

Zur Constitution der Monoäthyl- β -Resorcyllsäure

von

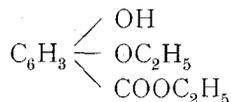
Georg Gregor.

Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium des Prof. R. Přibram in Czernowitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. April 1896.)

In der vor wenigen Monaten veröffentlichten Arbeit¹ »Über die Einwirkung von Jodäthyl auf β -resorcylsaures Kalium« erwähnte ich die Gründe, die mich bestimmen, der aus den Reactionsproducten isolirten Monoäthyl- β -Resorcyllsäure statt der erwarteten freien Phenolgruppe eine Carbonylgruppe zuzusprechen. Seither habe ich einige auf die weitere Klärung dieses Problems abzielende Erfahrungen gewonnen, über welche ich im Nachstehenden berichten will. Wenn auch eine Reihe weiterer einschlägiger Versuche sehr erwünscht ist, glaube ich mit dieser Mittheilung desshalb nicht zurückhalten zu sollen, da dieses Gebiet auch von anderer Seite in den Kreis der Untersuchungen einbezogen wurde und ich selbst in der Folge nicht in der Lage sein werde, diese Arbeit fortzusetzen.

Wie ich schon in der oberwähnten Abhandlung angedeutet habe, ist anzunehmen, dass, wofern die Monoäthyl- β -Resorcyllsäure eine Phenolsäure wäre, ihr Ester



¹ Monatshefte 1895, S. 881.

in Kalilauge löslich sein müsste, denn soweit die bisherigen Erfahrungen reichen, sind alle eine intacte Phenolgruppe enthaltenden Substanzen in Alkalien löslich. Dementsprechend legte ich auf die Darstellung dieses Esters und auf sein Verhalten zu Kalilauge das Hauptgewicht.

Um von vornherein die Entstehung der sich eventuell bildenden diäthylirten Säure, respective ihres Esters, hintanzuhalten, äthylirte ich nicht die Resorcyssäure, wie ich l. c. angeführt habe, sondern ging vom Kalisalz der reinen Monoäthyl- β -Resorcyssäure¹ aus. Auf diese Weise konnte bei der nachfolgenden Behandlung mit überschüssigem Jodäthyl nur der Ester der monoäthylirten Säure entstehen.

Je 2 g des bei 100° C. getrockneten Kalisalzes wurden in circa $\frac{1}{2}$ l absoluten Alkohols gelöst, zu dieser auf dem Wasserbade erwärmten Lösung 20 g Jodäthyl successive zutropfen gelassen und das Ganze 12 Stunden auf dem Wasserbade zur Beendigung der Reaction erhitzt. Nach Abkühlung der Lösung destillirte ich den Alkohol und das überschüssige Jodäthyl ab und nahm den Rückstand in Äther, der den etwa gebildeten Ester hätte lösen müssen, auf.

Der filtrirte ätherische Auszug wurde hierauf mit einem gleichen Volum 1% wässriger Kalilauge etwa 5 Minuten lang geschüttelt und nach dem Absitzenlassen die ätherische Schichte abgehoben, welche nach dem Verdunsten des Äthers eine schwach braungefärbte krystallinische Masse hinterliess. Letztere aus Alkohol umkrystallisirt, stellte farblose, nadelförmige, lange Kryställchen dar, die bei 45° C. im Capillarrohre schmolzen und sich mit wässriger Eisenchloridlösung nicht färbten.

¹ Dasselbe wurde durch genaues Neutralisiren der Säure mit Kaliumcarbonat und Abdampfen bis zur Krystallisation erhalten. Es krystallisirt in Schuppen.

0.523 g des bei 120° C. getrockneten Salzes gaben nach dem Abrauchen mit conc. Schwefelsäure 0.205 g Kaliumsulfat.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
K	17.7	17.5

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

- I. 0·265 g Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0·1598 g Wasser und 0·607 g Kohlensäure.
- II. 0·3655 g Substanz gaben im Zeisel'schen Methoxylapparate 0·8117 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{11}H_{14}O_4$
C	62·45	—	62·85
H	6·69	—	6·66
OC_2H_5	—	42·52	42·85

Wie die vorstehende Analyse lehrt, hat sich thatsächlich der erwartete Ester gebildet. Behufs weiterer Identificirung wurde derselbe verseift; die isolirte und entsprechend gereinigte organische Säure gab eine schwache Eisenreaction und schmolz im Capillarrohre bei $154^\circ C.$, Eigenschaften, die der Monoäthyl- β -Resorcylsäure zukommen.

Auch in der wässerigen Kalilauge konnte ich nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Extraction mit Äther nur Monoäthyl- β -Resorcylsäure nachweisen. Wenn man den reinen Ester mit verdünnter Kalilauge kurze Zeit schüttelt und hierauf die Lösung mit Äther extrahirt, so geht ein Theil des unveränderten Esters in den Äther über, während ein anderer Theil als Kalisalz in der wässerigen Lösung verbleibt und nach dem Ansäuern als freie Säure isolirbar ist.

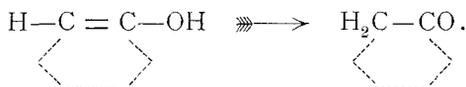
Aus dem vorstehenden Versuchsmateriale glaube ich demnach den Schluss ziehen zu dürfen, dass bei der Einwirkung von Jodäthyl auf monoäthyl- β -resorcylsaures Kalium in alkoholischer Lösung der Äthylester der letzteren Säure entsteht und dass dieser schon in der Kälte nach kurzer Zeit durch Kalilauge verseifbar ist. Die Unlöslichkeit des Esters in verdünnter Kalilauge ist ein Grund dafür, dass im Moleküle desselben keine intacte Phenolgruppe, sondern die desmotrope Form als Carbonyl enthalten ist.

St. v. Kostancki und J. Tambor,¹ die fast gleichzeitig mit mir die Erstdarstellung der Monoäthyl- β -Resorcylsäure vornahmen, geben dieser Säure nur auf das Ergebniss der Analyse gestützt eine Constitutionsformel, die eine freie Phenolgruppe enthält; ähnlich verfahren Tiemann und Parrisius² bei Interpretirung der von ihnen dargestellten Monomethyl- β -Resorcylsäure. Wenn ich auf das vorbeschriebene Verhalten des Esters zu Kalilauge gestützt, ihre Ansichten nicht theilen kann und für die Annahme der erwähnten Carbonylgruppe plaidiren muss, so habe ich vor den erwähnten Forschern den Vortheil voraus, die Thatsache der unmöglichen oder sehr schwierigen Darstellung der diäthylirten Säure erklären zu können, denn weil keine weitere Hydroxylgruppe im Moleküle der Säure vorkommt, so kann auch eine weitere Äthoxylirung nicht stattfinden.

Vielleicht liegt in unserem Falle eine ähnliche Atomumlagerung vor, wie sie Schraube und Schmidt³ und fast gleichzeitig Bamberger⁴ bei den Diazoverbindungen beobachtet haben. Unter dem Einflusse von Alkalien gehen nämlich gewisse Diazoverbindungen sehr leicht in die Isodiazoverbindungen (Nitrosamine) über:



In unserem Falle:



¹ Berl. Ber., Jahrg. 1895, II., S. 2308.

² Berl. Ber., Bd. 13, 2357.

³ Berl. Ber., 27, 514 (1894).

⁴ Berl. Ber., 679, 2582, 2939 (1894).