Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Zur Kenntnis der Paraorsellinsäure

Von

Alfred Wagenhofer

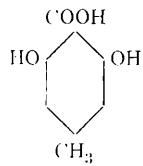
Aus dem Chemischen Laboratorium der Landesoberrealschule in Graz

Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1924.

In einer Reihe von Untersuchungen hat sich F. Hemmelmayr mit dem Einfluß der Art und Stellung der Substituenten auf die Festigkeit der Bindung der Carboxylgruppe in substituierten Benzoesäuren beschäftigt.[1]

Bisher wurden hierbei die Bromderivate, ferner die Hydroxyl- und Nitrosubstitutionsprodukte in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Um den Einfluß der Methylgruppe festzustellen, wurde zunächst die vom Orcin sich ableitende Paraorsellinsäure gewählt, der, wie Emil Fischer und Kurt Hoesch[2] endgültig festgestellt haben, die Konstitution



zukommt.

Diese Säure ist einerseits leicht zugänglich, da sie durch Erhitzen von Orcin mit Kaliumbicarbonat im Autoklaven in guter Ausbeute entsteht, andrerseits bot ihre Untersuchung möglicherweise auch Gelegenheit, Derivate der in größeren Mengen schwer zugänglichen γ-Resorcylsäure zu erhalten. Leider ist die Orsellinsäure, die sich von der β-Resorcylsäure herleitet, so schwer erhältlich, daß es bisher nicht möglich war, auch diese Säure zum Gegenstand der Untersuchung zu machen und dadurch Vergleiche im Verhalten der beiden vom Orcin abgeleiteten Monocarbonsäuren anzustellen.

Während die γ-Resorcylsäure das Carboxyl stärker festhält als die β-Resorcylsäure, ist dies bei ihren Methylsubstitutionsprodukten, der Orsellinsäure und Paraorsellinsäure, scheinbar umgekehrt. Ein direkter Beweis konnte bisher nicht erbracht werden, da keine Orsellinsäure zur Verfügung stand und aus den Literaturangaben ist es nicht ersichtlich, da es bei beiden Säuren heißt, daß sie beim Kochen mit Wasser CO_2 abgeben.

---

[1] Zusammenstellung der Resultate: Monatshefte für Chemie, XXXIV, 366, Liebig's Annalen der Chemie, *391*, 347 bis 372.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

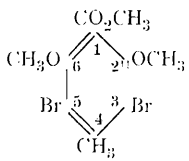
Trotzdem läßt sich aus der Analogie mit den übrigen hydroxylsubstituierten Benzoesäuren schließen, daß die obige Ansicht richtig ist, denn bei der Einwirkung von Kaliumbicarbonat auf Phenole entstehen entweder ausschließlich die unbeständigeren Oxysäuren oder sie entstehen mindestens in relativ größerer Menge.

Die Versuche, die Paraorsellinsäure zu bromieren, sind sämtlich mißlungen. Trotz vielfacher Abänderung der Methoden und Vermeidung jeder Temperaturerhöhung ist es nicht gelungen, die Abspaltung der Carboxylgruppe zu vermeiden. Die Einwirkung von Brom führte dabei zur Bildung von Derivaten des Orcins. Es gelang so die Darstellung eines Dibromorcins, und zwar desjenigen, von dem schon der Dimethyläther bekannt war, den Tiemann im Jahre 1881[1] durch Bromierung des Dimethylorcins erhalten hatte, wie durch Methylierung mit Dimethylsulfat bewiesen werden konnte.

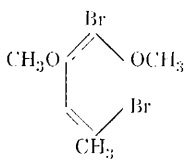
Herzig[2] hatte durch Methylierung mittels Diazomethan die Paraorsellinsäure in den Dimethyläthermethylester übergeführt, dessen Schmelzpunkt er mit 80 bis 84° angibt. Einfacher läßt sich dieser Ätherester mittels Dimethylsulfat erhalten. Der Schmelzpunkt der nochmals umkrystallisierten Verbindung lag etwas höher (87°) und war sehr scharf.

Wird die Paraorsellinsäure zunächst in den Dimethyläthermethylester übergeführt, so gelingt die Bromierung sehr leicht und es treten 2 Bromatome in das Molekül ein. Diese Substanz gibt beim Verseifen mit Kalilauge unter Abspaltung der Carboxylgruppe den Dimethyläther eines Dibromorcins, dessen Schmelzpunkt bei 80° liegt, also mit jenem Tiemann's nicht identisch ist.

Da dem Dibromsubstitutionsprodukte des Dimethyläthermethylesters der Paraorsellinsäure nur die Konstitution



zukommen kann, sind demnach bei der direkten Bromierung der Paraorsellinsäure die beiden Bromatome an den Stellen 1 und 3 eingetreten, so daß das hiebei entstandene Dibromorcin und hiemit auch jenes, dessen Dimethyläther Tiemann in Händen hatte, folgende Konstitutionsformel besitzt:



[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., XIV 2001
Monatshefte für Chemie, XXIV, 894.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Ist also die Stelle 1 des Benzolkernes unbesetzt, so wird sie ebenso wie von der Carboxylgruppe bei der Einwirkung von Kaliumbicarbonat auf Orcin, auch von Brom bei der Bromierung des Orcins, beziehungsweise seines Dimethyläthers, bevorzugt.

Bemerkenswert sind die stark sauren Eigenschaften des Dibromorcins.

Es war nicht nur schon bei gelindem Erwärmen in Sodalösung leicht vollständig löslich, sondern es lassen sich auch die Wasserstoffatome beider Hydroxylgruppen leicht durch Metall unter Bildung von Salzen ersetzen. Erwärmen mit Bariumcarbonat führte allerdings nur zum Ersatz des Wasserstoffes einer Hydroxylgruppe.

Unter verschiedenen Bedingungen ausgeführte Versuche, um zu Nitrosubstitutionsprodukten der Paraorsellinsäure zu gelangen, schlugen sämtlich fehl, selbst beim Arbeiten in ätherischer Lösung[1] konnte die Abspaltung der Carboxylgruppe nicht vermieden werden.

Die Isolierung einheitlicher Reaktionsprodukte gelang dabei nicht, da mit Rücksicht auf den derzeit hohen Preis des Ausgangsmateriales immer nur kleine Mengen in Arbeit genommen werden konnten und eine weitere Fortsetzung der Versuche auf diesem Gebiete zur Auffindung günstigerer Reaktionsbedingungen nicht möglich war.

Hingegen war es leicht möglich, in den Dimethylätherparaorsellinsäuremethylester eine Nitrogruppe einzuführen, da nun die Carboxylgruppe durch die Methylierung geschützt war.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Brom auf die Paraorsellinsäure.

Die Säure wurde unter gelindem Erwärmen in Eisessig gelöst und die Lösung mit Brom (in Essigsäure gelöst) versetzt. Beim Abkühlen schieden sich Krystalle aus, die abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure (1 2) gewaschen und dann getrocknet wurden. Hierauf wurden sie in warmen Äthylalkohol gelöst. Nach kurzem Stehen der Lösung fielen lichte Krystalle aus, die bei 185° unter Aufschäumen schmolzen. Nach nochmaligem Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt auf 186°

Da trotz mehrmaligem Umkrystallisieren kein konstanter Schmelzpunkt erzielt werden konnte, also offenbar ein Gemisch vorlag, dessen Trennung viel Mühe und kostbares Material erfordert hätte, wurde die Bromierung in anderen Lösungsmitteln versucht und hiebei der Äthyläther als besonders geeignet befunden.

2 *g* Säure wurden in 50 *cm*³ Äther in der Kälte gelöst und mit einer ätherischen Bromlösung im Überschuß versetzt. Der

---

[1] Bei der Gentisinsäure konnte Hemmelmayr auf diesem Wege die Nitrierung durchführen; Monatshefte für Chemie, XXXIV, 819.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Äther wurde hierauf verdunsten gelassen und das abgeschiedene Reaktionsprodukt mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, worauf schließlich Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 195 bis 197° erhalten wurden, die mit Eisenchlorid eine rein blaue Eisenreaktion gaben.

Die Löslichkeitsverhältnisse zeigt folgende Tabelle:

Lösungsmittel	kalt	heiß
Na_2CO_3	unlöslich	leicht unter CO_2-Entwicklung
Alkohol	leicht löslich	leicht löslich
verd. Ammoniak	unlöslich	leicht löslich
Wasser	unlöslich	schwer löslich
Äther	leicht löslich	leicht löslich
Chloroform	schwer löslich	schwer löslich

Die Analyse ergab folgende Werte:

1. 0·3527 *g* Substanz bei 105° getrocknet gaben 0·0189 *g* Wasser ab.
   Gef. Wasser 5·4%; ber. für $C_7H_6Br_2O_2 + H_2O$: 6·0% H_2O.
2. 0·2529 *g* Substanz 0·3343 *g* AgBr.
   Gef. Br 56·35%; ber. für $C_7H_6Br_2O_2$ Br 56·70%.
3. 4·416 *mg* der bei 105° getrockneten Substanz 0·892 *mg* H_2O, 4·822 *mg* CO_2.
   Gef.: H 2·26%, C 29·77%; ber. für $C_7H_6Br_2O_2$: H 2·14%, C 29·80%.

Es war demnach bei der Bromierung die Carboxylgruppe abgespalten worden und ein Dibromorcin entstanden.

Ein Dibromorcin ist bisher nicht bekannt gewesen, doch ist sowohl der Mono- als auch der Dimethyläther eines solchen bereits dargestellt worden. Um zu entnehmen, ob das von mir erhaltene Dibromorcin diesen Methyläthern entspricht, wurde es mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung methyliert. Es krystallisierten weiße Blättchen aus, die den Schmelzpunkt 159° zeigten. Sie wurden mehrmals umkrystallisiert, zeigten dann den Schmelzpunkt 161° und waren in Äther und Alkohol löslich, in Wasser unlöslich.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

4·401 *mg* Substanz: 1·317 *mg* H_2O, 5·548 *mg* CO_2.
Gef. H 3·34%, C 34·34%; ber. für $C_9H_{10}O_2Br_2$: H 3·25%, C 34·83%.

Die Substanz war demnach mit dem von Tiemann und Streng erhaltenen Dibromdimethylorcin vom Schmelzpunkte 160° identisch.

Das Dibromorcin löst sich in der Wärme in Sodalösung, die Lösung bleibt bei längerem Stehen in der Kälte klar. Setzt man aber Salzsäure zu, so scheiden sich weiße Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 185 bis 186° schmolzen. Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol liefert dann wieder den richtigen Schmelzpunkt des Dibromorcins (197°).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Um zu eventuellen Salzen des Dibromorcins zu gelangen, wurde ein Teil in verd. Ammoniak in der Wärme gelöst; in der Kälte krystallisierten dann feine weiche seidenglänzende Nadeln aus. Ihre Lösung in heißem Wasser gab auf Zusatz von Baryumchlorid ein Baryumsalz in Form glänzender weißer Nadeln.

Die Analyse desselben ergab folgende Werte:

1. 0·1190 *g* lufttrockenes Salz bei 180° getrocknet, verlor 0·0992 *g* H_2O.
   0·0457 *g* Substanz: 0·0150 *g* $BaSO_4$. $(C_7H_5O_2Br_2)_2Ba$.
   Ba: Ber. 19·6% gef. 19·34%.

Die ammoniakalische Mutterlauge wurde ebenfalls mit Baryumchlorid versetzt. Es schied sich ein weißes Salz aus, dessen Analyse folgende Werte lieferte:

1. 0·2781 *g* Substanz bei 180° getrocknet: 0·1094 *g* H_2O.
   0·1615 *g* Substanz: 0·0805 *g* $BaSO_4$.
   Für $C_7H_4O_2Br_2Ba$ Ba Ber.: 32·9%; gef. 29·3%.

Bei einem weiteren Versuch wurde die ammoniakalische Lösung des Dibromorcins mit Baryumchlorid versetzt, worauf beim Erkalten ein Baryumsalz auskrystallisierte, dessen Analyse folgende Resultate ergab:

1. 0·1992 *g* gaben bei 180° 0·0035 *g* Wasser ab.
   0·1921 *g* getrocknetes Salz: 0·0979 *g* $BaSO_4$. Gef.: Ba 29·85%.

Es ist demnach anzunehmen, daß die beiden Hydroxylwasserstoffe des Dibromorcins durch Metall ersetzbar sind, wenn auch in der Regel nur einer ersetzt wird, wie die folgenden Versuche zeigten.

1. Eine größere Menge des Dibromorcins wurde in der Wärme in Ammoniak gelöst und dann erkalten gelassen. Es entstanden feine seidenglänzende, an der Luft violett werdende Nadeln, die beim Erhitzen sublimieren.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

6·025 *mg* Substanz: 0·257 *cm*³ N (19°, 733 *mm*).
Für $C_7H_5O_2Br_2(NH_4)$ N Gef.: 4·7%; ber. 4·68%.

Das Dibromorcin wurde einige Male mit aufgeschlämmtem Baryumcarbonat aufgekocht, hierauf filtriert und das Filtrat erkalten gelassen. Es schieden sich feine lichtgelbe Nadeln ab, deren Analyse folgende Werte lieferte:

0·4742 *g* lufttrockene Substanz verlor bei 180° 0·0495 *g* H_2O.

0·2588 *g* trockene Substanz: 0·0862 *g* $BaSO_4$.
Für $(C_7H_5O_2Br_2)_2Ba$ Gef. 19·60%; ber.: 19·64%.

Darstellung des Dimethylätherparaorsellinsäureesters mittels Dimethylsulfat.

5 *g* Säure wurden in zirka 40 prozentiger Kalilauge gelöst, mit 20 *g* Dimethylsulfat längere Zeit geschüttelt und zum Schluß kurze Zeit gelinde erwärmt. Nach dem Abkühlen schieden sich weiße Blättchen aus, die abgesaugt und dreimal aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Sie zeigten den konstanten Schmelzpunkt 87° und waren in Alkohol und Eisessig löslich, in Kalilauge unlöslich.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Analyse ergab folgende Werte

4·298 *mg* Substanz: 2·605 *mg* H_2O, 9·834 *mg* CO_2.

Ber. für $C_{11}H_{11}O_4$ H 6·66%, C 62·85%; gef. H 6·78%, C 62·42%.

Es ist demnach der Dimethylätherparaorsellinsäuremethylester entstanden, der schon von Herzig durch Einwirkung von Diazomethan auf Paraorsellinsäure erhalten worden war.

Einwirkung von Brom auf Dimethylätherparaorsellinsäuremethylester.

Auch hier führte die Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel zu unreinen Produkten, die nur schwer unter Aufwendung von viel Material und Arbeit zu reinigen waren, weshalb die Bromierung in ätherischer Lösung vorgenommen wurde.

Erwähnt sei nur, daß das unter Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel erhaltene Bromierungsprodukt den Schmelzpunkt 71° zeigte. Der Dimethylätherparaorsellinsäuremethylester wurde in Äther gelöst, mit ätherischer Bromlösung versetzt und der Äther verdampfen gelassen.

Die ausgeschiedene Substanz wurde in wenig Alkohol gelöst, die Lösung mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und in der Kälte stehen gelassen. Es schieden sich weiße Krystallblättchen ab, die den Schmelzpunkt 80° zeigten. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt auf 82°

Die Analyse ergab:

0·3120 *g* Substanz 0·3210 *g* AgBr.

Ber. für $C_{11}H_{12}O_4Br_2$: 43·43%; gef. Br 43·78%.

Es war daher durch Bromierung des Dimethylätherparaorsellinsäuremethylesters ein Dibromsubstitutionsprodukt entstanden.

Die Löslichkeitsverhältnisse waren folgende:

Lösungsmittel	kalt	heiß
Alkohol	leicht löslich	leicht löslich
Äther	leicht löslich	leicht löslich
Wasser	unlöslich	leicht löslich
Natriumcarbonat	unlöslich	leicht löslich
Verdünnter Ammoniak	unlöslich	schwer löslich

Ein Teil des Dibromderivates wurde vorsichtig mit Kalilauge verseift und das Verseifungsprodukt durch Umkrystallisieren gereinigt.

Es entstanden feine weiße Nadeln, die den Schmelzpunkt 80° zeigten.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Analyse ergab:

4·40 *mg* Substanz CO_2; 1·298 *mg* H_2O.

Ber. für $C_9H_{10}O_2Br_2$: C 34·83%, H 3·25%; gef.: C 34·41%, H 3·30%.

Es hatte demnach auch Abspaltung der Carboxylgruppe stattgefunden.

Nitrierung des Dimethylätherparaorsellinsäuremethylesters.

1. Versuch. Etwas Substanz wurde in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure eingetragen Nachdem eine stürmische Reaktion stattgefunden, wurde einige Zeit stehen gelassen und dann mit Wasser verdünnt. Es schied sich dabei ein Öl ab, das in der Kälte allmählich krystallinisch erstarrte und dann aus Alkohol mehrmalig umkrystallisiert wurde. Die dabei erhaltenen feinen Nadeln zeigten den konstanten Schmelzpunkt 82°

Versuch. Bei diesem Versuche wurde die Substanz vorerst fein gepulvert und partienweise in ein Gemisch von Salpetersäure von der Dichte 1·4 und konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Dabei wurde in Eis gekühlt und fortwährend geschüttelt. Anfangs schied sich eine ölige Substanz von grüner Färbung ab. Nach Verlauf von einiger Zeit, während immerfort in Eis gekühlt und geschüttelt wurde, nahm die ganze Flüssigkeit eine grüne Färbung an; nach ruhigem Stehen über Nacht wurde das Reaktionsprodukt in Eiswasser eingetragen.

Es bildete sich nach mehreren Stunden ein braunrotes krystallisiertes Produkt, das aus Alkohol unter Zusatz von Wasser mehrmals umkrystallisiert wurde und dann braunrote Blättchen lieferte, die den Schmelzpunkt 84° zeigten.

Die Stickstoffbestimmung lieferte folgenden Wert:

4·680 *mg* Substanz: 0·24 cm^3 N (18° 733 *mm*).

Ber. für $C_{11}H_{13}O_6N$ N 5·50%; gef. N 5·80%.

Es war demnach ein Monosubstitutionsprodukt des Dimethylätherparaorsellinsäuremethylesters entstanden.

Herrn Prof. Dr. Franz Hemmelmayr spreche ich für die Anregung und Unterstützung bei der vorliegenden Arbeit meinen besten Dank aus.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1924

Band/Volume: 133_2b

Autor(en)/Author(s): Wagenhofer Alfred

Artikel/Article: Zur Kenntnis der Paraorsellinsäure. 223-229