

Die Krystalle (D), aus Äther umkrystallisiert und auf Ton mit Petroläther gewaschen, bildeten hell bräunliche Nadeln und schmolzen bei 205—206° unter starker Kohlensäure-Entwicklung. Diese Substanz löst sich sowohl in Alkali, als auch in Soda-Lösung farblos. Sie ist in Alkohol leicht löslich; die Lösung wird durch Eisenchlorid braunrot bis weinrot gefärbt. Im Probierrohr über freier Flamme erhitzt, spaltet sie Kohlensäure ab und gibt Orcinmonomethyläther (Schmp. 62°).

0.0632 g Stbst.: 0.1224 g CO₂, 0.0285 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₆. Ber. C 52.82, H 4.56.

Titration: 0.0176 g Stbst. neutralisierten 1.52 ccm $n/_{10}$ -KOH.

C₁₀H₁₀O₆. Mol.-Gew. ber. 226, gef. 231.

184. Yasuhiko Asahina und Ei-iti Ishibashi: Über Oxy- β -orcin (1.4-Dimethyl-2.3.5-trioxy-benzol).

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]

(Eingegangen am 18. März 1929.)

Bei der Untersuchung der Thamnolsäure haben Asahina und Ihara¹⁾ mit einer Verbindung zu tun gehabt, die das bisher noch unbekante Oxy- β -orcin zu sein schien. Die Darstellung des in Frage stehenden Dimethyloxyhydrochinons gelingt nach der Thieleschen allgemeinen Methode sehr leicht:

Triacetat des Oxy- β -orcins.

6 g *p*-Xylochinon werden mit 50 g Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 5 g konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt, bis die gelbe Farbe des Chinons verschwunden ist. Dann gießt man das Produkt in Wasser ein, saugt den krystallinischen Niederschlag ab und löst ihn aus heißem Xylol um. Die so gereinigte Substanz bildet feine, farblose Nadeln vom Schmp. 108° und ist in den gewöhnlichen organischen Solvenzien leicht löslich.

0.0895 g Stbst.: 0.1970 g CO₂, 0.0451 g H₂O.

C₁₄H₁₆O₆. Ber. C 60.00, H 5.71. Gef. C 59.78, H 5.63.

Oxy- β -orcin.

4 g Triacetat wurden in 70 g konz. Salzsäure, die mit 70 ccm Wasser verdünnt war, eingetragen und auf dem Drahtnetz gekocht, bis sich die Substanz klar aufgelöst hatte, was etwa 20 Min. in Anspruch nahm. Dann wurde das Produkt noch mit etwas Wasser verdünnt und mit Äther erschöpfend extrahiert. Beim Verdampfen der ätherischen Lösung ergab sich ein hell rötlich gefärbter, krystallinischer Rückstand, der, aus Benzol umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 158° bildete. Ausbeute 1.3 g. In Wasser löst sich das Oxy- β -orcin leicht mit purpurroter Farbe, die beim Erwärmen oder durch Spuren Alkali in dunkelviolettblau übergeht. In Äther und Alkohol ist es ebenfalls leicht löslich; durch Eisenchlorid wird die alkoholische Lösung goldgelb gefärbt, auf Zusatz von Bicarbonat schlägt die Farbe in dunkelbraun um. Trägt man die Krystalle in eine Chlorkalk-Lösung

¹⁾ vergl. voranstehende Abhandlung.

ein, so bemerkt man eine vorübergehende purpurrote Färbung und erhält schließlich eine gelbe Lösung. Verreibt man die Krystalle mit festem Kali, so färben sie sich zunächst grün und dann dunkelviolett.

0.0985 g Sbst.: 0.2244 g CO₂, 0.0568 g H₂O.

C₉H₁₀O₃. Ber. C 62.23, H 6.53. Gef. C 62.02, H 6.45.

Tribenzoat des Oxy-β-orcins: 0.3 g Oxy-β-orcin wurden in 6 ccm Pyridin gelöst, mit 0.3 g Benzoesäure-anhydrid versetzt und 1/2 Stde. auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Dann wurde das Produkt in Wasser eingegossen und der dabei entstandene, klebrige Niederschlag, nach gründlichem Waschen mit Wasser, aus Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltene Substanz bildet feine, weiße, in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Prismen vom Schmp. 156°. Ausbeute 0.6 g.

0.0942 g Sbst.: 0.2572 g CO₂, 0.0408 g H₂O.

C₂₉H₂₂O₈. Ber. C 74.66, H 4.76. Gef. C 74.45, H 4.85.

185. G. A. Rasuwajew: Merichinoide Derivate der Phenarsazinreihe (II. Mitteilung).

[Aus d. Chem. Institut d. Akad. d. Wiss. in Leningrad.]

(Eingegangen am 2. Januar 1929.)

In der vorausgegangenen Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, daß verschiedene Dihydro-phenarsazin-As-Derivate mit ungleicher Leichtigkeit ein Atom Wasserstoff pro Molekül unter Bildung intensiv gefärbter Lösungen merichinoider Derivate addieren können. Diese Lösungen zeichneten sich durch scharf ausgeprägte Radikal-Eigenschaften aus: sie addierten unter Entfärbung Halogene, Stickoxyd, Luft-Sauerstoff.

Eine genauere Untersuchung der Einwirkung von Sauerstoff auf die ungesättigten farbigen Lösungen der reduzierten Dihydro-phenarsazin-Derivate hat erwiesen, daß hier zwei Reaktionen nebeneinander hergehen: die erste, sehr schnell verlaufende, besteht in der Abspaltung des bei der Reduktion angelagerten Wasserstoffs, und die zweite, langsam verlaufende, ist die weitere Oxydation des betreffenden Derivates zu Phenarsazinsäure, C₆H₄ $\left\langle \begin{array}{c} \text{As}(:\text{O})(\text{OH}) \\ \text{N} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$ ²⁾. Die Sauerstoff-Absorption durch die reduzierte Lösung verläuft anfangs schnell, verlangsamt sich dann aber plötzlich stark, wobei die Lösung ihre Färbung verliert; die Menge des absorbierten Sauerstoffs entspricht annähernd 1/4 Mol. auf 1 Mol. der untersuchten Verbindung, d. h. der zur Abspaltung des bei der Reduktion addierten Wasserstoff-Atoms notwendigen Menge; die weitere Oxydation dauert viele Tage.

Je nach dem am As-Atom haftenden Substituenten verläuft die Reduktions-Reaktion mehr oder weniger leicht und vollständig. Am leichtesten wird das Formiat reduziert, schwerer das Chlorid; das Jodid widersteht der Reduktion.

¹⁾ B. 62, 605 [1929].

²⁾ B. 62, 609 [1929], Z. 4 v. u. ist statt „Phenarsinsäure“, Phenarsazinsäure zu lesen.