

Taurin-Tagen legt die Möglichkeit nahe, dass die kohlenstoff- und stickstoffhaltige Gruppe des zersetzten Taurins in Harnsäure übergegangen ist.

Berlin, Chem. Laborat. d. patholog. Institutes.

372. L. Barth und H. Weidel: Ueber die Einwirkung der Salzsäure auf das Resorcin.

(Der kaiserl. Akademie d. Wissensch. in Wien vorgelegt am 5. Juli 1877.)

(Eingegangen am 30. Juli.)

In einer Arbeit „über einige Derivate der Dioxybenzoësäure“, welche der Eine von uns in Gemeinschaft mit Senhofer ¹⁾ ausgeführt hat, wurde der Entstehung eines grün dichroïstischen, harzartigen Körpers bei der Einwirkung von Wasserstoffsäuren auf Resorcin unter erhöhtem Drucke Erwähnung gethan.

Später gab E. Kopp ²⁾ eine Reaction des Resorcins an, die auf der Bildung eines dichroïstischen Körpers durch die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf dasselbe beruht.

Weiter erwähnt Böttinger ³⁾ einen rothbraunen Körper, den er bei der Behandlung von Resorcin mit Kohlensäure und Natrium erhielt und welcher in alkalischer Lösung grüne Fluorescenz zeigt.

Auf die Mittheilung Böttingers hat der Eine von uns in einer Notiz ⁴⁾ über eine noch nicht abgeschlossene Untersuchung dieses dichroïstischen Körpers berichtet.

Schliesslich hat Annaheim ⁵⁾ bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Resorcin (1:2) in der Absicht ein Diresorcinsulfon darzustellen, ebenfalls einen den beschriebenen Eigenschaften nach mit unsern Reactionsprodukte identischen Körper erhalten ⁶⁾.

Wir schicken voraus, dass die Produkte, wie sie durch Einwirkung von Natrium, Schwefelsäure, Salzsäure etc. auf das Resorcin entstehen im Wesentlichen gleichartig sind. Dies haben wir für die mittelst der genannten Substanzen gewonnenen Körper zweifellos festgestellt, bevor uns noch die Notiz von Annaheim bekannt war. Für unsere Untersuchung aber stellten wir die zu beschreibenden Verbindungen stets aus Resorcin mit Salzsäure unter erhöhtem Drucke in der Weise, wie es der Eine von uns in der ersten Notiz erwähnt hat, dar.

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 164, 122. (Anmerkung.)

²⁾ Diese Berichte VI, 447.

³⁾ Ebend. IX, 182.

⁴⁾ Ebend. IX, 308.

⁵⁾ Ebend. X, 975.

⁶⁾ Wahrscheinlich bildet sich derselbe Körper auch neben dem von Baeyer vermutheten Succin ein des Resorcins, bei der Einwirkung von Succinylchlorid auf Resorcin (Malin Ann. d. Chem. u. Pharm. 138, 79).

Erhitzt man circa 20 Gr. Resorcin mit 25 Cc. concentrirter, rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 180° C.¹⁾ durch einige Stunden, so findet man nach dem Oeffnen desselben, bei welchem massenhaft salzsaures Gas entweicht, statt Resorcin eine zusammengeschmolzene, harzartige Masse, welche einen schön metallisch grünen Reflex zeigt. Die darüberstehende saure Flüssigkeit (A) ist gelbroth gefärbt. Man giesst diese von dem Harzkuchen ab, wäscht denselben einige Male mit Wasser, welches man mit A vereinigt.

Das harzige Produkt besteht vornehmlich aus zwei Körpern, zu deren Trennung und Reinigung wir auf folgende Art verfahren.

Das lufttrockene Harz wurde fein gepulvert und in 96 procentigem Alkohol gelöst²⁾. Die Lösung erfolgt langsam, ein Theil desselben blieb trotz wiederholter Behandlung mit Alkohol ungelöst, obwohl sich derselbe stets noch färbte, offenbar weil die compacte Beschaffenheit des Harzes eine leichte Lösung erschwert. Löst man es aber in Ammoniak auf und fällt mit einer Säure, so wird es nach dem Auswaschen ziemlich leicht durch Alkohol aufgenommen.

Die vereinigten weingeistigen Auszüge wurden mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung gefällt. Es entsteht hierdurch ein voluminöser schleimiger Niederschlag (B), der in der Flüssigkeit braunroth gefärbt erscheint. Nach erfolgtem Abfiltriren, Auswaschen mit Alkohol, Absaugen mittelst der Bunsen'schen Pumpe und Trocknen, stellt er ein violettrothes Pulver dar.

Das Filtrat vom Niederschlage B wird zur Wiedergewinnung des Alkohols abdestillirt und hierauf mit Wasser gefällt, dadurch entsteht ein licht braunrother, flockiger Niederschlag, der sich leicht filtriren und auswaschen lässt. Er besteht zum Theile noch aus dem Bleisalze B, welches offenbar durch die freigewordene Essigsäure in Lösung gehalten war und aus dem Bleisalz C eines zweiten Körpers.

Das wässrige Filtrat enthält ausser Essigsäure und Alkohol nur geringe Mengen organischer Substanz, welche durch Bleiessig fällbar sind. Der dadurch erzeugte Niederschlag enthält, wie sich durch eine Untersuchung ergab, nur Körper, die sich auch in A vorfinden, deshalb wurde auch das entbleite Filtrat mit A vereint.

Der durch Fällung mit Wasser erhaltene Niederschlag wurde nach dem Trocknen mit Weingeist erwärmt, wodurch C in Lösung ging, B aber ungelöst zurückblieb.

Die vereinigten mit B bezeichneten Bleisalze wurden in Eisessig gelöst und mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag von Chlorblei ab-

¹⁾ Theilweise findet die Bildung der zu beschreibenden Körper auch schon bei 100° statt.

²⁾ Wir haben dieses Lösungsmittel nach mehrfachen Versuchen als das vortheilhafteste erkannt, obwohl sich das Harz in Ammoniak und, wenn auch etwas schwieriger in Eisessig auflöst.

filtrirt. Das Filtrat, welches die ganze Menge des Körpers gelöst enthält, wurde nach dem Abdestilliren der Säure mit Wasser versetzt, wodurch die Ausscheidung des Harzes in Form blauer Flocken erfolgt. Die geringen Spuren von Chlorblei, die allenfalls nach dem Auswaschen in der Substanz zurückbleiben, werden durch nochmaliges Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser entfernt.

Mit demselbem Erfolge kann man aber auch das Bleisalz in Alkohol suspendiren und durch einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff zerlegen.

Nach dem Abfiltriren des Schwefelbleis wird der Alkohol bis auf einen kleinen Theil verdunstet und hierauf Wasser zugesetzt; der dadurch entstehende, gewaschene und getrocknete Niederschlag wird dann nochmals in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure gefällt. Nach dem Auswaschen und Trocknen stellt er ein feurig braunrothes, amorphes Pulver dar, welches beim Drücken einen grünen Metallglanz annimmt, in kaltem oder heissem Wasser fast gar nicht, in Aether und kaltem Alkohol sehr schwierig, in heissem Alkohol aber, sowie in Eisessig ziemlich leicht löslich ist.

Concentrirte Schwefelsäure löst dasselbe in der Kälte auf, beim Verdünnen fällt es aber wieder unverändert heraus. Wässerige Alkalien lösen die Substanz mit tief dunkelrother Farbe, die Lösungen zeigen, namentlich beim Verdünnen, eine prachtvolle, grüne Fluorescenz. Am Platinblech erhitzt, schmilzt der Körper, bläht sich auf und verbrennt unter Rücklassung einer porösen Kohle. Die Substanz ist chlorfrei und gab nach dem Trocknen bei 130° der Analyse unterworfen folgende Zahlen:

C	71.27	71.20	71.14
H	4.85	4.91	5.07.

Daraus berechnet sich die Formel $C_{12}H_{10}O_3$.

	Berechnet.	Gefunden im Mittel.
C	71.33	71.20
H	4.95	4.94.

Einwirkung von Acetylchlorid.

Acetylchlorid wirkt auf die Verbindung schon in der Kälte ein. Die Reaction vollendet sich leicht im zugeschmolzenen Rohre bei 100°. Nach dem Oeffnen desselben entweichen grosse Massen von Salzsäure. Der Inhalt der Röhre lässt, nach dem Verjagen des überschüssigen Chlorids, mit Wasser vermischt, einen flockigen, dunkelbraunrothen Niederschlag fallen, den man zu seiner Reinigung in wenig Weingeist auflöst, filtrirt und neuerdings durch Wasser abscheidet.

Das acetylrte Produkt löst sich in Alkalien in der Kälte mit rothvioletter Farbe auf, Säuren fallen dasselbe aus solchen Lösungen

unverändert aus. Beim Kochen der alkalischen Lösung tritt Rückbildung des ursprünglichen Körpers ein.

Der Analyse unterworfen gab die bei 115° getrocknete Substanz Zahlen, welche auf ein Diacetylprodukt stimmen:

	Gefunden.		$C_{12}H_8(C_2H_3O)_2O_3$.
C	67.02	67.15	67.13
H	4.98	4.99	4.90.

Einwirkung von Kali.

Es gelang nicht, die nach der beschriebenen Methode gewonnene Substanz durch Erhitzen mit wässerigem oder alkoholischem Kali, selbst im zugeschmolzenen Rohre zu verändern. Schmilzt man hingegen mit Kalihydrat, so geht die anfangs blutrothe Farbe in eine gelblichbraune über. Aether entzieht der angesäuerten Schmelze einen Körper, der nach passender Reinigung unzweifelhaft als Resorcin erkannt wurde. Sämmtliche Reactionen, Schmelzpunkt und Analyse bezeugen die Identität.

	Gefunden.		$C_6H_6O_2$.
C	65.38		65.45
H	5.50		5.45.

Aber auch die Einwirkung von schmelzendem Kali liefert nicht die berechnete Menge von Resorcin, da sich stets beim Ansäuern amorphe, braune Flocken ausscheiden und auch Spuren eines durch Blei fällbaren Körpers gebildet werden.

Einwirkung von Brom.

Tropft man zu einer kalten Lösung der ursprünglichen Verbindung in Eisessig, Brom so lange hinzu bis dasselbe im Ueberschusse vorhanden ist und giesst das gebildete Reactionsprodukt in Wasser, so entsteht ein hellrother, flockiger Niederschlag, den man nach dem Abfiltriren in Alkohol auflöst und wieder mit Wasser fällt. Nach dem Waschen und Trocknen stellt das Bromprodukt ein rothbraunes Pulver dar, welches in Alkohol und Alkalien löslich ist. Die alkalischen Lösungen zeigen keine Fluorescenz.

Die Analyse der bei 105° getrockneten Substanz wies einen Ersatz von H_4 durch Br_4 aus

	Gefunden.		$C_{12}H_6Br_4O_3$
Br	61.58	61.39	61.78.

Destillation über Zinkstaub.

Erhitzt man den Körper in der gewöhnlichen Weise mit Zinkstaub, so erhält man geringe Mengen eines Destillates, in welchem sich Spuren von Benzol und Diphenyl nachweisen lassen, während zugleich auch unbedeutende Quantitäten eines eigenthümlich riechen-

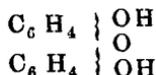
den Produkts gebildet werden. Die Hauptmenge des Körpers wird verkohlt.

Zum Vergleiche haben wir auch Resorcin über Zinkstaub destillirt und ebenfalls nur verhältnissmässig geringe Meugen eines Oeles erhalten, welches, so weit vorläufige Versuche zu entscheiden vermögen, mit dem genannten identisch ist.¹⁾

Die einfachste Gleichung, nach welcher die Bildung dieses dichroistischen, harzartigen Körpers vor sich gegangen sein kann, ist:



und derselbe würde demgemäss als ein Resorcinäther



zu betrachten sein.

Dieser Formel, so scheint es, widersprechen die physikalischen Eigenschaften des Körpers, vor Allem seine Farbe und sein amorpher Zustand. Trotzdem aber wird sich kaum eine andere Deutung desselben geben lassen, wenn man die Entstehungsweisen, seine Analyse und die der entsprechenden Derivate, sowie die Ueberführbarkeit durch schmelzendes Kali in Resorcin berücksichtigt.

Erwägt man ferner den Umstand, dass der von dem Einen von uns im Vereine mit Senhofer²⁾ schon im Jahre 1872 direct aus Resorcin dargestellte Resorcinäthyläther sich weder durch Erhitzen mit Kalilauge, noch mittelst Jodwasserstoff in Resorcin zurückverwandeln lässt, sondern hierbei auch dasselbe dichroistische Harz liefert, so scheint die Annahme wohl gerechtfertigt, dass hier keine Kohlenstoffbindung zwischen zwei Benzolmolekülen stattgefunden hat.

Eine den Eigenschaften nach möglicherweise entstandene chinonartige Verbindung erscheint aber den Analysen der freien Substanz sowohl, als auch der des Acetylproductes zu Folge, ausgeschlossen zu sein.

Das Bromproduct haben wir deshalb dargestellt, weil es ähnliche, färbende Eigenschaften besitzen konnte, wie das Eosin von Baeyer, das allerdings noch durch einen Phtalsäurerest mittelst Kohlenstoffbindung die beiden Resorcingruppen vereinigt enthält, aber doch auch als gebromtes Anhydrid des Resorcins anzusprechen ist.

Unser Körper färbt nun zwar ebenfalls sowohl in Eisessig als in verdünnter Sodalauge gelöst, pflanzliche und thierische Faser roth, aber die Farben sind matt und nicht rein, sondern zeigen einen Stich in's Bräunliche oder Graue.

¹⁾ Die Produkte der Destillation des Resorcins über Zinkstaub sollen, wenn sie in genügender Menge zu erhalten sind, demnächst den Gegenstand einer besonderen Untersuchung bilden.

²⁾ Annal. d. Chem. n. Pharm. 164, 122.

Es scheint daher die Fluorescenz durch die anhydridartige Beschaffenheit, das Vermögen schöne Farben hervorzubringen, aber vornehmlich durch die Aufnahme des Phtalsäurerestes bedingt zu sein.

Die Lösung des Bleisalzes *C* kann nach denselben Methoden wie wir sie oben bei *B* beschrieben haben, zerlegt und gereinigt werden. Die so dargestellte Substanz stellt nach dem Trocknen ein ziegelrothes amorphes Pulver dar, welches in Aether, Alkohol und Eisessig sehr leicht und auch in kaltem wie heissem Wasser etwas löslich ist.

Wässrige Alkalien bringen es mit braungelber Farbe in Lösung, dieselbe zeigt bei nicht allzu grosser Verdünnung eine veilchenblaue Fluorescenz¹⁾. Säuren fällen aus solchen Lösungen die Substanz wieder unverändert aus.

Am Platinblech erhitzt, schmilzt das Pulver und verbrennt endlich unter Rücklassung einer glänzenden Kohle. Die bei 130° getrocknete Verbindung gab bei der Analyse folgende Zahlen:

C	74.74	74.78	74.70
H	4.66	4.81	4.79.

Daraus berechnet sich die Formel $C_{24}H_{18}O_5$.

	Berechnet.	Gefunden im Mittel.
C	74.61	74.74
H	4.66	4.75.

Einwirkung von Acetylchlorid.

Erhitzt man das Harz im zugeschmolzenen Rohr mit Acetylchlorid auf 100° durch einige Stunden, so entweicht beim Oeffnen desselben viel salzsaures Gas und man erhält nach dem Verdunsten des Säurechlorids und Behandlung des Rückstandes mit Wasser eine Ausscheidung brauner, harziger Flocken, die man zu ihrer Reinigung in Weingeist löst und durch Wasser wieder fällt.

Das Acetylprodukt steht nach dem Waschen und Trocknen ein beim Reiben sehr elektrisch werdendes, zimtbraunes Pulver dar, welches in Alkalien kaum, in Alkohol u. s. w. sehr leicht löslich ist.

Die Verbrennungen dieser bei 110° getrockneten Substanz ergaben folgende Werthe:

C	71.40	71.44
H	4.78	4.81.

Diese stimmen mit den für ein Diacetylprodukt verlangten vollkommen überein:

	$C_{24}H_{16}(C_2H_3O)_2O_5$.	Gef. im Mittel.
C	71.49	71.42
H	4.68	4.79.

¹⁾ Wir müssen bemerken, dass die blaue Fluorescenz auch dann, wenn nur Spuren des grün fluorescirenden Körpers vorhanden sind, nicht wahrzunehmen ist.

Einwirkung von Kali.

Auch dieses Harz lässt sich nicht durch kochende wässrige Alkalien in Resorcin zurückverwandeln.

Schmilzt man aber dasselbe mit Kali, so kann man leicht aus der Schmelze in bekannter Weise Resorcin gewinnen.

Dasselbe wurde wieder durch den Schmelzpunkt, durch seine Reactionen und durch die Analyse verificirt.

	Gefunden.	$C_6 H_6 O_2$.
C	65.41	65.45
H	5.60	5.45.

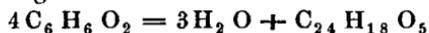
Einwirkung von Brom.

Behandelt man die Lösung des Körpers in Eisessig mit Brom in derselben Weise, wie es bei dem Vorigen angegeben wurde, so erhält man nach Reinigung des Rohproduktes, die wir ebenfalls wie beim früher beschriebenen Bromderivate ausgeführt haben, ein lichtrothes Pulver, welches sich nur schwierig in Alkalien, leicht aber in Alkohol und Eisessig auflöst.

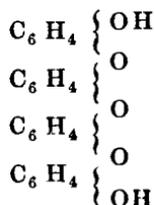
Die bei 105^0 getrocknete Substanz lieferte Zahlen, die eine Vertretung von H_6 durch Br_6 erwiesen.

	Gefunden.	$C_{24} H_{12} Br_6 O_5$.
Br	55.76	55.81.

Das beschriebene, blau dichroistische Harz bildet sich demgemäss nach der Gleichung



und kann daher wohl auch als ein ätherartiges Derivat des Resorcins betrachtet werden, dem folgende Formel zuzuschreiben wäre:



für dieselbe pricht wieder die Bildungsweise, das Acetylprodukt und die Umwandlung in Resorcin durch schmelzendes Kali.

Der Versuch, diesen Körper mit Zinkstaub zu destilliren, lieferte eine geringe Menge eines Oeles, welches dieselben äusseren Eigenschaften besass, wie jenes, welches wir aus dem grün dichroistischen Harze erhalten hatten.

Wir haben uns vergeblich bemüht, die beiden hauptsächlich, durch die Einwirkung von Salzsäure auf das Resorcin entstehenden Reactionsprodukte krystallisirt zu erhalten, ebenso wenig vermochten

wir aus diesen (abgesehen vom Resorcin) krystallisierende Derivate zu erhalten.

Natriumamalgam entfärbt nach Tage langer Einwirkung die alkalische Lösung der beiden Harze, allein es gelingt nicht, das gebildete Reductionsprodukt rein zu erhalten, da dasselbe selbst beim Absättigen in einer Wasserstoffatmosphäre sofort wieder in die ursprünglichen Körper zurückverwandelt wurde.

Phosphorchlorür wirkt selbst bei anhaltendem Kochen auf die beiden Körper nicht ein, Phosphorchlorid hingegen verkohlt sie schon beim gelinden Erwärmen.

Salpetersäure greift die Substanzen sehr heftig an. Zunächst entstehen amorphe, durch Wasser fällbare nitrierte Produkte, welche indess zu einer Untersuchung wenig einladend sind.

Kocht man dagegen eines derselben mehrere Stunden, so lange, bis Wasser keine Trübung mehr hervorruft, so scheidet sich beim Abdampfen der Salpetersäure ein krystallinisches Pulver aus, das von der Lauge getrennt, aus Alkohol umkrystallisirt in kleinen, feinen Nadelchen von schwach gelblicher Farbe erschien.

Zur vollständigen Reinigung wurde die erhaltene Substanz nochmals aus Wasser umkrystallisirt, in welchem sie sehr schwer aber vollständig löslich ist und daraus in feinen, weissen, ziemlich langen Nadeln sich abscheidet.

Die Substanz schmilzt über 300°, lässt sich unzersetzt sublimiren und zeigt alle Eigenschaften der Isophtalsäure.

Die Analyse ergab:

	Gefunden.	$C_8 H_6 O_4$.
C	57.61	57.83
H	3.88	3.61.

Die Ausbeute an Isophtalsäure betrug aus 10 Gr. eines der Resorcinäther etwa 0.5 Gr. reiner Säure.

Die salpetersaure Mutterlauge wurde zur Trockene gebracht, hierauf in Wasser gelöst, von einigen ausgeschiedenen harzigen Flocken getrennt und mit Aether geschüttelt.

Nach dem Verdunsten desselben konnten wir durch nochmaliges Auflösen in Wasser wieder eine Spur Isophtalsäure gewinnen. Das Filtrat von dieser gab nach dem Einengen eine kleine Menge einer krystallinischen Substanz, die sich (besonders durch die empfindliche Cyankaliumreaction) als Pikrinsäure erwies.

Ob derselben auch Styphninsäure beigemischt war, konnte bei der Schwierigkeit, diese Körper zu trennen, nicht ermittelt werden.

Die grösste Menge des angewandten Resorcinäthers wurde bei dieser Behandlungsweise total zerstört, selbst Oxalsäure liess sich kaum qualitativ nachweisen.

Die beschriebene Zersetzung ist daher keine für die Constitution der Resorcinäther beweisende Reaction, zumal, wie schon erwähnt, hierbei krystallisirende Produkte in sehr untergeordneter Menge entstehen.

Die auffallende Bildung der Isophtalsäure lässt sich am ehesten mit der Entstehung von Benzoësäure und Phtalsäure bei der Oxydation des Benzols durch Braunstein und Schwefelsäure nach Carius¹⁾ oder der Bildung von Oxybenzoësäure und Salicylsäure aus Phenol durch schmelzendes Aetzkali, welche der Eine²⁾ von uns beobachtet hat, vergleichen.

Die Lösung A enthält noch etwas Resorcin, welches durch die Salzsäure nicht verändert wurde, geringe Mengen der harzigen Körper und ausserdem Spuren einer krystallisirten, wie es scheint, farblosen Substanz, die aber der Hartnäckigkeit wegen, mit welcher ihr die beschriebenen dichroitischen Harze anhängen, nicht rein dargestellt werden konnte, obzwar wir grosse Quantitäten Resorcin verarbeitet haben.

Die Ausbeute an den beiden ätherartigen Resorcinderivaten ist eine sehr beträchtliche und erreicht circa 85 pCt. vom angewandten Resorcin.

Das Mengenverhältniss beider Aether ist verschieden und wie es scheint von Temperaturschwankungen und von der Einwirkungsdauer abhängig. Eine Ueberführung des grün fluorescirenden Körpers in den mit blauer Fluorescenz gelang nicht.

Schliesslich bemerken wir noch, dass man in der Bildung des ersten Aethers eine Reaction zum Nachweis des Resorcins besitzt, die sich, was ihre Empfindlichkeit betrifft, der Baeyer'schen an die Seite stellen kann.

Man beobachtet die grüne Fluorescenz noch sehr deutlich, wenn man $\frac{1}{3}$ Mgr. Resorcin in einem kleinen Röhrchen mit einem Tropfen Salzsäure einschliesst, dasselbe im Luftbad durch einige Minuten auf 160—180° erhitzt und nach dem Oeffnen ein paar Tropfen Ammoniak einbringt.

Weder die Anwesenheit von Brenzcatechin noch die anderer, schmieriger, das Resorcin häufig verunreinigender Produkte beeinträchtigt das Zutreffen der Reaction.

Ein Gemenge von 1 Mgr. Resorcin und 3 Mgr. Brenzcatechin in obiger Weise behandelt, zeigt die grüne Fluorescenz noch ausnehmend deutlich.

Wien, im Juni 1877.

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. 147. 50.

²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. 156. 93.