

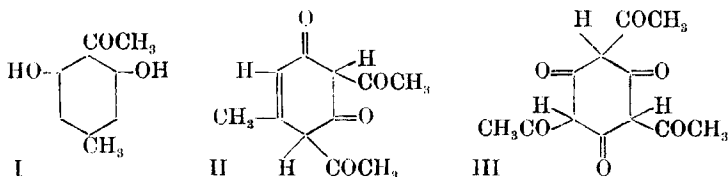
Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest

Über die Wanderung der Acylgruppe beim Orcin

Von F. Mauthner

(Eingegangen am 9. Dezember 1941)

Die Untersuchung der Wanderung der Acylgruppe¹⁾ bei den Phenolen brachte präparativ eine wichtige Methode, da dadurch viele Oxyketone leicht zugänglich wurden, andererseits viele neue Oxyketone nur auf diesem Wege dargestellt werden konnten. Vor einiger Zeit veröffentlichte ich in diesem Journal eine systematische Untersuchung der Wanderung der Acylgruppe²⁾ bei den 2-, 3- und 4-wertigen Phenolen. Ich wollte jetzt für synthetische Zwecke das auf anderem Wege sehr schwer zugängliche p-Orcacetophenon von Rasinski (I) aus dem Diacetylorcin nach der Acylwanderungsmethode darstellen.



Hierbei zeigte sich, daß Diacetylorcin durch Einwirkung von Aluminiumchlorid in nitrobenzolischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nur in kleiner Menge in das p-Orcacetophenon (I) umgelagert wird. Bei der erneuten Untersuchung dieser Ver-

¹⁾ Fries u. Finck, Ber. 41, 427 (1908); Rosenmund u. Schnur, Liebigs Ann. Chem. 460, 56 (1928); Rosenmund u. Lofert, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 2601 (1928); Auwers, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 416 (1928); 61, 1495 (1928); Liebigs Ann. Chem. 464, 293 (1928).

²⁾ J. prakt. Chem. [2] 136, 205 (1933); 139, 293 (1934); 147, 289 (1937).

bindung fand ich einen interessanten Ausnahmefall von der V. Meyerschen Regel, indem dieses zwei o-ständige Substituenten enthaltende Keton glatt ein p-Nitrophenylhydrazon liefert. Vor einigen Jahren fand ich als Ausnahmefälle von dieser Regel die leichte Esterifizierbarkeit der Dimethyl- γ -resorcyssäure¹⁾ und die Hydrazonbildung des Tetramethoxybenzaldehyds²⁾. Als Hauptreaktionsprodukt bei der Umlagerung des Diacetylorcins entstand das Diketodiacetylmethyl-tetrahydrobenzol (II). Die Umlagerung erfolgt hiernach ganz analog, wie ich beim Triacetylphloroglucin fand³⁾, wo die Bildung des Triaceto-triketo-hexamethylens (III) erfolgt. Die Umlagerung des Diacetylorcins in obiges Tetrahydrobenzolderivat ist ein experimenteller Beweis der Tautomerie des Orcins.

Versuchsteil

Zur Darstellung des Diacetylorcins wurden 20 g Orcin mit 40 ccm Acetylchlorid übergossen und am Rückflußkühler am Wasserbade 1 Stunde lang erwärmt. Dann wurde das Produkt im Vakuum destilliert, wobei das Produkt bei 12 mm und 159—160° als farbloses Öl überging. 21 g Diacetylorcin wurden in 100 g getrocknetem Nitrobenzol gelöst und unter Eiskühlung im Laufe $\frac{1}{2}$ Stunde mit 12 g gepulvertem Aluminiumchlorid nach und nach versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Quecksilberverschluß 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Dann wurde der Kolbeninhalt auf Eis gegossen, mit Salzsäure angesäuert und $\frac{1}{2}$ Stunde lang am Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde etwa 8 Stunden lang mit Wasserdampf destilliert, wobei zunächst das Nitrobenzol überging, dann das Tetrahydrobenzolderivat. Das letztere Produkt wurde zur weiteren Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert. Das Diketodiacetylmethyltetrahydrobenzol krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 93—94° schmelzen.

4,648 mg Subst.: 10,415 mg CO₂, 2,612 mg H₂O.

C₁₀H₁₂O₄ Ber. C 61,22 H 6,12 Gef. C 61,10 H 6,24

¹⁾ J. prakt. Chem. [2] 121, 259 (1921).

²⁾ J. prakt. Chem. [2] 147, 287 (1937).

³⁾ J. prakt. Chem. [2] 139, 293 (1934).

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung der Verbindung wird von Eisenchlorid blutrot gefärbt. Die Verbindung liefert ein Mono-p-nitrophenylhydrazon. 1 g der Verbindung wurde in 20 ccm 50 %igen warmer Essigsäure gelöst und mit einer essigsauren (20 ccm 50 %ige) Lösung von 1 g p-Nitrophenylhydrazin versetzt und gelinde erwärmt. Das Hydrazon fällt bald aus und wird zur weiteren Reinigung aus Benzol umkrystallisiert. Die Verbindung krystallisiert in gelben Blättchen, die bei 225—226° schmelzen.

5,900 mg Subst.: 0,665 ccm N (16°, 716 mm).

$C_{12}H_{17}N_3O_5$ Ber. N 12,24 Gef. N 12,37

Das im Destillationskolben beim Erkalten ausgeschiedene Produkt wurde abfiltriert und 2-mal aus Benzol unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Schmp. 147—148°¹⁾. Ausbeute 0,3 g.

Das p-Nitrophenylhydrazon gewinnt man folgendermaßen: 0,2 g Keton wurden in 10 ccm 10 %iger Essigsäure gelöst, mit einer warmen essigsauren Lösung von 0,2 g p-Nitrophenylhydrazin (10 ccm 50 %ig) versetzt und gelinde erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrazon aus und wird zur weiteren Reinigung aus 50 %iger Essigsäure umkrystallisiert. Die Verbindung bildet gelbe Nadeln, die unter Zersetzung bei 257 bis 258° schmelzen.

0,1933 g Subst.: 26,0 ccm N (18°, 761 mm).

$C_{15}H_{15}N_3O_4$ Ber. N 15,63 Gef. N 15,78

Der vom obigen Keton abfiltrierte Inhalt des Destillationskolbens wird mit Äther extrahiert und der Auszug mit Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde abdestilliert und der ölige Rückstand im Vakuum bei 12 mm und 163—164° destilliert, wobei ein farbloses Öl überging, welches bald erstarrte. Es wurde 2-mal aus Benzol umkrystallisiert und schmolz bei 55 bis 56°. Ausbeute 1,1 g. Farblose Nadeln, die mit p-Nitrophenylhydrazin nicht reagierten und die folgende Zusammensetzung zeigten:

4,610 mg Subst.: 10,845 mg CO_2 , 1,880 mg H_2O .

C = 64,15 % H = 6,98 %.

¹⁾ Rasinki, M. Nenekis Opera omnia Bd. I, 678.