

Über das Oxyhydrochinon, das dritte isomere Trioxybenzol.

Von **L. Barth** und **J. Schreder**.

(Aus dem I. Wiener Universitäts-Laboratorium.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. März 1883.)

Vor einiger Zeit (Monatshefte III, S. 650) haben wir mitgetheilt, dass aus Hydrochinon in der Natronschmelze neben Condensationsproducten ein zersetzlicher, entweder gar nicht, oder doch nur sehr schwierig krystallisirbarer Körper entstehe. Diesen, das interessanteste Product der genannten Reaction, haben wir nun in etwas grösserer Menge dargestellt und so ist es uns gelungen, nach vielen vergeblichen Versuchen, wenigstens einen Theil desselben in krystallinischer Form zu erhalten und seine Zusammensetzung durch die Analyse feststellen zu können. Er ist das bisher nicht bekannte Isomere des Pyrogallols und Phloroglucin's, dem wir, um seine Entstehung aus Hydrochinon und die Stellung der Hydroxylgruppen sofort erkennen zu lassen, den Namen Oxyhydrochinon gegeben haben. Durch frühere Arbeiten des Einen von uns, war es uns nämlich wahrscheinlich, dass in der Pyrogallussäure die Hydroxyle die Stellung 1 : 2 : 3 einnehmen und dass daher das noch unbekanntes dritte Isomere $C_6H_6O_3$ die Hydroxyle in der Stellung 1 : 2 : 4 haben müsse. Darnach konnte es, von Umlagerungen abgesehen, nur aus dem Hydrochinon gelingen, dieses Trioxybenzol sicher frei von den anderen Isomeren darzustellen. Der Versuch hat diese Annahme gerechtfertigt. Es bildet sich in der That nur dieser Körper als directes Oxydationsproduct und keine Spur von Pyrogallussäure oder Phloroglucin.

Das Hydrochinon wird mit einem grossen Überschuss von käuflichem Ätznatron (8 — 10fache Menge) verschmolzen. Wenn

das zu Beginn der Operation in geringer Menge zugesetzte Wasser verdampft ist, erhitzt man sehr rasch mit grosser Flamme. Alsbald beginnt die Schmelze sehr stark zu schäumen, es entwickelt sich viel Wasserstoff. Die Farbe derselben ist in diesem Stadium schwefelgelb. Nach einiger Zeit wird die Wasserstoffentwicklung schwächer, die Farbe lichtbraun, der Schaum beginnt etwas einzusinken. Man mässigt nun die Temperatur durch Abdrehen der Flamme. Nach kurzer Zeit hört die Wasserstoffentwicklung fast ganz auf, man entfernt das Feuer und trägt die chokoladebraune erkaltete Masse in verdünnte Schwefelsäure ein.

Die Dauer einer Operation beträgt bei Verarbeitung von je 30 Grm. Hydrochinon circa 20 — 25 Minuten. Die Lösung des Schmelzkuchens in der Säure erfolgt fast ohne jegliche Ausscheidung brauner Flocken. Man giesst, um die geringen Mengen derselben zu entfernen, durch ein Filter und schüttelt das lichtweingelbe Filtrat 10 — 15mal mit Äther aus. Die rückständige wässrige, saure Flüssigkeit färbt sich dabei violett. Die vereinigten Ätherauszüge hinterlassen nach dem Abdestilliren einen bräunlichen Syrup. Dieser wird in Wasser aufgenommen, wobei eine nicht sehr grosse Menge eines undeutlich krystallinischen, weissen, an der Luft rasch blau, endlich fast schwarz werdenden Pulvers zurückbleibt. Nach dem Filtriren wird die wässrige Lösung mit neutralem Bleiacetat fractionirt ausgefällt. Die ersten Fällungen sind dunkel gefärbt und geben nach der Zersetzung mittelst Schwefelwasserstoff, braune schmierige Substanzen. Die späteren Fällungen sind heller, die letzten ganz hellgraugelb, färben sich aber beim Stehen ebenfalls sehr rasch dunkel. Sie werden zerlegt und die erhaltenen Lösungen 15—20mal fractionirt mit Äther ausgezogen. Die ersten Auszüge liefern dunkelgelb gefärbte syrupöse Rückstände, die letzten hellere. Beide werden nochmals in Wasser aufgenommen, wobei wieder eine gewisse Menge des früher erwähnten, weissen, krystallinischen, rasch blau werdenden Pulvers zurückbleibt, und dann das fractionirte Fällen mit Bleizucker und das fractionirte Ausschütteln der zerlegten Bleisalze mehrmals wiederholt, bis endlich die hellst gefärbten, anfänglich syrupösen Ätherrückstände langsam, oft erst nach tage- oder wochenlangem Stehen zu krystallisiren beginnen. Die ursprünglich mit neutralem Bleiacetat ausgefällte Flüssigkeit wird

nun mit Bleiessig versetzt, wodurch abermals ein reichlicher Niederschlag entsteht, der nach dem Zersetzen, Aufnehmen der in Freiheit gesetzten Substanz in Äther und Behandlung des Ätherrückstandes mit Wasser eine Lösung gibt, in der neutrales Bleiacetat neuerdings eine Fällung hervorbringt, offenbar weil durch die frei werdende Essigsäure etwas von dem ersten Bleisalze aufgelöst worden war. Dieser zweite Bleiniederschlag wird zersetzt, wie oben behandelt und mit den entsprechenden Substanzen aus der ersten Bleifällung vereinigt. Die ganze Operation wird, wenn nöthig, ein drittes Mal durchgeführt, bis in dem durch Bleiessig erhaltenen Niederschlag nichts mehr von dem ersteren Körper enthalten ist.

Die früher erwähnten, endlich breiig krystallinisch erstarrten Ätherrückstände werden auf eine Saugfilter gebracht und entweder mit Wasser oder mit Amylalkohol gewaschen bis sie nahezu farblos sind, dann vor Licht geschützt, zwischen Papier an der Luft oder über Schwefelsäure getrocknet. Diese Operation muss sorgfältig ausgeführt werden, um die Substanz analysenrein zu erhalten, denn wir haben uns leider bis jetzt vergeblich bemüht, ein passendes Lösungsmittel für sie, aus dem sie ohne grosse Verluste umkrystallisirt werden könnte, zu finden. Der Körper scheint wasserfrei zu krystallisiren, wenigstens verlor eine mit Wasser gewaschene, lufttrocken gewordene Probe bei 100° nur sehr wenig an Gewicht. Aus Äther erhält man ihn in mikroskopischen wohlausgebildeten Täfelchen oder in Blättchen, häufig aber auch nur in verworrenen Krystallaggregaten. Zur Analyse wurde er im Vacuum bei 70—80° getrocknet.

I. 0.2542 Grm. Substanz gaben 0.5371 Grm. Kohlensäure und 0.1075 Grm. Wasser.

II.¹ 0.2996 Grm. Substanz gaben 0.6326 Grm. Kohlensäure und 0.1240 Grm. Wasser.

In Procenten:

	Gefunden		$C_6H_6O_3$
	I.	II.	
C.	57.62	57.59	57.14
H	4.70	4.60	4.76.

¹ Von anderer Bereitung.

Wie man sieht, hängt dem Oxyhydrochinon noch hartnäckig eine geringe Menge einer kohlenstoffreicheren, wasserstoffärmeren Substanz an, welche vielleicht auch die Ursache ist, dass dasselbe so schwierig zur Krystallisation zu bringen ist. Nichtsdestoweniger bildet dasselbe die Hauptmenge der syrupösen, oben beschriebenen Ätherrückstände und ist auch vorwiegend in den von den Krystallen abgesaugten Laugen enthalten.

Der Schmelzpunkt des Oxyhydrochinons war nicht scharf zu bestimmen. Es erweicht allmählig und ist bei 132—133° vollständig geschmolzen, doch dürfte bei einem absolut reinen Präparate der Schmelzpunkt wohl noch höher liegen.

Das Oxyhydrochinon löst sich sehr leicht schon in der Kälte in Wasser, Äther, Essigäther, Äthyl- und Amylalkohol, fast gar nicht dagegen in Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Die wässrige Lösung desselben ist äusserst empfindlich, selbst im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure färbt sie sich dunkel, setzt dunkelbraune Flocken ab und trocknet schliesslich zu einer schwarzbraunen, etwas schmierigen Masse ein. An freier Luft geschieht dieses Braunwerden schneller, noch schneller, wenn man einen Tropfen Alkali zur Lösung setzt. Sie ist in dieser Beziehung viel empfindlicher als eine Pyrogallussäurelösung. Auf die Haut gebracht, färbt sie diese zunächst bräunlich, nach einigen Stunden aber intensiv schwarz. In verdünnter Lösung erzeugen ein Paar Tropfen einer sehr verdünnten Eisenchloridlösung eine bräunlichgrüne, schnell verblassende Färbung, welche auf Zusatz von sehr wenig Sodazusatz schön dunkelblau, bei etwas mehr Sodazusatz weinroth wird. Wird gleich anfangs mehr Eisenchlorid zugegeben, so entsteht eine dunkle grünbraune Färbung, die nicht mehr verblasst und auf Sodazusatz fast schwarz wird. Eisenvitriol lässt die Lösung des Körpers unverändert. Nach Zugabe von etwas Soda tritt dann eine violette, nach weiterer Zugabe eine intensiv blaue Färbung ein. Eine concentrirte wässrige Lösung des Oxyhydrochinons mit einer concentrirten Eisenchloridlösung versetzt, scheidet dunkle Flocken ab von zweifelhaft krystallinischer Beschaffenheit, in Wasser schwer löslich. Verreibt man Oxyhydrochinon mit Brom, so erweicht Bromwasserstoff und nach dem Verjagen des überschüssigen Brom auf dem Wasserbade bleibt ein brauner Rück-

stand, der sich in verdünntem Alkohol mit dunkelkirschrother Farbe löst, aus welcher Lösung dann hübsche, blauviolette Krystallkörner anschiessen. Bei dieser Reaction scheint daher nicht bloss Substitution von Brom, sondern vielleicht auch Chinonbildung stattgefunden zu haben, worauf das Auftreten eines intensiv gefärbten Productes zu deuten scheint.

Erhitzt man das Oxyhydrochinon in einem Retörtchen für sich im Wasserstoffstrom, so bräunt und schwärzt sich die Masse, geräth ins Sieden und unter Aufblähen und Verkohlen des Rückstandes destillirt ein gelbbräunliches Öl, das in kurzer Zeit theilweise erstarrt. Löst man das Destillat in Wasser, versetzt mit Bleiacetat, filtrirt den entstandenen Niederschlag und zersetzt diesen sowie das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, so erhält man aus ersterem unverändertes, wenn auch braungefärbtes Oxyhydrochinon, aus letzterem aber **Hydrochinon**. Dieses wurde nach dem Reinigen und Umkrystallisiren unzweifelhaft erkannt: an seiner Krystallisationsfähigkeit, seiner Krystallform, dem Schmelzpunkte und an der Bildung von Chinhydrin. Das Oxyhydrochinon destillirt also zum Theil unverändert, zum Theil verkohlt es und zum Theil wird es unter den angegebenen Umständen reducirt zu Hydrochinon, aus dem es durch Oxydation entstanden war.

Durch die im Vorstehenden angeführten Versuche kann es als bewiesen angesehen werden, dass dem neuen Trioxybenzol die Stellung 1 : 2 : 4 zukommt. Damit ist auch für die Pyrogallussäure die Stellung 1 : 2 : 3 und wie wir ja schon früher angenommen haben, für das Phloroglucin die symmetrische 1 : 3 : 5 festgestellt. Vor Jahren hat der Eine von uns die Protokatechusäure in Gallussäure übergeführt¹ und in Gemeinschaft mit Senhofer auch aus der symmetrischen Dioxybenzoësäure (α -Resorecylsäure) reichliche Mengen von Gallussäure erhalten. Vergewärtigt man sich die jetzt sicher festgestellten Constitutionsformeln der genannten beiden Dioxybenzoësäuren und hält an der Stellung 1 : 2 : 3 für Pyrogallussäure fest, so kann Gallussäure nur 1 : 3 : 4 : 5 (Carboxyl an 1) sein. Dann muss ferner die von

¹ Vergl. auch Matsumoto Berl. Ber., XI., 140.

Senhofer und Brunner dargestellte Pyrogallocarbonsäure die Stellung 1:2:3:4 besitzen und ferner die von denselben Forschern erhaltene Gallo-carbonsäure 1:2:3:4:5 sein (Carboxyle an 1 und 2). Die Bildung von Gallussäure aus Dijodsalicylsäure, welche seinerzeit Lautemann mitgeteilt hat, ist später nicht bestätigt worden. Jedenfalls hat Lautemann nur sehr geringe Mengen seiner Säure zur Verfügung gehabt und vielleicht lag ihm die isomere Gallussäure vor, die ja sehr leicht beim Erhitzen Pyrogallussäure liefert.

Durch die Erkenntnis, dass in der Gallussäure die oben angeführte Stellung 1:3:4:5 vorhanden ist, ist endlich auch die Constitutionsformel der Ellagsäure festgestellt.

Über die anderen bei der Einwirkung von schmelzendem Natron auf Hydrochinon entstehenden Substanzen, sowie eventuell über Derivate des Oxyhydrochinons werden wir berichten, wenn das eingeschlagene mühselige Trennungs- und Reinigungsverfahren zum Ziele geführt hat oder wir einen besseren Weg zur Erreichung desselben aufgefunden haben werden.
