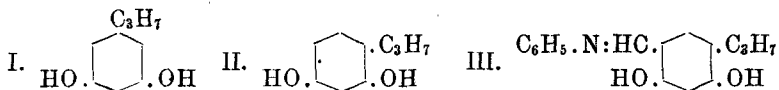


94. Adolf Sonn: Über Flechtenstoffe, III.: Ein Beitrag zur Bestimmung der Konstitution des Divarins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 29. Januar 1921.)

Aus Flechten der Gattung *Evernia* sind Säuren isoliert worden, aus denen man bei der Einwirkung von Alkalien oder beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure ein Phenol von der Zusammensetzung  $C_9H_{12}O_2$  erhielt. Es färbte sich mit Vanillin-Schwefelsäure ähnlich wie Orcin; auch bildete es gleich dem Orcin ein Hydrat. Hesse erteilte daher dem »Divarin«, wie er dieses Phenol nannte, die dem Orcin entsprechende Formel des *symm. n*-Propyl-resorcins (I.). Nun haben Johnson und Hodge<sup>1)</sup> für das von ihnen dargestellte 1-*n*-Propyl-2,4-dioxy-benzol (II.) den Schmp. 82—83°, den auch Hesse beim Divarin gefunden hatte, angegeben. Da die synthetische Verbindung nur ganz kurz beschrieben ist, ließ sich nicht erkennen, ob sie mit dem Naturprodukt identisch sein konnte. Ich habe daher das 4-*n*-Propyl-resorcin (II.) nochmals ebenso wie Johnson und Hodge aus 2,4-Dioxyphenyl-1-äthyl-keton (2,4-Dioxy-propio-phenon) durch Reduktion nach der Methode von Clemmensen<sup>2)</sup> dargestellt. Es zeigte sich nun, daß die aus Benzol umkrystallisierte wasserfreie Verbindung nicht bei 82—83°, sondern bei 107—108° schmolz. Um das sehr fest gebundene Krystallwasser zu entfernen, hatte ich das bei der Reduktion erhaltene Öl zunächst im Vakuum destilliert; dagegen haben Johnson und Hodge ihr Produkt nur aus Benzol krystallisiert, und obgleich es nach der Analyse wasserfrei war, wurde der Schmelzpunkt wahrscheinlich doch durch einen Gehalt an Krystallwasser herabgedrückt. Für das krystallwasser-haltige Phenol fand ich den Schmp. 71°.



2,4-Dioxyphenyl-1-äthyl-keton.

In eine Lösung von 40 g Resorcin und 18 g Propionitril in 100 ccm wasserfreiem Äther leitet man nach Zusatz von 15 g frisch geschmolzenem Zinkchlorid trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Nach einigen Stunden gießt man den Äther von der sirupartigen Ausscheidung oder löst in Wasser und erhitzt  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stde. zum Sieden. Das Dioxyketon scheidet sich in einer Ausbeute von 25 g ab.

<sup>1)</sup> Am. Soc. 35, 1020; C. 1913, II 1299.    <sup>2)</sup> B. 47, 54 [1914].

1-*n*-Propyl-2.4-dioxy-benzol (II.).

Bei der Reduktion des 2.4-Dioxyphenyl-1-äthyl-ketons nach Clemmensen<sup>1)</sup> scheidet sich ein Öl ab, das beim Abkühlen erstarrt. Man nimmt in Äther auf, trocknet mit Natriumsulfat und destilliert nach dem Verjagen des Äthers unter vermindertem Druck. Zuerst geht viel Wasser, das ohne Zweifel als Krystallwasser gebunden war, über. Das 4-Propyl-resorcin siedet unter 14—15 mm Druck bei 172—174° (unkorr.). Es wird beim längeren Stehen oder beim Anrühren mit Benzol fest. Aus Benzol oder Ligroin krystallisiert es in schmalen, dünnen Prismen. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 107—108° (unkorr.), die wasserhaltige bei 71°. Mit Eisenchlorid färbt sich das Propyl-resorcin in wäßriger Lösung rotviolett, in alkoholischer grüngelb. Es ist leicht löslich in Wasser, Äther, Alkohol und Aceton, schwerer in Benzol und Ligroin. Die alkalische Lösung des Phenols wird an der Luft allmählich dunkelgrün.

0.1575 g Sbst.: 0.4076 g CO<sub>2</sub>, 0.1145 g H<sub>2</sub>O. — 0.1751 g Sbst.: 0.4540 g CO<sub>2</sub>, 0.1251 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (152.15). Ber. C 71.01, H 7.95.  
Gef. » 70.60, 70.73, » 8.13, 7.99.

[5-*n*-Propyl-2.4-dioxy-benzal]-anilin (III.)

Man führt in *n* Propyl-dioxy-benzol nach Gattermann<sup>2)</sup> die Aldehydgruppe ein. Das Rohprodukt der Kondensation erhitzt man mit Anilin, saugt die gebildete Benzalverbindung ab und wäscht mit Äther nach. Aus der 20-fachen Menge heißem Benzol krystallisiert die Verbindung in grüngelben, derben Prismen.

0.1824 g Sbst.: 9.06 ccm N (15°, 753 mm, 33-proz. KOH).

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N (255.23) Ber. N 5.49. Gef. N 5.77.

Die Benzalverbindung schmilzt bei 159° (unkorr.) unter Blasenwerfen zu einer roten Flüssigkeit. Sie ist leicht löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid schwarzgrün. Sie löst sich leicht in Essigester auch in der Kälte, sehr schwer in Ligroin.

Kocht man die alkoholische Lösung nach Zusatz von verd. Säure einige Zeit am Rückflußkühler und verdünnt dann mit Wasser, so scheidet sich der 5-*n*-Propyl-2.4-dioxy-benzaldehyd in farblosen, dünnen, schmalen Tafeln ab. Die von mir erhaltene Probe erwies sich unter dem Mikroskop als noch nicht ganz einheitlich; man konnte noch einige derbere, gelbe Krystalle der Benzalverbindung erkennen; dementsprechend schmolz sie auch unscharf zwischen 71—76°.

<sup>1)</sup> a. a. O.

<sup>2)</sup> A. 357, 340 [1907].