-methan. Amin-(imin)-Verbindung (VII)

4 g Dioxo-oktahydroxanthen (VI) wurden in einer Selterflasche mit 25 ccm einer gesättigten Lösung von Ammoniak in Methylalkohol übergossen. Nach eintägigem Stehen hatten sich aus der braungefärbten Lösung Krystalle (1,5 g) abgeschieden. Aus der Mutterlauge wurden mit Wasser noch 1,6 g Rohprodukt ausgefällt. Aus Methylalkohol kristallisiert die Imino(enamin)-Verbindung in Nadeln, die zu dichten Büscheln vereinigt sind. Sie schmelzen bei 173—175°.

0,1370, 0,1982 g Subst.: 0,3582, 0,5176 g CO₂, 0,1130, 0,1644 g H₂O.

C₁₉H₂₉O₃N (319) Ber. C 71,42 H 9,12
Gef. „ 71,31, 71,22 „ 9,23, 9,28

3,6-Di-isopropyl-1,8-dioxo-dekahydroacridin (VIII)

3 g Iminoverbindung (VII) wurden mit 15 ccm Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler zum schwachen Sieden erhitzt.

Nachdem Lösung eingetreten, schied sich sehr bald schlagartig das Hydroacridin in schönen gelben Krystallen ab (1,6 g). Die Verbindung ist in Aceton und Alkohol löslich, etwas in siedendem Wasser und in starker Salzsäure. Während die wäßrig-alkoholische Lösung der Iminverbindung (VII) nicht fluoresciert, zeigt das Hydroacridin eine stark blaugrüne Fluorescenz. Aus Essigsäureanhydrid krystallisieren kurze Prismen, die nach vorheriger Sinterung von 287—290° schmelzen.

0,1614, 0,1694 g Subst.: 0,4484, 0,4686 g CO₂, 0,1364, 0,1370 g H₂O.
 C₁₉H₂₇O₂N (301) Ber. C 75,69 H 9,04
 Gef. „ 75,77, 75,44 „ 9,46, 9,05

Versuche, das Dekahydroacridin mittels salpetriger Säure oder durch Silberoxyd zum Oktahydroacridinderivat zu oxydieren, führten nicht zu Verbindungen von eindeutiger Zusammensetzung. Bei der Oxydation von Verbindung VII oder VIII mit ammoniakalischer Silberoxydlösung in alkoholisch-wäßriger Lösung entsteht zwar ein Silberspiegel; es ist aber nicht das Oktahydroacridinderivat entstanden. Die beim Verdünnen mit Wasser gefällte gelbe Substanz zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt. Die alkoholische Lösung des Produktes fluoresciert grün.

3,6-Di-isopropyl-1,8-dioxo-10-[β-diäthylaminoäthyl]-dekahydro-acridin (IX)

Eine Lösung von 3 g 3,6-Di-isopropyl-1,8-dioxo-oktahydroxanthen (VI) und 2 g asym. Diäthyläthylendiamin in 20 ccm Methylalkohol wird nach Zugabe von etwas entwässertem Natriumsulfat $\frac{1}{4}$ Stunde zum Sieden erhitzt. Man fügt dann soviel Wasser hinzu, bis sich das Natriumsulfat gelöst hat. Auf Zusatz von Natronlauge fällt die Aminoverbindung aus. Ausbeute: 4,5 g.

Die Verbindung krystallisiert man aus Essigester um; sie schmilzt unscharf von 176° ab. Sie ist leicht löslich in Salzsäure und Essigsäure; ihre kolloidale Lösung in viel Wasser opalesciert und schäumt. Beim Stehen in saurer Lösung tritt Hydrolyse ein, und es fällt aus der erst klaren Lösung allmählich die Verbindung V aus.

14.0 mg Subst.: 1,4 ccm 1,047 n/10-HCl.

C₂₅H₄₀O₂N₂ (400) Ber. N 7,0 Gef. N 7,05

p-Nitrobenzal-bis-[isopropyl-dihydroresorcin] (Xa)

6 g Isopropyldihydroresorcin und 3,2 g p-Nitrobenzaldehyd werden mit 40 ccm Methanol bis zur vollständigen Lösung schwach erwärmt. Im Laufe von einigen Tagen scheiden sich Krystalle ab, die aus ziemlich viel Alkohol in derben Kryställchen erhalten werden. Schmp. 182—183°.

69,6, 60,4, 80,8 mg Subst.: 3,2, 2,8, 3,8 ccm n/20-H₂SO₄

C₂₅H₃₁O₆N (441) Ber. N 3,18 Gef. N 3,23, 3,25, 3,30

9-p-Nitrophenyl-3,6-di-isopropyl-1,8-dioxo-oktahydroxanthen (XIa)

Man erhitzt 5 g Benzalverbindung mit 15 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stunden am Rückfluß und gießt hierauf die Lösung in Sodalösung (4,5 g Ausbeute). Aus Alkohol Prismen vom Schmp. 184—186°.

0,1094 g Subst.: 0,2852 g CO₂, 0,0686 g H₂O.

C₂₅C₂₉O₅N (423) Ber. C 70,88 H 6,91 Gef. C 71,1 H 7,0

m-Nitrobenzal-bis-[isopropyl-dihydroresorcin] (Xb)

Weißer Krystalle vom Schmp. 153—154°.

0,1594 g Subst.: 0,3981 g CO₂, 0,0992 g H₂O. — 0,1236 g Subst.: 3,7 ccm N₂ (17°, 752 mm).

C₂₅H₃₁O₆N (441) Ber. C 67,95 H 7,02 N 3,18

Gef. „ 68,11 „ 6,96 „ 3,37

9-m-Nitrophenyl-3,6-di-isopropyl-1,8-dioxo-oktahydroxanthen (XIb)

Aus der Benzalverbindung durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. Aus Methanol krystallisiert, Schmp. 148—150°.

35,5 mg Subst.: 1,6 ccm 1,047-n/20-HCl.

C₃₅H₂₉O₅N (423) Ber. N 3,3 Gef. N 3,1

Cinnamyliden-bis-[di-isopropyl-dihydroresorcin] (XIc)

Eine Lösung von 3 g Isopropyldihydroresorcin und 1,2 g Zimtaldehyd in Methanol wurde einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Aus der beim Abkühlen abgeschiedenen

hellbraunen halbfesten Masse ließen sich durch Behandlung mit Äther weiße Krystalle isolieren (2,9 g). Schmp. 163—164°.

0,1218 g Subst.: 0,3435 g CO₂, 0,0868 g H₂O.

C₂₇H₃₄O₄ (422) Ber. C 76,78 H 8,06 Gef. C 76,91 H 7,98

p-Oxybenzal-bis-[isopropyl-dihydroresorcin] (Xd)

Zu einer Lösung von 3 g Isopropylhydroresorcin und 1,4 g p-Oxybenzaldehyd in 10 ccm Alkohol fügt man 15 ccm Wasser hinzu. Nach einiger Zeit macht sich eine Trübung bemerkbar, und allmählich scheidet sich ein Öl aus, das beim Stehen krystallin erstarrt. 3,5 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol lag der Schmp. bei 123—125°.

0,0371 g Subst.: 0,0986 g CO₂, 0,0249 g H₂O.

C₂₅H₃₂O₅ (412) Ber. C 72,8 H 7,7 Gef. C 72,5 H 7,5

9-p-Oxyphenyl-3,6-di-isopropyl-1,8-dioxo-oktahydroxanthen (XI_d)

10 g p-Oxybenzal-bis-isopropyl-dihydroresorcin (Xd) erhitzt man mit 25 ccm Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad, gießt in Sodalösung und filtriert das ausgeschiedene Acetylprodukt des 9-p-Oxyphenyl-3,6-di-isopropyl-1,8-dioxo-oktahydroxanthens ab. Schmp. der Acetylverbindung 192°.

C₂₇H₃₂O₅ (436) Ber. C 74,3 H 7,34 Gef. C 74,7 H 7,5

Zur Verseifung der Acetylgruppe werden 12 g Rohacetat in 80 ccm Alkohol nach Zusatz von 2 ccm starker Salzsäure 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Verbindung XI_d schmilzt, aus abs. Alkohol krystallisiert, bei 189—190°.

9-[Tetracetyl-β-glucosido]-o-oxyphenyl-3,6-di-isopropyl-1,8-dioxo-oktahydroxanthen (XI_e)

5 g Helicin — [dargestellt nach Vorschriften von Piria¹⁾ und Schiff²⁾] durch Oxydation von Salicin mit Salpetersäure; Schmp. 175—178°] — wurden mit 6,1-Isopropylidihydroresorcin in 20 ccm Alkohol 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Da das Kondensationsprodukt nicht zum Krystallisieren zu

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 56, 64 (1845).

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 154, 19 (1870).

bringen war, wurde es ohne weitere Reinigung mit Essigsäureanhydrid in der Hitze behandelt. Beim Eintropfen in eine Sodalösung fiel ein amorpher Niederschlag aus. Die Ausbeute betrug 13 g.

Die Tetracetyl-glucosido-o-oxyphenyl-xanthen-Verbindung (XIe) ist leicht löslich in Alkohol, Essigester und Aceton, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser. Schmp. 105—106°. Zur Analyse wurde sie mehrmals aus Methylalkohol mit Wasser umgefällt.

0,1607 g Subst.: 0,3822 CO₂, 0,1020 g H₂O.
C₃₉H₄₈O₁₃ (724) Ber. C 64,61 H 6,68 Gef. C 64,86 H 7,1

9- $[\beta$ -Cyanäthyl]-3,6-di-isopropyl-1,8-dioxo-xanthen (XI f)

Eine Mischung von 4,4 g Isopropylhydroresorcin, 2 g β -Cyanpropionacetal [NC.CH₂.CH₂.CH(OC₂H₅)₂¹⁾] vom Sdp. 118 bis 120°/26 mm, 5 ccm Alkohol und 1 ccm Eisessig wird 3 Stunden am Rückfluß auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich das Kondensationsprodukt zunächst milchig ab, wird aber nach kurzer Zeit fest. 3,7 g. Aus Aceton mit Wasser umgefällt, schmolz es unscharf von 133—137°. Um den Ringschluß zum Xanthen-Derivat zu bewirken, wurden 2,5 g dieses Kondensationsprodukts mit 5 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stunden am Rückfluß erhitzt. Man verdünnt mit Aceton und etwas Wasser und gießt in eine Sodalösung, wobei eine krümelige Masse ausfällt (2,2 g).

Aus verd. Alkohol krystallisiert die Xanthen-Verbindung in schönen Nadeln vom Schmp. 153—155°.

0,1510 g Subst.: 0,4118 g CO₂, 0,1142 g H₂O.
C₂₂H₂₉O₅N (355) Ber. C 74,32 H 8,23 Gef. C 74,38 H 8,46

Vinyliden-bis-di-isopropylhydroresorcin (XII)

Eine Lösung von 3 g salzsaurem Diäthylamino-acetaldehydi-äthylacetat [(C₂H₅)₂N.CH₂.CH(OCH₂)₂.HCl] und 4,6 g Isopropylresorcin in 20 ccm Methylalkohol erwärmte man einige Stunden auf dem Wasserbad. Nach dem Abdestillieren des

¹⁾ Wohl, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 1923 (1901); **39**, 1952 (1906).

Lösungsmittels blieb eine braune harzige Masse zurück, die allmählich fest wurde. Aus verd. Aceton krystallisierten schöne Nadeln, die bei 110° schmolzen.

Das Vinyliden-bis-di-isopropylidihydroresorcin löst sich in Natronlauge.

0,2302, 0,1763 g Subst.: 0,6120, 0,4693 g CO_2 , 0,1786, 0,1356 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (332)	Ber. C 72,24	H 8,5
	Gef. „ 72,50, 72,60	„ 8,68, 8,61

Glykolal-bis-(di-isopropyl-dihydroresorcin)-anhydrid
= Hydrocumarin-Verbindung (XIII)

Zu 5 g Isopropylidihydroresorcin in wenig Methylalkohol gibt man 1 g Glykolaldehyd¹⁾ in 10 ccm Wasser. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Stehen allmählich ein Öl aus, das in Äther aufgenommen wird. Den Rückstand nach dem Abdunsten des Äthers löst man in wenig Alkohol, fügt Wasser bis zur Trübung hinzu und erwärmt auf dem Wasserbad. Es fallen gelbliche Krystalle aus, die sich gut aus Methylalkohol umkrystallisieren lassen. Die farblosen kleinen Blättchen schmelzen bei $208\text{--}210^{\circ}$. Die Verbindung ist in Natronlauge löslich und fällt auf Zusatz von Säure wieder aus. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid veränderte sie nicht.

Die Kondensation des Isopropylidihydroresorcins mit Chloracetaldehyd lieferte die gleiche Verbindung. Zur Spaltung des Acetals wurden dem Reaktionsgemisch von 3 g Isopropylidihydroresorcin und 2 g Chloracetal 10 ccm Eisessig zugesetzt. Schmp. $206\text{--}209^{\circ}$. Der Mischschmelzpunkt der beiden Kondensationsprodukte lag bei $207\text{--}209^{\circ}$.

0,1650 g Subst.: 0,4381 g CO_2 , 0,1290 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (332)	Ber. C 72,3	H 8,45	Gef. C 72,4	H 8,75
--	-------------	--------	-------------	--------

1-Oxo-3-isopropyl-1,2,3,4-tetrahydro-acridin (XIV)

Eine Lösung von 1 g o-Aminobenzaldehyd und 2,7 g Isopropylidihydroresorcin in 20 ccm Methylalkohol erwärmt man nach Zusatz von 2 g Ätzkali in 5 ccm Wasser einige Stunden

¹⁾ Hermann O. L. Fischer u. Taube, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1707 (1927); Hermann O. L. Fischer u. Feldmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 865 (1929).

auf dem Wasserbad. Die rotbraune Lösung gibt, auf Eis gegossen, eine milchige Emulsion. Man säuert mit Salzsäure an, filtriert und macht wieder alkalisch. Erst nach längerem Stehen läßt sich das ausgeschiedene gelbe, amorphe Produkt filtrieren. Aus verd. Alkohol erhält man büschelförmige Nadeln oder Blättchen, die jedoch keinen scharfen Schmelzpunkt zeigen. Es wurde daher das Pikrat, das bei 193—194° schmolz, hergestellt und analysiert.

0,1770 g Subst.: 0,3672 g CO₂, 0,0700 g H₂O.

C₁₆H₁₇ON · C₆H₅(NO₂)₃ · OH (468)

Ber. C 56,40 H 4,36 Gef. C 56,58 H 4,43