

Glycyrrhizin wurde genau nach Gorup-Besanez' Vorschrift zerlegt, wobei mit ziemlicher Genauigkeit die von ihm angegebene Ausbeute von 65 Procenten Glycyrretin erhalten wurde. Zum Verschmelzen des letzteren muss man die 4—5fache Menge Aetzkali anwenden, da die ganze Masse sonst leicht verglimmt. Man erhitzt so lange, bis aromatische Dämpfe in reichlicher Menge auftreten. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in verdünnter Schwefelsäure, wobei sich nicht unbeträchtliche Mengen einer nur sehr schwer weiter verschmelzbaren Harzmasse ausscheiden.

Die filtrirte, klare Flüssigkeit gab nun an Aether einen krystallinischen Körper ab, der nach dem Putzen mit Bleizuckerlösung durch zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Blutkohle in schönen, farblosen Körnern erhalten werden konnte.

Die Analyse der bei 100⁰ C. getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen, die mit den für $C_7H_6O_3$ berechneten nahe übereinstimmen:

	Gefunden	Berechnet
C	60.60	60.86
H	4.40	4.34

Der Wassergehalt der Krystalle betrug 11.72 pCt., die Formel $C_7H_6O_3 + H_2O$ verlangt 11.53 pCt. Der Schmelzpunkt lag bei 209⁰ C., beim Erhitzen entwickelten sich Phenoldämpfe. Die wässrige Lösung wurde durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass dieser Körper Paraoxybenzoësäure sei. — Weitere Spaltungsprodukte des Glycyrretins konnten nicht nachgewiesen werden.

Wien, den 12. Juli 1876.

310. P. Weselsky und J. Schuler: Zur Darstellung des Hydrochinons.

(Eingegangen am 17. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Leitet man, wie der Eine von uns gezeigt hat ¹⁾, die Dämpfe der salpetrigen Säure in eine mit Eis gekühlte ätherische Lösung des Phenols, so erfüllt sich nach kurzer Zeit die kalt gehaltene, bräunlichgelbe, trübe gewordene Flüssigkeit mit Krystallnadeln. Sie sind salpetersaures Diazophenol.

Wird dieses Salz in einer angemessenen Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst (1 Vol. Schwefelsäure, 2 Vol. Wasser) mit Alkohol versetzt, hierauf filtrirt und Aether bis zum Trübwerden hinzugemischt, so krystallisirt, wenn man stark kühlt, nach einiger Zeit die schwefelsaure Verbindung, welche durch Chlorbarium mit Leichtigkeit in die salzsaure umgewandelt werden kann.

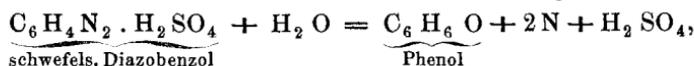
¹⁾ Diese Berichte VIII. S. 98.

Es hat R. Schmitt ¹⁾ bereits zwei Diazophenole beschrieben und dieselben durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidoprodukte des nicht flüchtigen Mononitrophenols vom Schmelzpunkte 110° C., und des flüchtigen vom Schmelzpunkte 45° C. erhalten. Er übergießt die chlorwasserstoffsäuren Amidophenole mit absolutem Alkohol, der mit salpetriger Säure gesättigt ist; die anfangs blaue Lösung wird hinterher braun, und muss zur Vermeidung von zur starker Erwärmung mit Eiswasser gekühlt werden. Wird hierauf zu der auf diese Weise behandelten Lösung so viel Aether zugegossen, bis eine milchige Trübung erfolgt, so erstarrt die ganze Masse nach kurzer Zeit von den ausgeschiedenen chlorwasserstoffsäuren Diazophenolen.

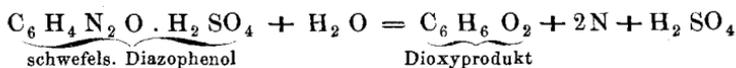
Zur Beantwortung der Frage, welches dieser zwei Diazophenole mit dem durch directe Bildung aus Phenol und salpetriger Säure erhaltenen, identisch sei, wurden die beiden Nitrophenole, welche in so reichlicher Menge in der Mutterlauge des salpetersäuren Diazophenols enthalten sind, nach dem benannten Verfahren von einander getrennt, mit Zinn und Salzsäure amidirt, und in die salzsauren Diazoprodukte umgewandelt. Es zeigte sich, dass die aus dem Nitrophenol vom Schmelzpunkte 110° C. erhaltenen chlorwasserstoffsäuren und schwefelsäuren Salze dieselbe Krystallform besitzen, wie die unseren; auch die salzsauren Platindoppelsalze hatten dieselbe Krystallgestalt und dieselben Löslichkeitsverhältnisse im Wasser. ²⁾

Eine wässrige Lösung der schwefelsäuren Diazophenole gekocht, färbte sich dunkelroth und es schied sich aus derselben eine reichliche Menge eines rothbraunen Harzes ab, welche Ausscheidung trotz der Behandlung in einer Kohlensäureatmosphäre nicht verhindert werden konnte; nebenbei entwickelte sich Stickstoff.

Es sollte nämlich nach der bekannten Gleichung:



in diesem Falle also:



gebildet werden; es waren aber nach Beseitigung des Harzes nur sehr kleine Mengen eines durch Aether ausschüttelbaren Körpers vorhanden.

Kocht man dagegen eine wässrige Lösung derselben Produkte nach einem vorherigen Zusatz von 10—15 pCt. conc. Schwefelsäure, und zwar so lange, bis sich die Flüssigkeit dunkelroth färbt, so scheidet sich kein Harz ab; man hat nur nöthig dieselbe abzukühlen und

¹⁾ Diese Berichte I. S. 67.

²⁾ In 100 Theilen Wasser von 18° C. lösten sich
vom Schmitt'schen Salz 2.54 Theile,
von unserem Salz 2.35 - auf.

mit Aether auszuschütteln. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt ein Rückstand, welcher nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Er ist destillirbar, sublimirt in feinen, farblosen Nadeln und schmilzt bei 170° C., seine wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid platte Nadeln von prachtvoll grüner Farbe und schönem Metallglanz. Die sublimirten Krystalle gaben bei der Verbrennung 65.60 pCt. Kohlenstoff und 5.58 pCt. Wasserstoff, entsprechend der Formel $C_6 H_6 O_2$, denn diese verlangt C 65.45 und H 5.45 pCt. Der Körper ist demnach Hydrochinon.

Mehrere in der obigen Weise mit einem schwefelsauren Diazophenol durchgeführten Versuche lieferten im Mittel 46.2 Procente Rohhydrochinon. Theoretisch sind 50 pCt. darstellbar. Diese Ausbeute konnte jedoch nur dann erzielt werden, wenn das Kochen und Extrahiren mit Aether mindestens fünfmal wiederholt wurde.

Verarbeitet man ein unreineres Produkt, so erhält man eine Maximalmenge von 36 pCt. Rohhydrochinon. Zur Reinigung des letzteren löst man im Wasser, fällt die vorhandene kleine Menge Harz mit essigsäurem Blei, entbleibt mit Schwefelwasserstoff, schüttelt mit Aether und erhält das Hydrochinon nach dem Abdestilliren des Aethers ziemlich rein.

Aus diesen Versuchen ersieht man, dass der Zusatz der Schwefelsäure eine wesentliche Bedingung für die Ausbeute an Hydrochinon ist, da bei Nichtanwendung der Säure eine tiefer greifendere Zersetzung zwischen dem entstandenen Hydrochinon und dem noch unzersetzten Diazophenol stattfindet.

Schmitt¹⁾ führt an, dass bei dem Kochen der salzsauren Diazophenole mit concentrirter Salzsäure eine Verharzung eintritt.

Wir haben diese Versuche wiederholt, und können diese Beobachtung bestätigen, die Verharzung tritt aber ein, wenn das Kochen eine längere Zeit stattfindet. Nach Abtrennung des ausgeschiedenen Harzes und Ausschütteln mit Aether erhielten wir aber stets 30—36 Procente Hydrochinon.

Ueber die weiteren Zersetzungsprodukte der beiden Diazophenole, von denen einige prächtige Farbeerscheinungen zeigen, werden wir in der nächsten Zeit Mittheilung machen.

Wien, den 12. Juli 1876.

¹⁾ Diese Ber. I. S. 68.