

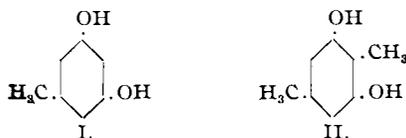
Die Verfasser glaubten, bei dem gegebenen Anlaß einmal ausführlicher auf die neuen Gesichtspunkte hinweisen zu sollen, die sich aus der Verfeinerung unserer Vorstellungen über die „Konstitution“ durch den Mesomerie-Begriff für manche bisher umstrittene Probleme ergeben. Die optischen Untersuchungs-Methoden sind Vergleichs-Methoden; keine Konstitutionsformel hätte auf optischem Wege gefunden werden können, wenn nicht vorher auf chemischem Wege Konstitutionsformeln für andere Verbindungen erschlossen worden wären, mit denen der optisch untersuchte Stoff verglichen wird. Es kam uns darauf an, zu zeigen, daß die Mesomerie-Vorstellung scheinbare Widersprüche zu klären imstande ist und die Zusammenhänge zwischen „Konstitution“ und Lichtabsorption deutlicher erkennen läßt.

Istanbul und Ludwigshafen a. Rh., Juli/August 1938.

337. F. Henrich: Über die Autoxydation des Orcins und *p*-Xylorcins in alkalischer Lösung.

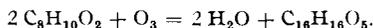
[Aus d. chem. Universitäts-Laborat. Erlangen.]
(Eingegangen am 2. September 1938.)

Vor einer Reihe von Jahren hatte ich gefunden¹⁾, daß sich eine alkalische Lösung von Orcin (I) beim Stehenlassen an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff dunkel färbte. Nach Beendigung der Oxydation konnte aus dieser Lösung zuerst in pechartiger, später in krystallisierter Form ein Körper erhalten werden, dessen Analyse und Molekulargewichtsbestimmung auf die Formel $C_{14}H_{12}O_5$ stimmte, und der Derivate dieser Formel gab (s. l. c.).



Als die **Versuche auf ein** Homologes des Orcins, das *p*-Xylorcin II (auch β -Orcin genannt) **ausgedehnt** wurden, ergaben sich **ähnliche Erscheinungen**, aus **denen dann auch** der Bildungsmechanismus der Oxydationsprodukte **abgeleitet werden konnte**.

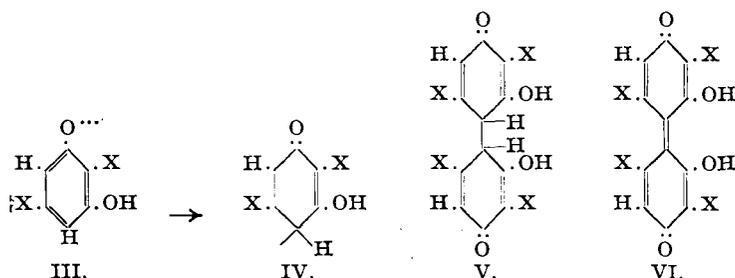
Ließ man eine Lösung von *p*-Xylorcin in verd. Kalilauge einige Tage an der Luft stehen, so schied sich das schwer lösliche Kaliumsalz eines Oxydationsproduktes ab. Dadurch blieb die Oxydation auf dieser Stufe stehen. Analyse des Kaliumsalzes sowie Analyse und Molekulargewichtsbestimmung des daraus abgeschiedenen Körpers zeigten, daß ihm die Formel $C_{16}H_{16}O_5$ zugrunde liegen mußte. Er konnte danach durch Oxydation des *p*-Xylorcins nach folgender Gleichung entstanden sein:



Aus 2 Mol. $C_8H_{10}O_2$ hatte sich also bei der Oxydation 1 Mol. mit der doppelten Anzahl von Kohlenstoffatomen gebildet. Der neue Körper gab ein Triacetylderivat, wodurch bewiesen war, daß auch noch ein Wasserstoffatom des Benzolkerns zur Hydroxylgruppe oxydiert worden war.

. ¹⁾ B. 48, 485 [1915].

Von ausschlaggebender Wichtigkeit für die Erklärung des Bildungsmechanismus der Oxydationsprodukte aus Orcin und *p*-Xylorcin ist die Tatsache, daß deren Autoxydation nur in alkalischer, nicht in neutraler oder saurer Lösung stattfindet. Es muß also ein Alkalisalz in wäßriger Lösung gebildet werden und damit teilweise Ionisation eintreten, wenn Autoxydation stattfinden soll. Offenbar wird durch die Salzbildung der Rest des *m*-Diphenols leichter umlagerbar, und ich nehme — um zunächst nur eine Strukturmöglichkeit herauszugreifen — die Umlagerung eines *m*-Dioxybenzol-Ions nach III \rightarrow IV an.



Dabei entsteht eine freie Valenz. Durch diese freie Valenz können sich zwei Moleküle zu einem Diphenylderivat zusammenlagern und V bilden, das sofort durch Autoxydation leicht in VI übergehen kann. Ein Körper dieser Zusammensetzung wurde aus einer oxydierten alkalischen *p*-Xylorcin-Lösung tatsächlich einmal erhalten. Auch sein Acetylderivat stimmte auf ein der obigen Formel entsprechendes Diacetylderivat. Meist geht aber die Oxydation weiter, indem bei Annahme einer Chinongruppe noch ein Wasserstoffatom durch den Sauerstoff der Luft in eine OH-Gruppe verwandelt wird. Der so entstehende Körper VII scheidet sich dann als schwer lösliches Kaliumsalz ab und wird so weiterer Oxydation entzogen. Tatsächlich sind die aus den Orcinen bei der Autoxydation erhaltenen Hauptprodukte Trioxyderivate der Formel VII oder einer isomeren Form. Sie geben je ein Triacetylderivat und nach der Reduktion ein Pentaacetylderivat, kurz sie verhalten sich der Formel VII entsprechend.

Beschreibung der Versuche.

Oxydation von *p*-Xylorcin in alkalischer Lösung.

8.4 g *p*-Xylorcin wurden in einer Lösung von 8.2 g Kaliumhydroxyd (2 Mol.) in 100 ccm Wasser gelöst; dann wurde auf 165 ccm verdünnt und unter Umrühren stehengelassen. Im Laufe von 8—10 Tagen schied sich 8 g eines dunklen Kaliumsalzes aus, das aus konzentrierter wäßr. Lösung in schönen Krystallen herauskam.

0.194 g K-Salz: 0.0502 g K_2SO_4 .

$C_{18}H_{11}O_5K$. Ber. K 11.96. Gef. K 11.71.

Aus der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes fiel beim Ansäuern erst gelb, dann rot werdend ein Niederschlag aus, der nach dem Trocknen nach etwa 10-stdg. Stehenlassen aus viel Benzol (auch Xylol) schöne hochrote Krystalle bildete. Die Substanz sintert bei 185—195° und schmilzt bei ungefähr 195—197°.

4.620 mg Sbst.: 11.295 mg CO₂, 2.362 mg H₂O. — 25.475 mg in 4 ccm Alkohol erhöhten den Siedepunkt um 0.032°.

C₁₆H₁₆O₈. Ber. C 66.7, H 5.5, Mol.-Gew. 288.
Gef. „ 66.68, „ 5.72, „ 289.

Die Krystalle geben ein rotes Pulver, das sich in Alkohol und Äther leicht, etwas schwerer in Benzol löst. In Ligroin löst es sich in der Kälte schwer, in der Wärme leicht und krystallisiert beim Erkalten wieder aus. Kalilauge löst mit dunkelroter Farbe.

Acetylierung des freien Oxychinons: 1 g Oxychinon wurde in 10 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und die Lösung mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Anhydrids hinterblieb ein gelber Körper, der sich aus Ligroin umkrystallisieren ließ. Schmp. 145° bis 148° nach Sintern bei etwa 130°.

5.042 mg Sbst.: 11.784 mg CO₂, 2.287 mg H₂O.

C₂₂H₂₂O₈. Ber. C 63.8, H 5.3. Gef. C 63.74, H 5.08.

Der Körper enthält also 3 Acetylgruppen. Er ist in Äther, Alkohol und Benzol leicht löslich. Kalilauge verseift leicht in der Kälte unter Dunkel-färbung der Flüssigkeit.

Reduktion des Oxychinons aus *p*-Xylorcins.

Zuerst wurde in eine wäßrige Suspension von feinst gepulvertem, freiem Oxychinon längere Zeit SO₂ eingeleitet. Dann zeigte es sich, daß man besser eine Lösung des K-Salzes in Wasser 1:50 in gleicher Weise behandelte. Dabei schied sich bald ein rotgelbes Produkt aus, das rasch wieder in Lösung ging. Nach dem Stehenlassen über Nacht hatten sich aus der Lösung große farblose Krystalle abgeschieden. Aus der Mutterlauge waren durch Eindampfen im SO₂-Strom weitere Mengen zu gewinnen. Durch Umkrystallisieren aus SO₂-haltigem Wasser oder aus Benzol wurde das Reduktionsprodukt in farblosen Krystallen erhalten, die sich oberhalb von 190° — offenbar durch Oxydation — rot färbten und bei 210—215° schmolzen.

4.680 mg Sbst.: 11.296 mg CO₂, 2.63 mg H₂O.

C₁₆H₁₈O₅. Ber. C 66.2, H 6.2. Gef. C 65.83, H 6.28.

Acetylderivat des reduzierten Oxychinons: Das soeben beschriebene Reduktionsprodukt wurde mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid einige Stunden unter Rückfluß gekocht und das überschüssige Essigsäureanhydrid im Vak. größtenteils abdestilliert. Das Acetylderivat schied sich in körnigen Krystallen ab, die aus verd. Essigsäure (1 Tl. Eisessig und 1½ Tl. Wasser) ein schneeweißes Pulver lieferten, das bei 188—190° sinterte und bei 192° schmolz.

Die Analyse stimmte auf das erwartete Pentaacetylderivat:

4.949 mg Sbst.: 11.274 mg CO₂, 2.520 mg H₂O.

C₂₆H₂₈O₁₀. Ber. C 62.4, H 5.6. Gef. C 62.13, H 5.7.

Lösungen von Orcin und *p*-Xylorcins in wäßrigem Ammoniak unterliegen auch der Autoxydation an der Luft. Auch hier scheidet sich im Laufe weniger Tage ein roter Körper aus. Doch hat der dieser Ausscheidung zugrunde liegende Körper X eine andere Zusammensetzung als der mit Kalilauge erhaltene. Darüber wird später berichtet werden.

Analysen und Molekulargewichtsbestimmung wurden von Hrn. Dr. Meister, der darin eine sehr große Übung hat, ausgeführt.