

## Über die Einwirkung von schmelzendem Atznatron auf Orcin und Gallussäure.

Von dem w. M. L. Barth und J. Schreder.

(Aus dem I. Wiener Universitätslaboratorium.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juli 1882.)

Im Anschlusse an frühere Mittheilungen, die wir über das Verhalten verschiedener aromatischer Substanzen gegen schmelzendes Ätznatron gemacht haben, berichten wir kurz über die Producte, welche aus Orcin und Gallussäure<sup>1</sup> bei der genannten Reaction entstehen.

**I. Orcin.** Verschmilzt man Orcin mit der sechsfachen Menge Ätznatron in der Silberschale, so färbt sich die Masse nach und nach immer dunkler bis dunkelbraun und wird schaumig. Unterbricht man in diesem Stadium die Schmelze und extrahirt die Lösung derselben in verdünnter Schwefelsäure mit Äther, so erhält man nur unverändertes Orcin. Setzt man jedoch das Schmelzen durch längere Zeit fort, so tritt plötzlich sehr heftiges Schäumen ein, das eine zeitweilige Entfernung der Flamme nöthig macht um Übersteigen zu verhindern und die Schale ist erfüllt von einer dunkelschwarzbraunen feinblasigen Masse. Nach und nach wird der Schaum dichter und jetzt unterbricht man zweckmässig die Operation. Man lässt erkalten, trägt den porösen Inhalt der Schale in verdünnte Schwefelsäure ein und filtrirt noch warm von ausgeschiedenen braunen amorphen Flocken. Das Filtrat wird mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterlässt nach dem Verdunsten einen nach kurzer Zeit grösstentheils krystallinisch erstarrenden Rückstand. Dieser wurde mit wenig kaltem Wasser angertührt, wodurch der grössere Theil in Lösung

---

<sup>1</sup> S. Sitzber. d. k. Akad. II. Abth., Bd. LXXIX, April-Heft 1879.

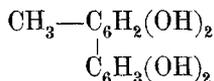
gieng, während ein kleinerer durch Filtriren abgetrennt werden konnte. Letzterer heisse (*A*). Das Filtrat wurde verdünnt und mit neutralem Bleiacetat versetzt. Es fiel ein lichtgrauer ziemlich reichlicher Niederschlag, der abfiltrirt, gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Äther entzog der vom Schwefelblei getrennten gelbgefärbten Lösung eine Substanz, die nach dem Abdestilliren desselben als rothbraune syrupöse Masse zurückblieb, in der sich nach längerem Stehen auch Krystalle bildeten (*B*). Das Filtrat vom obenerwähnten Bleiniederschlag wurde mit ammoniakalischem Bleiacetat vollständig ausgefällt, der weisse Bleiniederschlag wie der frühere behandelt.

Man erhielt nach dem Verdampfen des Äthers einen hellgelben, alsbald krystallinisch erstarrenden Rückstand (*C*). Die mit *A* bezeichnete Krystallisation wurde in siedendem Wasser gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Beim Auskühlen schossen prächtige bis Centimeter lange büschelförmig vereinigte Nadeln an, die alsbald von der Mutterlauge getrennt wurden, da wir die Beobachtung gemacht hatten, dass nach längerem Stehen sich auf den Nadeln kurze Prismen eines zweiten Körpers absetzen. Die Nadeln sind getrocknet, schneeweiss und atlasglänzend. Sie enthalten kein Krystallwasser, geben keine farbige Reaction mit Eisenchlorid, sind in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem schwerlöslich, in Alkohol und Äther leicht löslich. Der Schmelzpunkt derselben ist nicht genau bestimmbar, da sie sich bei 260°, ohne zu schmelzen, dunkelbraun färben. Die Analyse ergab:

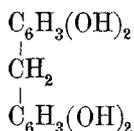
0·2125 Grm. Substanz gaben 0·5245 Grm. Kohlensäure und  
0·1020 Grm. Wasser. In Procenten:

Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{12}O_4$
C . . . 67·32	67·24
H . . . 5·33	5·17.

Darnach kann der neue Körper entweder als in einem Benzolkern methylyrtes Tetraoxydiphenyl:



oder und wie es scheint wahrscheinlicher als symmetrisches Tetraoxydiphenylmethan



angesprochen werden.

Da die Menge der aus 100 Grm. Orcin erhaltenen reinen Substanz nur circa 0·5 Grm. betrug, so musste auf eine nähere Untersuchung, welche wohl unschwer zu einer Entscheidung geführt hätte, verzichtet werden.

Die Mutterlauge von den beschriebenen Krystallen wurde eingedampft und gab nun eine Ausscheidung kurzer dicker Prismen die nach mehrmaligem Umkrystallisiren sich als Phloroglucin erwiesen. Der süsse Geschmack, die blaue Farbenreaction mit Eisenchlorid, die prachtvoll roth-violette Färbung eines mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspanns und der Schmelzpunkt von 206° liessen darüber keinen Zweifel. Die Analyse lieferte die Bestätigung:

0·3573 Grm. lufttrockene Substanz gaben bei 100° getrocknet 0·080 Grm. Wasser. In Procenten:

Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$
H <sub>2</sub> O . . . . . 22·39	22·22.

0·2773 Grm. getrocknete Substanz gaben 0·5800 Grm. Kohlensäure und 0·1195 Grm. Wasser. In Procenten:

Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$
C . . . . . 57·04	57·14
H . . . . . 4·79	4·76.

Die Menge des so erhaltenen Phloroglucins betrug circa 1·2 Procent von angewendeten Orcin.

---

Die rothbraune nur mit wenig Krystallen durchsetzte Masse (B) wurde neuerdings in Wasser gelöst und fractionirt mit Bleizucker gefüllt, die ersten dunkel gefärbten Niederschläge

getrennt und für sich zersetzt, ebenso die letzten fast ganz weissen. Aus diesen wurde in bekannter Weise ein Körper abgeschieden, der sich nach passendem Reinigen als Brenzkatechin erwies. Sämmtliche Reactionen, sowie der Schmelzpunkt, der am sublimirten Producte zu  $102^{\circ}$  gefunden wurde, lassen darüber keinen Zweifel. Eine Analyse schien überflüssig.

Aus den dunkelgefärbten, zuerst herausfallenden Niederschlägen, lässt sich auch noch eine gewisse Menge Brenzkatechin gewinnen, vorwiegend erhält man aber daraus schmierige unkrystallisirbare Producte.

Aus 100 Orcin erhielten wir 1—1·5 Brenzkatechin.

Die oben mit (C) bezeichnete Substanz, aus dem durch ammoniakalisches Bleiacetat erhaltenen Niederschlage stammend, ist vorzugsweise ein Gemenge von wenig Phloroglucin mit viel Resorcin. Durch Behandlung mit wenig kaltem Wasser und Filtriren trennt man das erstere, das für sich leicht erkannt wird. Beim Eindampfen erhält man aus dem Filtrate Resorcin in den bekannten Formen. Nach dem Umkrystallisiren, Destilliren und Sublimiren zeigte es einen Schmelzpunkt von  $110^{\circ}$ , die bekannte Farbenreaction mit Eisenchlorid, sowie die so äusserst empfindlichen Reactionen mit Salzsäure und Ammoniak.

Die Analyse ergab:

0·3070 Grm. Substanz gaben 0·7375 Grm. Kohlensäure und  
0·1515 Grm. Wasser. In Procenten:

Gefunden	Berechnet für $C_6H_6O_2$
C . . . . 65·52	65·45
H . . . . 5·48	5·45.

Die Menge des in (C) enthaltenen Phoroglucins betrug etwa 0·2 — 0·4 Procent, des zur Reaction verwendeten Orcins. die Menge des Resorcins dagegen 15 -- 16 Procent.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Resultate stehen in Übereinstimmung mit den schon früher von uns bei anderen Gelegenheiten erhaltenen und mitgetheilten. Zunächst wird die

Methylgruppe des Orcins oxydirt und dann abgespalten, und so entsteht vornehmlich Resorein, das dann bei weiterer Oxydation das Phloroglucin liefert. Als intermediäres Zwischenproduct entsteht ferner das erwähnte Tetraoxydiphenylmethan, während die Bildung geringer Mengen von Brenzkatechin durch einen secundären Umlagerungsprocess zu erklären sein wird, ganz so wie die Entstehung desselben in der Resorcinnatronschmelze. Ein sehr grosser Theil des Orcins wird vollständig verbrannt.

---

Die hier gegebenen Erklärungen für die Bildungsweise der erwähnten Körper finden eine Bestätigung in folgender Beobachtung.

Treibt man die Orcinnatronschmelze noch weiter, bis nämlich die schaumige Masse an der Oberfläche harte Häute bekommt, so erhält man die Nadeln des Tetraoxydiphenylmethans nicht mehr, äusserst wenig Resorein, dagegen vorwiegend Phloroglucin.

---

**II. Gallussäure.** Vor etwa 3 Jahren haben wir in einer Arbeit: „Über die Einwirkung von schmelzendem Ätznatron auf aromatische Säuren“ erwähnt, dass Gallussäure bei dieser Reaction zum Theile unverändert bleibt, zum Theile verbrannt wird, daneben aber auch, wie zu erwarten, Pyrogallussäure und Hexaoxydiphenyl entstehen. Um letzteres in grösserer Menge zu erhalten und womöglich genauer charakterisiren zu können, wurden ziemlich beträchtliche Mengen Gallussäure unter den verschiedensten Bedingungen mit NaHO verschmolzen. Aber trotzdem die Dauer der Schmelze, die Temperatur und die Menge des Ätznatrons in mannigfacher Weise variirt wurden, konnte niemals eine zu näherer Untersuchung ausreichende Menge von Hexaoxydiphenyl gewonnen werden.

Als wir Gallussäure mit dem 10fachen Gewichte Ätznatrons gemischt, erhitzten, konnten wir folgenden Verlauf des Processes beobachten.

Die Schmelze färbte sich zunächst hellgelb und begann nach kurzer Zeit lebhaft Wasserstoff zu entwickeln. Dabei färbte sie sich dunkler. Nach längerer Zeit hörte das Schäumen fast

ganz auf und wurde erst wieder stärker als die Flamme bedeutend vergrössert wurde.

Nach und nach wurde dann die Gasentwicklung so stürmisch, dass die Flamme zeitweise entfernt werden musste.

Nach längerer Dauer dieses Stadiums wurde die Reaction unterbrochen und die Schmelze wie gewöhnlich verarbeitet. Es zeigte sich, dass die Hauptmenge der Gallussäure verbrannt war. Man erhielt etwa 3—4 Procent Pyrogallussäure (durch Bleizucker getrennt), welche eine ganz kleine, nicht rein isolirbare Menge von Hexaoxydiphenyl enthielt. Der von Bleiacetat nicht gefällte Theil lieferte etwas Phloroglucin (0·6 — 0·8 Procent) neben Spuren von, der Fällung entgangener Pyrogallussäure und einer geringen Menge ölicher Substanz.

Die Bildung von Pyrogallussäure ist leicht verständlich, die von Phloroglucin kann als ein Analogon der Entstehung von etwas Brenzkatechin aus Orcin und Resorcin betrachtet werden.

---

Wir erwähnen endlich, dass wir auch das Brenzkatechin und Hydrochinon der Einwirkung von schmelzendem Natron unterworfen haben.

Ersteres zeigt sich sehr beständig, erst in hoher Temperatur tritt theilweise Verbrennung ein, der Rest erwies sich im Wesentlichen als unverändertes Brenzkatechin. Hydrochinon wird auch schwierig von schmelzendem NaHO angegriffen. Bei längerem Schmelzen verschwindet es aber schliesslich fast vollständig und man erhält unter anderen Producten einen farblosen, krystallinischen, sehr schwerlöslichen, beim Liegen rasch blau, endlich schwarz werdenden Körper (wahrscheinlich ein Condensationsproduct) und eine zweite, durch Bleizucker fällbare, äusserst luftempfindliche, schwierig (vielleicht überhaupt nicht) krystallisirende Substanz, deren Reindarstellung bisher noch nicht gelang. Über diese letztgenannten Verbindungen werden wir berichten, wenn es uns gelingen sollte, bessere Trennungs- und Reinigungsmethoden dafür zu finden.

---