

133. Arthur Michael: Ueber die Einwirkung von aromatischen Oxysäuren auf Phenole.

(Eingegangen am 19. März.)

Es kommen in der Natur eine Anzahl Pflanzenstoffe vor, welche die gemeinschaftliche Eigenschaft haben durch Einwirkung von Alkalien in aromatische Oxysäuren und Phenole zu verfallen. Auf synthetischem Wege ist bisher nur eine Verbindung solcher Art dargestellt worden, das von Liebermann¹⁾ und Staedel und Gail²⁾ entdeckte Paradioxybenzophenon. Es ist kaum zu bezweifeln, dass etliche von den Pflanzenstoffen mehratomige hydroxylierte Benzophenone, oder einfache Derivate derselben sind; und eine Methode, die die Bildung von Oxyketonen aus Oxysäuren und Phenolen ermöglicht, stellt die Synthese von einigen der natürlichen Verbindungen in nahe Aussicht. Durch die Einwirkung von Oxysäuren bei hoher Temperatur, oder in Gegenwart von wasserziehenden Mitteln auf Phenole habe ich ein Verfahren zur Darstellung von aromatischen Oxyketonen gefunden. Das mir eben zur Hand kommende Heft des Journals für praktische Chemie enthält eine Mittheilung von Herrn Nencki und Sieber³⁾ über die Verbindungen von Fettsäuren mit Phenolen, welche mich veranlasst, einen Theil meiner Arbeit zu veröffentlichen.

Ein Gemisch von Salicylsäure, Phenol und Zinnchlorid in gleichen Gewichtstheilen im Oelbad auf 115—120° erhitzt, bildet anfangs eine klare, farblose Schmelze, die aber alsbald eine röthlich gelbe Farbe annimmt. Nach einigen Stunden bemerkt man die Ausscheidung von einer rothgelben, krystallinischen Verbindung. Das Erhitzen wird fortgesetzt, so lange die Ausscheidung an Menge zunimmt, eine Operation, die bei Anwendung von 50 g Phenol etwa 20 Stunden in Anspruch nimmt. Die Schmelze wurde mit lauwarmem Wasser extrahirt und das unlösliche, beim längeren Stehen krystallisirende Oel eine halbe Stunde mit einer Lösung von Natriumcarbonat im Ueberschuss ausgekocht. Die alkalische Lösung wurde filtrirt, und ein rascher Strom Kohlensäure durch das kalte Filtrat geleitet. Der sich ausscheidende Niederschlag wurde in wässrigem Natriumhydrat gelöst und abermals mittelst Kohlensäure gefällt. Man erhält auf diese Weise ein zu den meisten Versuchen genügend reines Präparat (Schmelzp. 137°). Zur Analyse wurde es noch zweimal aus heissem Benzol umkrystallisirt.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

¹⁾ Diese Berichte VI, 951; XI, 1434.

²⁾ Diese Berichte XI, 746.

³⁾ Band 23, (N.-F.) 147.

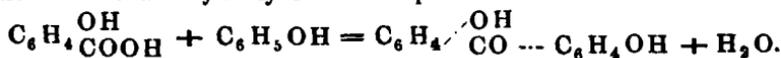
	Berechnet	Gefunden
	für $C_{13}H_{10}O_3$	
C	72.89	72.91 pCt.
H	4.67	4.88 -

Der Körper krystallisirt aus Weingeist in kleinen, aus heissem Wasser bei langsamem Erkalten in grossen, glänzenden, blassgelben Blättern. Aus Benzol erhält man ihn als Pyramide mit gerade angesetzten Endflächen. Er ist in kaltem Wasser fast, in heissem nur spärlich löslich, in Benzol und Alkohol in der Hitze leicht löslich. Von wässrigen Alkalien wird er in der Kälte zu einer gelben Lösung aufgenommen; Kohlensäure fällt daraus die ursprüngliche Substanz. Der Schmelzpunkt liegt bei $143-144^{\circ}$ (uncorr.). Mit Zinnchlorid verbindet er sich zu hellgelben Nadeln; wahrscheinlich die Verbindung, die bei der Darstellung der Substanz aus der Schmelze sich ausscheidet.

Mit 3 Molekülen Essigsäureanhydrid und 1 Th. geschmolzenen Natriumacetats auf dem Wasserbad erhitzt, entsteht ein zweifach acetyliertes Derivat. Dieses bildet weisse Nadeln oder Prismen, die bei $87-88^{\circ}$ schmelzen. Sie sind in heissem Alkohol leicht, in heissem Wasser mässig schwer löslich. Concentrirte kochende Kalilauge nimmt sie allmählig mit gelber Farbe auf, unter Regeneration der ursprünglichen Substanz. Die Analyse der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Verbindung ergab Zahlen, die der Formel $C_{13}H_8O_3(C_2H_3O)_2$ entsprechen:

	Berechnet	Gefunden
C	68.47	68.71 pCt.
H	4.69	4.98 -

Ueber die Entstehung der Verbindung $C_{13}H_{10}O_3$ kann man sich leicht Rechenschaft geben. Sie wird aus einem Molekül Salicylsäure und einem Molekül Phenol durch Verlust von einem Molekül Wasser gebildet und ist, nach Zusammensetzung und Eigenschaften, als ein zweifach hydroxyliertes Benzophenol aufzufassen:



Man kann sie, zur Unterscheidung von dem Paradioxybenzophenon, Salicylphenol nennen.

Entsprechend dieser Constitution wird der Körper durch nascirenden Wasserstoff in ein Dioxybenzohydrol überführt. Man reducirt in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam, bis die Lösung farblos wird, filtrirt und leitet durch das Filtrat Kohlensäure, bis alles gefällt wird. Da es nicht gelang den Niederschlag aus irgend einem Lösungsmittel zu krystallisiren, wurde er zur weiteren Reinigung in Kalilauge gelöst, abermals mittelst Kohlensäure gefällt, filtrirt, mit Wasser gut ausgewaschen und im Vacuum getrocknet:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_4OHCHOH = C_6H_4OH$	
C	72.22	71.98 pCt.
H	5.55	5.44

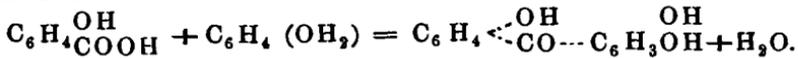
Er stellt einen weissen, amorphen Körper dar, der beim Reiben stark elektrisch wird. In kaltem Wasser unlöslich, löst er sich in heissem Alkohol leicht auf. Der Schmelzpunkt liegt bei 160—165° unter Zersetzung.

Zur Darstellung eines Oxyketons aus Salicylsäure und Resorcin ist die Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels nicht nothwendig. Man erhitzt gleiche Gewichtstheile dieser Substanzen fünfzehn Stunden im Oelbad auf 195—200°. Die braune, geschmolzene Masse wurde in kaltes Wasser gegossen und der Niederschlag mit einer verdünnten Natriumcarbonatlösung ausgezogen, wobei eine braune Substanz und unveränderte Salicylsäure in Lösung gehen. Die vollständige Reinigung des Rückstandes bot Schwierigkeiten. Am vortheilhaftesten wurde er in heissem Alkohol gelöst und Wasser zugefügt, bis Trübung eintrat. Beim langsamen Erkalten schieden sich gelbe Krystalle aus der Lösung ab. Dieses Verfahren wurde zweimal wiederholt, und die Krystalle zuletzt einmal aus kochendem Petroleumäther, zu dem man wenig Chloroform hinzugesetzt hatte, umkrystallisirt.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für C ₁₃ H ₁₀ O ₄	Gefunden
C	67.82	67.79 pCt.
H	4.35	4.59 -

Aus Weingeist erhält man den neuen Körper als glänzende, blassgelbe Blätter; aus Petroleumäther dagegen als matte, blassgelbe, astförmige Krystallgruppen. Er ist auch in heissem Wasser nur wenig löslich; in heissem Wasser und Alkohol und Benzol leicht löslich. Von wässrigem Kaliumhydrat wird er in der Kälte mit gelber Farbe aufgenommen. Von verdünnten Lösungen, kohlen-sauren Alkalien wird er in der Kälte nicht gelöst, beim Erhitzen löst er sich allmählig darin auf und wird wieder aus der Lösung durch Kohlensäure gefällt. Die Krystalle schmelzen bei 133—134° und erstarren bei 116—117°. Dieser Körper lässt sich als ein dreifach hydroxyliertes Benzophenon auffassen.



Ihr niedriger Schmelzpunkt scheint aber stets auf das Hydrat eines Oxybenzophenonoxyds hinzudeuten. Essigsäureanhydrid wirkt leicht auf den Körper ein, es ist aber bisher nicht gelungen das Reaktionsprodukt im festen Zustande zu erhalten.

Ich habe versucht, durch Einwirkung von Oxysalicylsäure auf Hydrochinon das Euxanthon synthetisch darzustellen. Es ist mir auch gelungen, diesen oder einen ihm sehr ähnlichen Körper zu erhalten.

Buffalo, V. S. Amerika, 2. März 1881.