

Über die Dihydroxycymole. III<sup>1)</sup>2)

## **Cymbrenzcatechin (2,3-Dihydroxycymol) durch Dehydrierung von Diosphenol**

VON WILHELM TREIBS und HERBERT ALBRECHT<sup>3)</sup>

### **Inhaltsübersicht**

Cymbrenzcatechin läßt sich bequem durch Dehydrierung in flüssiger Phase und in Dampfphase aus Diosphenol darstellen. Einige Substitutionsreaktionen werden beschrieben.

W. TREIBS hatte einige  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Terpenketone aus ätherischen Ölen durch Einwirkung molekularen Sauerstoffs oder Wasserstoffperoxyds in alkalisch-alkoholischer Lösung über die Ketoxyde in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Diketone übergeführt, in erster Linie Carvon  $C_{10}H_{14}O$  in Hydroxycarvon  $C_{10}H_{14}O_2$ , Piperiton  $C_{10}H_{16}O$  in Diosphenol  $C_{10}H_{16}O_2$  und Hydroxy-dihydropiperitolensäure. Analog der Umlagerung von Carvon in Carvacrol isomerisierte W. TREIBS Hydroxycarvon zu Cymorcin (2,6-Dihydroxycymol). Er wies auf die Möglichkeit hin, daß analoge Abwandlungen im Stoffwechsel von Pflanzen eine Rolle spielen könnten.

Diese Vermutung gewinnt durch neuere Untersuchungen an Wahrscheinlichkeit. R. H. REITSEMA und V. J. VARNIS<sup>4)</sup> isolierten Piperitonoxyd aus *Mentha sylvestris*. Piperitenonoxyd<sup>5)</sup> kommt in Lippiaarten vor, und ebenso das isomere Diketon Lippiaphenol oder Diosphenolen. Letzteres dürfte sich genauso zu 2,3-Dihydroxycymol (Cymbrenzcatechin) isomerisieren lassen wie Hydroxycarvon zu Cymorcin.

Aus diesen Erwägungen nahmen wir unsere früheren Untersuchungen über die Autoxydation von  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Terpenketonen

1) Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 2184 (1931).

2) W. TREIBS, J. prakt. Chem. **138**, 284 (1933).

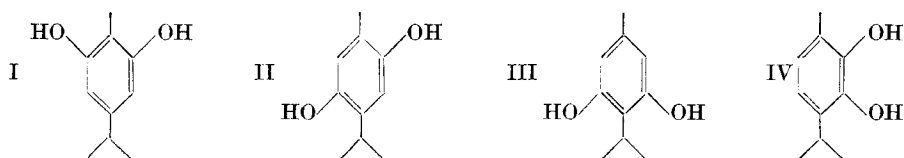
3) Diplomarbeit, Universität Leipzig 1957.

4) R. H. REITSEMA u. V. J. VARNIS, J. Amer. chem. Soc. **78**, 3792 (1956).

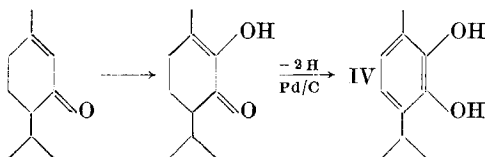
5) R. H. REITSEMA, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5022 (1956); G. A. FESTER, J. A. RETAMAR u. J. A. RICCIARDI, Rev. de la Facultad de Ing. Quim **XXV**, 37 (1956); G. A. FESTER u. Mitarb., Acad. Nacional de Ciencias Cordoba (Argentina) **39**, 4a, 375 (1956).

und die Isomerisierung und Dehydrierung der entstehenden Autoxydationsprodukte wieder auf und untersuchten zunächst die katalytische Dehydrierung des Diosphenols zu 2,3-Dihydroxycymol (Cymbrenzcatechin).

Von den 4 Dihydroxycymolen sind 3 bekannt. Das 2,6-Isomere (Cymorein) I wurde, wie bereits erwähnt, von W. TREIBS quantitativ durch Isomerisierung aus Hydroxycarvon gewonnen. Das 2,5-Isomere (Thymohydrochinon) II wurde aus Thymol über Thymochinon dargestellt. Die Synthese des noch unbekanntes 3,5-Isomeren III ist von uns in Angriff genommen. Das 2,3-Dihydroxycymol (Cymbrenzcatechin) IV wurde von G. CUSMANO<sup>6)</sup> und C. STRANEO<sup>7)</sup> in unbefriedigenden Ausbeuten aus Diosphenol bzw. seinem Methyläther durch Bromdehydrierung dargestellt.



Da Diosphenol aus Piperiton über das Ketoxyd nach W. TREIBS<sup>8)</sup> leicht zugänglich ist, versuchten wir seine katalytische Dehydrierung zu IV:



Die Dehydrierung gelang an einem Palladium-Tierkohle-Katalysator sowohl in flüssiger Phase unter Stickstoff wie in Dampfphase im Stickstoff- oder Wasserstoffstrom mit gutem Erfolg. Die zweite Ausführungsart gab die besseren Ausbeuten, die sehr von der Durchsatzgeschwindigkeit abhängen. Die Dehydrierungsapparatur ist im Versuchsteil beschrieben. Der Katalysator ist mehrere Tage ohne Wertminderung wirksam.

Cymbrenzcatechin erzeugt auf der Haut im Gegensatz zu den Isomeren stark juckende Blasen. Es ist in braunen Flaschen haltbar,

<sup>6)</sup> G. CUSMANO, Gazz. chim. Ital. **55**, 146 (1925); Atti della Reale Acad. Ital. (5) **28** II, 33.

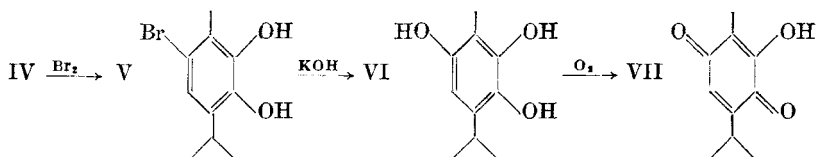
<sup>7)</sup> C. STRANEO, Gazz. chim. Ital. **70**, 27 (1940).

<sup>8)</sup> W. TREIBS, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 614 (1933).

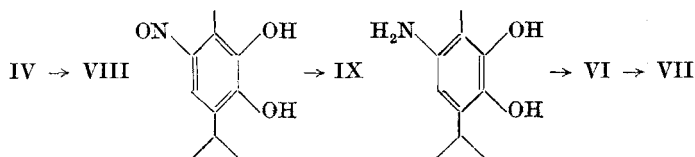
verfärbt sich aber durch Autoxydation schnell, wenn Spuren von  $\text{NH}_3$  in der Luft vorhanden sind, besonders in Lösungen, zunächst blau, dann violett und schließlich tiefrot (siehe unten).

Für Substitutionsreaktionen ist das H-Atom am Kohlenstoffatom 6 besonders reaktionsfähig, dasjenige am C 5 inaktiver infolge sterischer Hinderung durch die benachbarte Isopropylgruppe. Einführung von 2 Substituenten in 5 und 6 gelang nicht.

Bromierung von IV führt leicht zum 6-Brom-cymbobrenzcatechin V, das durch Lauge in das 3-(besser 6-)Hydroxythymohydrochinon VI übergeführt wird, und seinerseits an der Luft sofort zum 3-(besser 6-)Hydroxythymochinon VII oxydiert wird. Als Zwischenprodukt tritt das tiefblaue Chinhydron aus VI und VII auf.



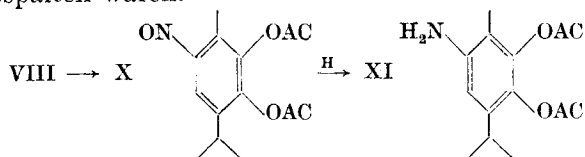
Nitrosierung läßt sich am besten nach der Methode von KLAGES durchführen, während andere gebräuchliche Verfahren, z. B. mit Natriumnitrit und Säure in wäßriger Lösung, oder mit Alkylnitrit in Alkohol, nur Oxydationsprodukte ergaben. 6-Nitroso-cymbobrenzcatechin VIII wurde durch Reduktion in das sehr unbeständige Amin IX übergeführt, aus dem durch Diazotieren und Verkothen das 3-Hydroxy-thymohydrochinon VI und durch folgende Autoxydation das charakteristische 3-Hydroxythymochinon VII entstand:



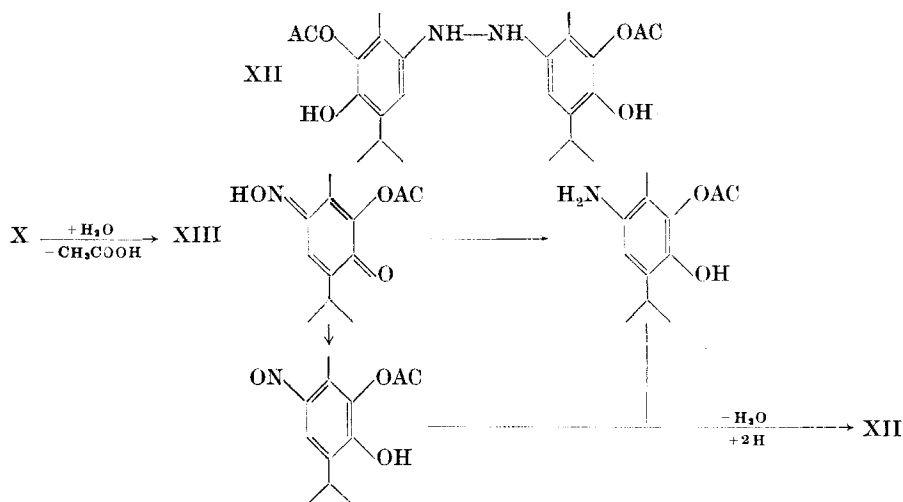
Versuche, die Nitrosogruppe von VIII mit Basen zu Azokörpern oder mit  $\beta$ -Diketonen zu kondensieren, mißlangen bisher. Ebenso wenig hatten Nitrierversuche am Cymbobrenzcatechin IV Erfolg.

Das unbeständige Amin IX konnte aus VIII nicht rein dargestellt werden, wohl aber sein beständigeres Diacylderivat XI aus dem Diacetylderivat des Nitrosocymbobrenzcatechins X durch katalytische Reduktion.

Als Nebenprodukt entstand ein gelber schwerlöslicher Hydrazokörper der wahrscheinlichen Formel XII, bei dem 2 Acetylreste durch Verseifung abgespalten waren.

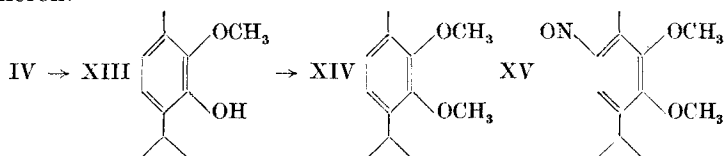


Die Entstehung von XII dürfte nach folgender Reaktionsgleichung über das Monooxim des Hydroxychinonacetates XIII erfolgt sein:



Cymbrenzcatechin IV, ebenso Cymorcin I und Orcin kuppeln mit diazotierten Aminen (Anilin und p-Nitranilin) zu erdbeer- bis kirschroten Azofarbstoffen. Beim Cymbrenzcatechin erfolgt die Kupplung am C-Atom 3. Reduktive Spaltung des Azofarbstoffes, Diazotierung und Verkokken des Diazoniumsalzes führt zum 6-Hydroxythymochinon VII.

Während der Monomethyläther XIII des Cymbrenzcatechins durch Dampfphasendehydrierung von Methyldiosphenol nur in geringer Menge, in der Hauptsache aber Thymol entstand, konnte er leicht aus Cymbrenzcatechin und Diazomethan, auch bei Überschuß des letzteren und erhöhter Temperatur, erhalten werden. Die zweite Phenolgruppe ließ sich durch Dimethylsulfat und Lauge zum Dimethyläther XIV methylieren.



Während die Methylierung des Nitroso-cymbrenzcatechins VIII nicht mit Diazomethan gelang, wurde mit Dimethylsulfat und Lauge der kristallisierte Dimethyläther XV erhalten.

Diester des Cymbrenzcatechins entstanden durch Verestern mit Anhydriden oder Säurechloriden.

Die UV-Spektren der 3 bisher bekannten Dihydroxycymole (Tabelle 1) stehen in vollständiger Übereinstimmung mit denen der 3 Dihydroxybenzole. Das Absorptionsmaximum des Cymbrenzcatechins IV ist wenig gegenüber dem des Cymorcins I, das des Thymohydrochinons dagegen stark bathochrom verschoben. Die Extinktion wächst in der gleichen Reihenfolge. Das Diosphenol weist infolge der Keto-Enol-anordnung viel intensivere Extinktion auf wie das Cymbrenzcatechin.

Tabelle 1

	$\lambda$ (Å)	$\log \epsilon$
I Cymorein . . . . .	2700	2,76
II Thymohydrochinon . . .	2910	3,52
III Cymbrenzcatechin . .	2735	3,04
Diosphenol . . . . .	2680	4,00
Orcin . . . . .	2740	3,16
VIII 3-Hydroxy-Thymochinon	2660	4,2
3,6 Dihydroxy-Thymochinon	2910	4,36 3460 2,62

In Charakter und Intensität entspricht der Kurvenverlauf des Hydroxythymochinons weitgehend dem des p-Chinons, jedoch ist das Hauptmaximum stark bathochrom verschoben. Beim Dihydroxy-thymochinon ist das Hauptmaximum um  $250 \text{ m}\mu$  gegenüber VII nach Rot verschoben und mit dem des Thymohydrochinons (2910 Å), jedoch bei stark erhöhter Intensität, identisch.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

## Beschreibung der Versuche

### I. Katalytische Dehydrierung von Diosphenol zu Cymbrenzcatechin IV

a) Dehydrierungsapparatur: Die Dampfphasendehydrierung des Diosphenols wurde in einer Apparatur vorgenommen, die aus einer Zutropf-, einer Auffangvorrichtung und dem Reaktionsrohr bestand. Als Reaktionsrohr diente ein UV-Rohr aus schwer-schmelzbarem Glas (lichte Weite 1,2 cm, Gesamtlänge 40 cm), das mit zwei seitlichen Ansätzen versehen und zu 12 cm mit Katalysator gefüllt war. Auf dem einen Schenkel des U-Rohres wurde ein Zutropfgerät aufgesetzt, der andere Schenkel wurde mit einem langschaffigen Thermometer geschlossen. Der eine Ansatz unterhalb des Zutropfgefäßes war über ein Stickstoff-Vorheizgefäß und 2 Waschflaschen (Kalilauge und Natron-

kalk) mit der Stickstoff-Vorratsflasche verbunden, der andere, im Winkel von  $45^\circ$  abgobogene, führte zu 2 hintereinandergeschalteten Auffanggefäßen. Stickstoff-Heizrohr, Zutropfgefäß und Reaktionsrohr wurden elektrisch beheizt. Das Zutropfgefäß war über einem kleinen Rückflußkühler mit der Stickstoffflasche verbunden.

b) Katalysator<sup>9)</sup>: Verwendet wurden 10- und 20proz. Palladium—Kohle-Katalysatoren, die auf die übliche Art durch Reduktion mit Formalin hergestellt waren.

c) Diosphenol wurde nach W. TREIBS<sup>8)</sup> aus Piperiton über Piperitonoxyd dargestellt, wobei zur Vermeidung der Bildung von Diosphenoläther bei der Umsetzung von  $H_2O_2$  mit Piperiton in Gegenwart von Ätzkali statt Methanol Aceton als Lösungsmittel diente.

d) Dehydrierung: 10 g reines Diosphenol wurden im Zutropfgefäß geschmolzen. Die Luft in der gesamten Apparatur durch reinen Stickstoff verdrängt. Nach Einstellung der Temperatur auf  $330-335^\circ$  wurde 1 Stunde lang ein langsamer Stickstoffstrom durchgeleitet und dann das geschmolzene Diosphenol mit einer Geschwindigkeit von 1 Tropfen je  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Minuten ( $1\text{ cm}^3$  je Stunde) zugetropft. Nach 10—11 Stunden war der Durchsatz beendet. Das Reaktionsprodukt in den Auffanggefäßen wurde destilliert und ging bei  $132-137,5^\circ/9$  Torr (bei  $264^\circ/760$  Torr) über.

Das Destillat kristallisierte zum größten Teil (71—74% d. Th.). Die Mutterlauge wurde erneut dehydriert. (Gesamtausbeute 80—85%.)

Cymbrenzcatechin IV: Aus Petroläther farblose quaderförmige Kristalle vom Schmp.  $47-47,5^\circ$ ;  $n_D^{48}$  1,5246;  $n_D^{60}$  1,5198  $FeCl_3$ -Reaktion olivgrün.

$C_{10}H_{14}O_2$  (166,2) ber. C 72,26 H 8,48,  
gef. 72,48 H 8,48.

## II. In flüssiger Phase

20 g Diosphenol und 4 g gepulverter 20proz. Pd/C-Kat. wurden in einem 50-cm<sup>3</sup>-Zweihalskolben mit Einleitungsrohr und Rückflußkühler 10 Stunden unter Stickstoff auf  $220-230^\circ$  (bis zum beginnenden Sieden) erhitzt, wobei 1 Blase Stickstoff je Sekunde durch die Schmelze geleitet, zu Anfang entstehendes Wasser durch Einführen eines schmalen Streifens Filtrierpapier bis zur Hälfte des Kühlers entfernt wurde und das Thermometer durch den Rückflußkühler bis in die Schmelze reichte. Die rotgefärbte erkaltete Schmelze wurde in Petroläther gelöst und der Katalysator erschöpfend extrahiert. Der Lösungsmittelrückstand wurde bei 12 mm fraktioniert. Die kristallisierten Fraktionen  $132-139^\circ/11$  Torr (16 g) wurden abgesaugt. Aus Petroläther 12 g (60%) d. Th. Cymbrenzcatechin vom Schmp.  $47-47,5^\circ$ .

### Diacetat des Cymbrenzcatechins:

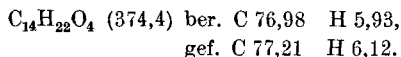
5 g Cymbrenzcatechin wurden in 10 ccm Eisessig und 6 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid mit 0,5 g wasserfreiem Natriumacetat 4 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeitung farbloses zu derben Kristallen erstarrendes Öl vom Siedepunkt  $161^\circ/12$  Torr. Aus Alkohol quaderförmige Kristalle von Schmp.  $71,5-72^\circ$  (korr.) (85% d. Th.).

$C_{14}H_{18}O_4$  (250,2) ber. C 67,18 H 7,24,  
gef. C 67,42 H 7,45.

<sup>9)</sup> R. MOZINGO, Org. Syntheses **26**, 77.

## Dibenzoat des Cymbrenzcatechins

3,3 g Cymbrenzcatechin in 10 cm<sup>3</sup> Pyridin wurden mit 5,5 g Benzoylchlorid  $\frac{1}{2}$  Stunde geschüttelt und dann 30 Minuten auf 70–80° erhitzt. Nach Aufarbeitung gelbliches, kristallisierendes Öl. Aus Alkohol farblose, quaderförmige Kristalle vom Schmp. 77–78° (72% d. Th.).



## Di-p-Nitrobenzoat des Cymbrenzcatechins

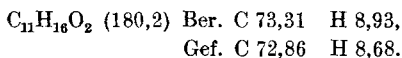
Wie Dibenzoat dargestellt. Aus Alkohol farblose quaderförmige Kristalle vom Schmp. 156–156,5° (korr.).

## Dehydrierung von Diosphenol-methyläther

Der Äther wurde nach C. STRANEO<sup>7)</sup> durch Methylierung von Diosphenol mit Dimethylsulfat dargestellt (78% d. Th.) und unter den Bedingungen der Dampfphasen-dehydrierung bei 330–335° dehydriert. Das Reaktionsprodukt bestand aus einem Gemisch von Thymol mit wenig Monomethyläther des Cymbrenzcatechins.

## Cymbrenzcatechin-monomethyläther XIII

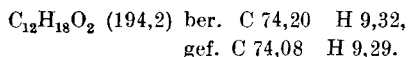
5 g Cymbrenzcatechin wurden unter Kühlung portionsweise in 100 cm<sup>3</sup> einer Lösung von Diazomethan in Cyclohexan<sup>10)</sup> eingetragen, wobei jeweils heftige Reaktion erfolgte. Nach einstündigen Erwärmen auf 50–55° wurde noch vorhandenes Diazomethan durch einige Tropfen Schwefelsäure zerstört, im Vakuum auf 10 cm<sup>3</sup> eingengt und mit verdünnter Lauge extrahiert. Bei Ansäuern der Laugeschicht schied sich der Monomethyläther ölig ab, der in Cyclohexan aufgenommen wurde. Der Lösungsmittelrückstand siedete bei 116–118°/12 Torr. (4,2 g; 78% d. Th.); etwas muffiger Geruch.  $d_4^{20}$  0,972;  $n_D^{20}$  1,5125.



Im Gegensatz zu Cymbrenzcatechin in Lauge ohne Rotfärbung (Autoxydation) löslich.

## Cymbrenzcatechin-dimethyläther XIV

3,3 g Cymbrenzcatechin wurden wie oben mit Diazomethan umgesetzt, auf 50 cm<sup>3</sup> Cyclohexanlösung eingengt und mit 15 cm<sup>3</sup> 25proz. Natronlauge unterschichtet. Unter kräftigem Schütteln wurde portionsweise insgesamt 2,5 g reines Dimethylsulfat zugesetzt und 15 Minuten stehen gelassen. Der Cyclohexanrückstand destillierte bei 104 bis 105°/12 Torr. Öl von gleichzeitig aromatischen und muffigem Geruch.  $d_4^{20}$  0,9666;  $n_D^{20}$  1,4985.



## 6-Brom-cymbrenzcatechin V

Zu 5 g Cymbrenzcatechin in 40 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub> auf 0° abgekühlt wurden 8 g Brom in 10 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub> langsam zugetropft, so daß die Temperatur 5° nicht überschritt. Nach Entfärben mit einigen Tropfen Bisulfidlösung wurden 10 cm<sup>3</sup> Eisessig hinzugefügt, CCl<sub>4</sub> und

<sup>10)</sup> L. GATTERMANN, Praxis des organ. Chemikers (36. Aufl.) 248, 251.

ein Teil des Eisessigs bei 30° im Vakuum abgesaugt und in 200 cm<sup>3</sup> Wasser gegossen. Das Kristallisat bildete aus Petroläther fast farblose Nadeln (50–55% d. Th.) vom Schmp. 50–50,5° (u. Zers.) und löste sich in Laugen mit roter Farbe unter vorübergehender Bildung blauer Kriställchen (Chinhydron) und schließlich violetter Farbe der Lösung.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br (245,0) ber. 32,65, gef. 33,50.

Wurde die Bromverbindung an der Luft kurz mit Methanol-Kalilauge erhitzt, angesäuert und nach Abdestillieren des Methanols mit Wasserdampf behandelt, so kristallisierte das übergehende orangerote Öl schnell. Aus Alkohol Kristalle vom Schmp. 167° (6-Hydroxy-thymochinon). Wurde die Laugelösung längere Zeit an der Luft erhitzt, so wurde fast reines 3,6-Dihydroxy-thymochinon vom Schmp. 222° erhalten.

#### 6-Nitroso-cymbrenzcatechin VIII

a) In die Lösung von 5 g Cymbrenzcatechin in 40 cm<sup>3</sup> Alkohol, auf –15° gekühlt, wurde HCl bis zur Sättigung eingeleitet und innerhalb 30 Minuten bei der gleichen Temperatur unter gutem Rühren die Lösung von 4 g Natriumnitrit in 5 cm<sup>3</sup> Wasser zuge tropft. Nach 20 Minuten wurde in 500 cm<sup>3</sup> Eiswasser gegossen, die Ausscheidung abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Aus Eisessig orangegelbe Blättchen (3,4–3,8 g; 59 bis 66% d. Th.) vom Schmp. 196–196,5° (u. Zers.). In Laugen mit roter Farbe löslich; mit Säuren wieder gefällt.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N (195,2) ber. C 61,53 H 6,71,  
gef. C 61,82 H 6,53.

b) Um den Ort der Nitrosierung festzustellen wurde 1 g Nitrosoprodukt in Alkohol gelöst, mit Zn-Staub und 20proz. Schwefelsäure bis zur Entfärbung erwärmt, abgekühlt, dekantiert, in 50 cm<sup>3</sup> n-Schwefelsäure gegossen und das entstandene Amin mit der Lösung von 1 g Natriumnitrit in 10 cm<sup>3</sup> Wasser diazotiert. Nach halbstündigen Erhitzen auf dem Dampfbad wurde 6-Hydroxythymochinon mit Wasserdampf destilliert. Aus Alkohol orangerote Nadeln vom Schmp. 167–168° (Mischschmp.).

c) Diacetylerster: 2 g Nitrosoverbindung in der Mischung von 20 cm<sup>3</sup> Eisessig und 5 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid gelöst wurden 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt und nach Erkalten auf Eis gegossen. Die hellgelben Flocken wurden abgesaugt. Aus Eisessig citronengelbe Nadeln vom Schmp. 111–111,5°.

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>N (279,2) ber. N 5,02,  
gef. N 5,15.

d) Dimethyläther XV: 4 g Nitrosoverbindung in 30 cm<sup>3</sup> 25proz. Natronlauge gelöst wurden portionsweise mit insgesamt 6,3 g reinem Dimethylsulfat geschüttelt, wobei die Temperatur durch Kühlen auf 60° gehalten wurde. Die abgeschiedene rote Ölschicht erstarrte beim Abkühlen und wurde durch mehrfache Wasserdampfdestillation gereinigt. Grüngelbe Nadeln vom Schmp. 39,5–40°.

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N (223,2) ber. N 6,27,  
gef. N 6,13.

#### 6-Amino-2,3-diacetyl-cymbrenzcatechin XI

3 g 6-Nitroso-2,3-diacetyl-cymbrenzcatechin in 50 cm<sup>3</sup> Essigester wurden in einer Schüttelente in Gegenwart von 50 mg PtO<sub>2</sub> hydriert. Nach Aufnahme der halben berechneten Menge Wasserstoff bildete sich eine gelbe Ausscheidung. Nach Absorption von



435 cm<sup>3</sup> wurde abgesaugt und das Lösungsmittel im Vakuum rasch unter Stickstoff abdestilliert. Der Rückstand kristallisierte aus Methanol in farblosen Quadern vom Schmp. 202,5–203°; löslich in verdünnter Essigsäure, unter Violettfärbung in Lauge-lösung; durch Mineralsäuren unter Gelbfärbung zersetzt.

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N (265,3) ber. N 5,27,  
gef. N 5,25.

#### Hydrazo-cymbrenzcatechin-diacetat XII

Die gelbe Ausscheidung der Hydrierung des vorhergehenden Versuchs (0,5–0,6 g) löste sich in viel siedendem Eisessig oder Essigsäureanhydrid (0,2 g in 200 cm<sup>3</sup>). Mehrfach umkristallisiert kleine sehr leichte gelbe Nadeln vom Schmp. 249–250° (u. Zers.).

C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (444,5) ber. C 64,84 H 7,21 N 6,30,  
gef. C 65,02 H 7,01 N 6,46.

In Laugen mit orangeroter, langsam blau werdender Farbe; beim Ansäuern rote äther-lösliche Kristalle.

#### Azofarbstoffe aus Cymbrenzcatechin, Cymorcin und Orcin:

a) Die Methanollösungen von Phenyl diazoniumchlorid und des Phenols wurden zusammengegeben und mit Natriumacetat versetzt, wobei sich sofort die Azofarbstoffe bildeten, die entweder beim Stehen auskristallisierten oder durch Eingießen in Wasser gefällt und aus Essigsäure umkristallisiert wurden.

b) Die Wasserlösung des Natrium-antidiazotates aus p-Nitranilin und die alkoholische Lösung des Phenols wurden zusammengegeben und mit einigen Tropfen HCl versetzt. Der Azofarbstoff kristallisierte entweder aus oder wurde mit Wasser gefällt und aus 40proz. Essigsäure oder 80proz. Alkohol umkristallisiert.

1. Cymbrenzcatechin + Phenyl diazotat; erdbeerfarbige Kristalle vom Schmp. 96–98°.
2. Cymbrenzcatechin + diazotiertes p-Nitranilin; kirschrote Kristalle vom Schmp. 190–191°.
3. Cymorcin + Phenyl diazotat; kirschrote Spieße vom Schmp. 132,5–133°.
4. Cymorcin + diazotiertes p-Nitranilin; dunkelrote lange verfilzte Nadeln vom Schmp. 235–236°.
5. Orcin + Phenyl diazotat; rote Spieße vom Schmp. 194,5–195°.
6. Orcin + diazotiertes p-Nitranilin; hellrote Nadeln vom Schmp. 243–243,5°.

Um die Kupplungsstelle am Cymbrenzcatechin zu ermitteln, wurde 1 g des Azofarbstoffes 2 in 50proz. alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure reduziert. Das Filtrat wurde diazotiert und der Alkoholrückstand im Vakuum mit Wasserdampf destilliert. Im Destillat schieden sich orangerote Nadeln des 6-Hydroxythymochinons aus, die aus Alkohol umkristallisiert bei 165–166° schmolzen (Mischschmp.).

Die Kupplung war an C<sub>6</sub> erfolgt.

Die Schmelzpunkte wurden im Mikro-Schmelzpunktapparat von BOETIUS gemessen.

*Leipzig, Institut für organische Chemie der Universität Leipzig.*