

Analyse des rohen nur mit Schwefelkohlenstoff gereinigten Produkts.

0.1853 g Sbst.: 0.3705 g CO₂, 0.0483 g H₂O. — 0.0749 g Sbst.: 7.7 ccm N (22°, 724 mm).

C₁₆H₁₀O₂N₂. Ber. C 73.28, H 3.81, N 10.69.
Gef. » 73.06, » 3.91, » 11.02.

**61. F. Henrich, W. Schmidt und F. Roßteutscher:
Über ein Oxydationsprodukt des Orcins¹⁾.**

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chem. Universitätslaboratorium in Erlangen.]

(Eingegangen am 20. März 1915.)

Bei den Untersuchungen des einen von uns (H.) über die Farbstoffe des Lackmus und der Orseille, die aus äußeren Gründen nur langsam voranschreiten können, wurde schon vor einer Reihe von Jahren²⁾ beobachtet, daß Orcin sich in alkalischer Flüssigkeit leicht und rasch oxydiert. Eine anfangs fast farblose Lösung von 1 Mol. Orcin und 1 Mol. Ätzalkali überzieht sich, da wo sie mit der Luft in Berührung kommt, mit braunen Schlieren, die rasch die ganze Flüssigkeit durchsetzen, um sie bald einheitlich braun zu färben. Nach 14 Tagen ist die Flüssigkeit tief dunkel.

Alle alkalischen Lösungen, die so erhalten wurden, gaben, wenn sie ziemlich konzentriert waren, beim Ansäuern ein dunkles, zähflüssiges Öl. Dies Öl ließ sich bei manchen dieser Portionen durch längeres Zerdrücken mit oft erneuertem Wasser in eine feste, bröckelige Masse verwandeln. Bei andern Portionen war das Öl aber nicht zum Erstarren zu bringen, so lange man es auch mit Wasser zerdrücken mochte. Es zeigte sich schließlich, daß die Öle beim Behandeln mit Wasser immer fest wurden, wenn Orcin in Kaliumhydroxyd gelöst war³⁾.

¹⁾ Diese Arbeit ist, besonders was den theoretischen Teil anbetrifft, noch nicht abgeschlossen. Da wir unsere gemeinschaftliche Arbeit abbrechen müssen, erfolgt diese Veröffentlichung schon jetzt.

²⁾ Vergl. die Dissertationen meiner Schüler G. Taubert, Erlangen 1910, H. Goebell, Erlangen 1911 und W. Schmidt, Hanau 1912.

³⁾ War das Orcin in Natronlauge gelöst, so wurde das Öl nicht fest. Hier scheint die Oxydation zudem langsamer vor sich zu gehen, eine Erscheinung die man öfters beobachtet. In anderem Zusammenhang fand ich z. B.,

Das feste, bröckelige Oxydationsprodukt ließ sich nun besonders aus verdünntem Alkohol (1 Alk : 4 H₂O) umkrystallisieren und gab dabei schöne, rechteckige Kryställchen, die dunkelorange gefärbt waren, meist bei 180° zu sintern begannen und bei 185—187° unter Zersetzung schmolzen. Das Umkrystallisieren erwies sich bei dieser Substanz als eine subtile Operation. Bei raschem Arbeiten, insbesondere bei nicht zu langem Erhitzen, gelang es mit leidlicher Ausbeute. Erhitzt man länger, so nahm die Ausbeute ab, das Produkt wurde weniger schön und verschmierte zum größten Teil in der Lösung.

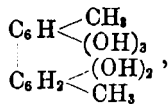
Man konnte als Oxydationsprodukt des Orcins ein Oxy-toluchinon erwarten. Manche Analysen stimmten auch einigermaßen auf Mono-oxy-toluchinon, aber andere, besonders die der krystallisierten Proben wieder nicht. Dann zeigte der Körper äußere Eigenschaften, die nicht mit denen von bekannten einfachen Oxy-chinonen übereinstimmten, wie ein Vergleich mit Mono- und Dichlor-oxy-toluchinon lehrte.

Da so eine Aufklärung des Oxydationsproduktes nicht erwartet werden konnte, versuchten wir es durch Untersuchung von Derivaten. Es ließ sich von dem Körper ein Reduktionsprodukt leicht darstellen und reinigen. Er wurde fein gepulvert, in Wasser suspendiert und dann Schwefeldioxyd eingeleitet. Dabei ging der Körper allmählich in Lösung und es entstand eine klare, schwach rötlich gefärbte Flüssigkeit. Sie wurde nach einigem Stehen öfters ausgeäthert. Beim Abdestillieren der Ätherauszüge hinterblieb eine graue Krystallmasse, die sich aus schwefligsäurehaltigem Wasser gut umkrystallisieren ließ. Zuerst entstanden schwach rötlich gefärbte Krystalle, nach Anwendung von Tierkohle aber farblose Nadeln, die alle Eigenschaften eines Hydrochinons zeigten: sich beim Stehen an der Luft langsam oxydierten, Silberlösung reduzierten usw.

Die Analyse ergab hier C 64.18, H 5.43 %, während sich für ein Hydro-oxy-toluchinon, d. i. Trioxy-toluol, CH₃.C₆H₂(OH)₃, C 60.0, H 5.7 % berechneten. Die Verbindung war also wesentlich reicher an Kohlenstoff als man bei einem einfachen Benzolderivat erwarten

daß die Lösung von Natriumhydrosulfit in Natronlauge, die H. Franzen, B. 89, 2069 [1906], zur Absorption des Sauerstoffs empfiehlt, dies Gas viel langsamer aufnimmt, wie eine Lösung des gleichen Salzes in Kalilauge, die sehr rasch absorbiert und die auch Treadwell empfiehlt (s. Quantitative Analyse, Bd. II, S. 624 [1911].) Das gleiche hat man schon längst bei der alkalischen Pyrogallollösung gefunden, bei der die meisten Vorschriften angeben, daß man Kalilauge für die Absorptionslösung benutzen soll. H.

konnte, und so mußte ein Diphenylderivat vorliegen. Die Berechnung stimmte denn auch sehr gut auf ein Pentaoxy-ditolyl:



für das sich C 64.1 und H 5.3 % berechnen.

Wenn diese Ansicht richtig war, dann mußte bei der Acetylierung des Reduktionsproduktes ein Pentaacetylderivat entstehen, dessen Zusammensetzung man außer durch die Elementaranalyse durch eine quantitative Acetylbestimmung kontrollieren konnte. In der Tat ließ sich ein Acetylderivat gewinnen, bei dem nicht nur diese Erwartungen eintrafen, sondern das auch eine Molekulargewichtsbestimmung ermöglichte, die auf den erwarteten Wert stimmte. Damit dürfte erwiesen sein, daß das Reduktionsprodukt in der Tat ein Pentaoxy-ditolyl ist.

Da nun dies Pentaoxy-ditolyl durch Aufnahme von Sauerstoff leicht in das ursprüngliche Oxydationsprodukt des Orcins zurückgeht, so muß dies auch ein Ditolylderivat sein, für das als wahrscheinlichste Formel die eines Oxychinons, $(\text{OH})_2(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{O})_2(\text{CH}_3)(\text{OH})$ in Betracht kam. Darauf stimmten indessen die Analysen der umkrystallisierten Produkte nicht. Darum analysierten wir das Produkt, das beim Ansäuern einer verdünnten Oxydationslösung entstanden war, und das einen Aschengehalt von nur 0.04 % zeigte. Es ergaben sich Zahlen, die für obiges Oxychinon zu niedrig waren, aber auf eine um $1 \text{ H}_2\text{O}$ reichere Formel stimmten. Nun ließ sich in der Tat durch 2—3-stündiges Erhitzen auf 145° genau ein Molekül Wasser austreiben. Die Analyse stimmte nun auf den Körper $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$, also auf das obige Oxychinon.

Über die Konstitution und den Bildungsmechanismus dieses Oxydationsproduktes sind Versuche auch mit anderen Phenolen im Gange, konnten aber noch nicht abgeschlossen werden. Der eine von uns wird sie mit anderen Fachgenossen fortsetzen.

Oxydation von Orcin in alkalischer Lösung.

200 g Orcin wurden in einer Reibschale mit etwas Wasser zerrieben und durch Zugeben einer Lösung von 100 g Kaliumhydroxyd in 200 ccm Wasser in Lösung gebracht. Nachdem diese Lösung durch Glaswolle in eine große Porzellanschale filtriert und auf 3500 ccm verdünnt war, wurde sie 14 Tage lang an der Luft stehen gelassen, wobei sie sich mehr und mehr braun färbte. Um den Gang der Oxydation zu verfolgen, wurden Tag für Tag 2.5 ccm Lösung herausge-

nommen und mit 1.5 ccm 2*n*-Salzsäure versetzt. Schon nach zwei-tägiger Oxydation schied die angesäuerte Flüssigkeit geringe Mengen von Krystallen ab. Nach dreitägiger Oxydation entstanden aus der Probeflüssigkeit rubinrote Krystalle, wenn sie 5 Stunden gestanden hatte und nach einer Einwirkung von 5 Tagen schied sich nach kurzem Stehen ein krystallinischer, braunroter Körper ab. Die Menge dieses Oxydationsproduktes nahm bis zum 14. Tage zu, dann blieb sie einige Tage lang konstant. Nun wurde angesäuert und der Niederschlag nach eintägigem Stehen abgesaugt und gewaschen. Nach dem Trocknen lag eine braunrot gefärbte, krystallinisch aussehende Masse vor, die nur 0.04 % Asche enthielt. Aus verdünntem Alkohol oder Eisessig ließ sich der Körper umkrystallisieren, wenn man nur kurze Zeit erhitze. Die so erhaltenen rubinroten Kryställchen schmolzen zwischen 178° und 181° unter Zersetzung.

Die Analyse des Rohproduktes ergab folgende Resultate:

0.1668 g Sbst.: 0.3707 g CO₂, 0.0734 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₅ + H₂O. Ber. C 60.4, H 5.0.

Gef. » 60.61, » 4.92.

In der Tat ließ sich die Substanz in 2—3 Stunden bei 145° bis zur Gewichtskonstanz trocknen: 0.1298 g Sbst. verloren dabei 0.0085 g H₂O, d. h. 6.55 %, während sich 6.47 % berechnen. Die Analyse stimmte jetzt auf das erwartete Oxydationsprodukt:

0.1772 g Sbst.: 0.4173 g CO₂, 0.0752 g H₂O. — 0.1213 g Sbst.: 0.2886 g CO₂, 0.0482 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₅. Ber. C 64.6, H 4.6.

Gef. » 64.23, 64.89, » 4.76, 4.45.

Das Oxydationsprodukt des Orcins in alkalischer Lösung zersetzt sich — im Schmelzpunktröhrchen erhitzt — bei 195° ziemlich stürmisch. In Aceton, Alkohol und Eisessig ist der Körper schon in der Kälte sehr leicht, resp. leicht löslich. Äther löst in der Kälte schwer, in der Wärme etwas leichter auf. Benzol, Ligroin und Chloroform lösen in der Kälte sehr wenig, in der Wärme wenig. — Sodalösung nimmt den Körper schon in der Kälte leicht auf.

Zur Reinigung kann man den Körper auch in das Bariumsalz verwandeln und daraus wieder abscheiden: 0.5 g wurden mit wenig Wasser übergossen und mit 1.5 g BaCO₃ auf dem Wasserbad einige Zeit erwärmt. Die Flüssigkeit färbte sich bald braunrot und wurde dann heiß filtriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Als das Filtrat nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure angesäuert wurde, schieden sich daraus Nadelchen ab, die bei der Analyse folgendes Resultat gaben:

0.1079 g Sbst.: 0.2398 g CO₂, 0.0455 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₅ + H₂O. Ber. C 60.40, H 5.00.

Gef. » 60.61, » 4.73.

Als das Orcin-Oxydationsprodukt in üblicher Weise mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom destilliert wurde, ging eine braunölige Masse über, die in Äther aufgenommen und dann mit Natronlauge und Wasser gewaschen wurde. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers hinterblieb wenig eines schweren braunen Öls, das nicht erstarrte und nicht näher untersucht werden konnte. Jedenfalls war Toluol nicht nachzuweisen.

Acetylderivat des Oxydationsprodukts.

1 g Oxydationsprodukt wurde in 10 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid gelöst und dann $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Drahtnetze unter Rückfluß erhitzt. Nachdem die Reaktionsflüssigkeit im Vakuum eingedampft war, wurde das zurückbleibende, braungelbe Harz mit Wasser stehen gelassen. Nach zwei Tagen war es in einen gelben, pulverisierbaren Körper übergegangen, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Kalk und Schwefelsäure gut getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 1.2 g. Der Körper ließ sich aus Benzol-Ligroin (1 : 4) reinkristallisieren und schmolz dann bei 127°. Die Analyse stimmte auf ein Triacetylderivat:

0.16 g Sbst.: 0.3634 g CO₂, 0.0691 g H₂O. — 0.1488 g Sbst.: 0.3382 g CO₂, 0.0632 g H₂O. — 0.246 g Sbst.: 0.1161 g Essigsäure (Acetylbestimmung nach W.)

C₂₀H₁₈O₈. Ber. C 62.18, H 4.66, CH₃.CO 33.42.

Gef. » 61.98, 61.99, » 4.84, 4.76, » 33.82.

Das Acetylderivat des Oxydationsprodukts ist leicht löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, Eisessig und Essigsäureanhydrid. Alkohol und Ligroin lösen in der Kälte schwer, beim Erwärmen leichter. Kalte Alkalilauge greift den Körper kaum an, heiße löst ihn mit braunroter Farbe. Mit alkoholischem Kali wird er sofort braunrot. Kocht man die gelbe Lösung in Eisessig mit Zinkstaub, so wird sie bald farblos.

Reduktion des Oxydationsprodukts.

10 g fein gepulvertes Oxydationsprodukt des Orcins wurden in 200 ccm Wasser aufgeschlämmt und schweflige Säure bis zur völligen Sättigung eingeleitet. Die dunkle Masse geht dabei zum größten Teil in Lösung, zum kleineren Teil verwandelt sie sich in ein fast weißes Pulver. Nach vollendeter Reduktion wurde abgesaugt und das Filtrat mehrmals ausgeäthert. Nachdem die ätherische Lösung mit Glaubersalz getrocknet war, wurde sie filtriert und der Äther abdestilliert. Es hinterblieb eine grauweiße Masse, die aus Wasser, das schwellige

Säure enthielt, umkrystallisiert wurde. Es entstanden so fast rein weiße Nadelchen, die nach vorherigem Sintern bei 254° unter Dunkel-färbung schmolzen. Die Analyse stimmte auf ein Pentaoxy-ditolyI.

0.1462 g Sbst.: 0.3429 g CO₂, 0.0728 g H₂O. — 0.1691 g Sbst.: 0.397 g CO₂, 0.0811 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₅. Ber. C 64.1, H 5.3.
Gef. » 63.97, 64.03, » 5.57, 5.38.

Eine besondere Prüfung zeigte, daß der Körper keinen Schwefel enthält.

Das Pentaoxy-ditolyI ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Benzol, Ligroin und Äther. Am besten läßt es sich aus Wasser umkrystallisieren, das etwas schwebliche Säure gelöst enthält. Der Körper reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Kupferlösung. Löst man ihn in verdünnter Schwefelsäure und setzt die berechnete Menge Bichromat zu, so wird er zu dem ursprünglichen Chinon zurückoxydiert.

2.7 g Pentaoxy-ditolyI wurden in 30 ccm Wasser, die 1.5 g reine konzentrierte Schwefelsäure enthielten, gelöst und bei Zimmertemperatur eine Auflösung von 1.1 g Kaliumbichromat in möglichst wenig Wasser zugesetzt. Die Lösung färbt sich sofort rotbraun und beginnt bereits nach wenigen Minuten Krystalle des Oxydationsproduktes abzuschneiden, die sich rasch vermehren.

Das Gleiche findet allmählich statt, wenn man das Hydrochinon in alkalischer Lösung an der Luft stehen läßt, rasch, wenn man Wasserstoffsperoxyd zusetzt.

1.3 g Hydrochinon wurden in 20 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz von 0.7 g Kalilauge an der Luft stehen gelassen. Sogleich bildeten sich rotbraune Schlieren und bald war die Flüssigkeit dunkelrotbraun gefärbt. Als nach zweitägigem Stehen angesäuert wurde, schieden sich die dunkelrotbraunen Krystalle des Oxydationsproduktes ab.

0.262 g (1 Mol.) Hydrochinon in 25 ccm Wasser gelöst, das 0.7 g KOH (1 Mol.) enthielt, wurden mit 0.034 g H₂O₂ (1 Mol.) versetzt. Nach halbtägigem Stehen wurde angesäuert, wobei sich das Oxychinon in dunkelrotbraunen Krystallen abschied.

0.1524 g Sbst.: 0.3365 g CO₂, 0.0666 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₅ + H₂O. Ber. C 60.40, H 5.00.
Gef. » 60.22, » 4.90.

Acetylderivat des Pentaoxy-ditolyIs.

5 g reines Hydrochinon wurden mit 50 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid 1/2 Stunde auf dem Drahtnetz unter Rückfluß erhitzt und dann die Flüssigkeit im Vakuum völlig abdestilliert. Es hinterblieb ein Krystallkuchen, der mit Wasser über Nacht stehen gelassen wurde. Dann ließ er sich zu

einem Pulver zerdrücken und wurde nun abgesaugt, gewaschen und über Kalk und Schwefelsäure im Vakuumexsiccator getrocknet.

Aus Benzol-Ligroin (1 : 1) umkrystallisiert entstanden weiße Kryställchen von Schmp. 155° Analyse, Acetylbestimmung und Molekulargewichtsbestimmung stimmten auf ein Pentaacetylderivat.

0.188 g Sbst.: 0.4227 g CO₂, 0.0911 g H₂O. — 0.1274 g Sbst.: 0.2854 g CO₂, 0.0602 g H₂O. — 0.268 g Sbst.: 0.1711 g CH₃COOH. — 0.2698 g Sbst.: 0.1723 g CH₃.COOH.

C₂₄H₂₄O₁₀. Ber. C 61.01, H 5.1, COCH₃ 45.55.
Gef. » 61.32, 61.1, » 5.43, 5.3, » 45.75, 45.77.

Eine Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung mit Chloroform (K = 35.9) als Lösungsmittel ausgeführt. Angewendet wurden 33 g Chloroform:

0.3179 g Sbst. erniedr. deren Gefrierp. um 0.071°.	Daraus: Gef. M 497	} Ber. M 472.
0.4291 g » » » » » 0.096°.	» » » 486	
0.5711 g » » » » » 0.132°.	» » » 471	

Das Pentaacetyloxy-ditolyl ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig und Essigsäureanhydrid, schwieriger in Äthylalkohol, schwer in Äther und Ligroin. Von Alkalien wird es erst in der Wärme angegriffen.

62. B. Tollens: Über die Molekulargewichte der doppelte Schmelzpunkte zeigenden Monochlor-essigsäure und α - β -Dibrom-propionsäure.

(Eingegangen am 20. März 1915.)

Bei den von mir vor langer Zeit ausgeführten Arbeiten über die α - β -Dibrom-propionsäure¹⁾, CH₂Br.CH Br.COOH, und die Monochlor-essigsäure²⁾ hat sich gezeigt, daß diese Säuren, ähnlich wie z. B. das Benzophenon³⁾, das Arbutin⁴⁾ und das Methyl-arbutin, doppelte Schmelzpunkte besitzen, indem sie Krystalle bilden, von denen die niedriger schmelzenden (labilen) leicht in die höher schmelzenden (stabilen) sich umwandeln, welche dann bei gewöhnlicher Temperatur unverändert bleiben.

¹⁾ B. 8, 1452 [1875]; A. 167, 222, 240 [1873].

²⁾ Ebenso, B. 17, 664 [1884].

³⁾ Zincke, A. 159, 379 [1871]; B. 4, 298, 509, 576 [1871]. — R. Moyer, B. 22, 550 [1889]; 26, Ref. 380 [1893]. — s. a. Tanatar, Bl. [3] 12, 358 [1894].

⁴⁾ Mannich, Ar. 250, 547; C. 1912, II, 1924.