

Ein Oxydationsprodukt der Homooxysalicylsäure

von

W. Duregger.

Aus dem chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. April 1905.)

Über Anregung Prof. Dr. Brunner's unternahm ich es, ein von ihm hergestelltes, aber noch nicht näher untersuchtes Oxydationsprodukt der Homooxysalicylsäure einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen.

Der Genannte erhielt dieses Oxydationsprodukt, als er seinerzeit die von ihm dargestellte Homooxysalicylsäure in eine Chinonsäure überzuführen suchte, bei der Einwirkung von Braunstein auf eine kalt gehaltene Lösung derselben in konzentrierter Schwefelsäure. Die Eigenschaften dieses Produktes ließen ihn erkennen, daß keine Chinonsäure sondern ein unter Kondensation entstandenes Oxydationsprodukt vorliege, das nach der Sublimation bei der Elementaranalyse eine der Formel $C_8H_5O_3$ respektive $C_{16}H_{10}O_6$ entsprechende prozentische Zusammensetzung hatte.

Um nun die Eigenschaften dieses Produktes kennen zu lernen, seine Zusammensetzung sicher festzustellen und womöglich dessen Konstitution zu erschließen, stellte ich eine größere Menge dieses Oxydationsproduktes her. Dazu mußte ich zunächst durch Oxydation des käuflichen Orthotoluidins nach der von R. Nietzki¹ ausgearbeiteten Methode Toluhydrochinon darstellen, hierauf durch Einführen der Carboxylgruppe

¹ Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, X, 1935 und 2005; XI, 1102; XIX, 1467.

nach der Methode von C. Senhofer und K. Brunner¹ die nötige Menge Homooxysalicylsäure gewinnen. Die gereinigte Säure löste ich in der Menge von je 10 g in 30 cm³ konzentrierter Schwefelsäure durch flüchtiges Erwärmen auf dem Wasserbade, goß die erkaltete Lösung in eine von außen mit Eiswasser gekühlte Reibschale und trug 8 g gepulverten Braunstein in kleinen Mengen ein. Die dickflüssige Masse spülte ich mit Eiswasser in ein Becherglas, ließ absitzen und filtrierte. Den Rückstand behandelte ich zur Beseitigung des überschüssigen Braunsteins mit 10 g Oxalsäure und verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Das gewonnene Rohprodukt war, je nachdem ich den Braunstein in kürzerer oder in längerer Zeit in die Lösung eintrug und auf dieselbe einwirken ließ, mehr gelbbraun oder kaffeebraun. Bei der Reinigung durch Sublimation, die ich im Kohlensäurestrom vornahm, erhielt ich das eine Mal eine ziemliche Menge gelber, schöner Kristalle, das andere Mal wieder fast nichts. Dies ließ darauf schließen, daß das Rohprodukt, welches ich durch mehrere Oxydationen gewonnen, sehr ungleich reich an dem gewünschten Produkt war und daß die Ausbeute von der Zeitdauer der Oxydation abhing. Nachdem die Reinigung durch Sublimation sehr zeitraubend und mit Verlusten verbunden war, suchte ich nach Lösungsmitteln, um das Rohprodukt daraus umzukristallisieren.

In Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff und Wasser erwies sich das Produkt so gut wie unlöslich. Löslich war es dagegen in Phenol, Kresol, Nitrobenzol, Anilin, Naphtalin, in konzentrierter Schwefelsäure und in Kali- und Natronlauge. Zuerst versuchte ich nun das Umkristallisieren mit Phenol. Aus der von den Braunsteinrückständen heiß abfiltrierten Phenollösung wurde der Körper durch Alkohol und Wasser gefällt. Dabei fiel das Produkt immer als braunes, feinkristallinisches Pulver aus. Besser schien sich das Anilin als Lösungsmittel zu bewähren, da sich aus der Anilininlösung beim Erkalten schöne Kristalle abschieden, die dann von dem noch viele Verunreinigungen gelöst enthaltenden Anilin abfiltriert werden konnten. Die Kristalle

¹ Monatshefte für Chemie, II, 458.

wurden dann zuerst mit kaltem Anilin und hierauf mit Salzsäure und heißem Wasser gewaschen.

Da die Verluste beim Umkristallisieren aus Anilin gering waren, war es möglich, den Einfluß der Zeitdauer der Oxydation auf die Ausbeute an gelbem Produkt zu beurteilen. Es stellte sich heraus, daß sich die Ausbeute bei kürzerer Oxydationsdauer bedeutend verbesserte. Ich trug nun die Braunsteinmenge unter guter Kühlung in zirka 15 Minuten in die Lösung ein, wobei dann immer ein dicker grüner Brei entstand, der erst in Eiswasser gelbbraun wurde. Im übrigen hielt ich mich streng an das früher angegebene Verfahren. Ich erhielt auf diese Weise von 10 g Homooxysalicylsäure zirka 4 g reines

Oxydationsprodukt.

Wie schon früher erwähnt, sublimiert der Körper in schönen gelben Kristallen, deren manche bis zu 1 *cm* Länge erreichten. Auch Zwillingskristalle von nicht unbeträchtlicher Größe erhielt ich neben prismatischen Nadeln. Sie zeigten im auffallenden Lichte grün- und rotfluoreszierende Flächen. Beim Umkristallisieren aus Anilin erhielt das Produkt stets einen goldigen Schimmer. Die Lösung des Körpers in konzentrierter Schwefelsäure ist im auffallenden Lichte grün, im durchfallenden gelb. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt ungefähr bei 360°, er sublimiert jedoch schon bei 250°. Die Verbrennungsanalysen des sublimierten Körpers ergaben:

- I. 0·2645 g Substanz gaben 0·6257 g Kohlendioxyd und 0·0799 g Wasser.
 II. 0·2741 g Substanz gaben 0·6488 g Kohlendioxyd und 0·0830 g Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_8H_5O_3$ |
|-------------|----------|-------|------------------------------|
| | I | II | |
| C | 64·52 | 64·56 | 64·43 |
| H | 3·35 | 3·36 | 3·36 |

Die Analyse des aus Anilin kristallisierten Körpers ergab:

0·2600 g Substanz gaben 0·6139 g Kohlendioxyd und 0·0791 g Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_8H_5O_3$ |
|---------|----------|------------------------------|
| C | 64·38 | 64·43 |
| H | 3·38 | 3·36 |

Das Molekulargewicht des Körpers bestimmte ich durch die Siedepunktserhöhung des Phenols, da eine Verbindung desselben mit Phenol sich nicht bildete.

Konstante für Phenol = 30·4.

| Menge des Phenols | Gewicht der Substanz | Beobachtete Temperaturerhöhung | Gefundenes Molekulargewicht | Berechnet für $C_{16}H_{10}O_6$ |
|-------------------|----------------------|--------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| 20·50 | 0·4020 | 0·193 | 308·8 | 298 |
| 13·95 | 0·2300 | 0·140 | 357 | 298 |

Wegen der Schwierigkeit des Arbeitens mit dem so hoch siedenden Lösungsmittel und der geringen Löslichkeit des Körpers (in 10 g Phenol lösten sich nur zirka 0·16 g) erhielt ich keine gut untereinander übereinstimmenden Zahlen. Nach der aus den Analysendaten berechneten Formel war das Molekulargewicht 298 oder 596 zu erwarten. Es ist nun wohl kein Zweifel, daß es 298 ist und der Körper die empirische Formel $C_{16}H_{10}O_6$ hat.

Um nun den dem Oxydationsprodukt zu Grunde liegenden

Kohlenwasserstoff

zu isolieren und zu erkennen, versuchte ich, dasselbe zu reduzieren. Ein Versuch mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Einschmelzrohre verlief resultatlos. Dagegen erhielt ich durch Zinkstäubdestillationen, welche ich erst im Verbrennungsrohre, dann in Retorten ausführte, eine erst farblose, gegen Ende der Destillation rotgelb gefärbte Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten Kristalle ausschieden. Die Menge des gewonnenen Produktes war zu gering, um es fraktioniert zu destillieren. Ich suchte deshalb den Kohlenwasserstoff durch Aufstreichen

auf Tonplatten vom flüssigen Teile zu befreien, unterwarf ihn nochmals der Destillation mit Zinkstaub, trug ihn wieder auf Ton auf und destillierte im Dampfstrom. Dadurch erhielt ich ihn in rein weißen Schuppen, die in dickerer Schichte einen Stich ins Grünliche zeigten. Er schmilzt unscharf bei 79° . Von 15 bis 20 g meines Oxydationsproduktes erhielt ich zirka 1 bis 1.2 g reinen Kohlenwasserstoff.

Bevor ich die Verbrennungsanalyse ausführte, bestimmte ich das Molekulargewicht durch die Gefrierpunktserniedrigung des Eisessigs.

Konstante des Eisessigs = 39.

| Menge des Eisessigs | Gewicht der Substanz | Beobachtete Temperaturerniedrigung | Gefundenes Molekulargewicht | Berechnet für $C_{15}H_{14}$ |
|---------------------|----------------------|------------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| 20.39 | 0.2741 | 0.296 | 177 | |
| 20.39 | 0.4844 | 0.504 | 186 | 194 |
| 20.33 | 0.3049 | 0.347 | 168 | |
| 20.33 | 0.4405 | 0.488 | 192 | |

Die Verbrennungsanalysen des Kohlenwasserstoffs gaben erst bei der Verbrennung im Bajonnetrohr ein brauchbares Resultat.

- I. 0.1867 g Substanz gaben 0.6347 g Kohlendioxyd und 0.1234 g Wasser.
 II. 0.1928 g Substanz gaben — Kohlendioxyd und 0.1277 g Wasser. Die Kohlensäurebestimmung war durch Zerbrechen der Absorptionsröhre mißglückt.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für | |
|-------------|----------|------|----------------|----------------|
| | I | II | $C_{15}H_{14}$ | $C_{16}H_{14}$ |
| C | 92.72 | — | 92.72 | 93.20 |
| H | 7.34 | 7.36 | 7.28 | 6.80 |

Die Analysenresultate weisen, wie obige Zusammenstellung ergibt, auf einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{15}H_{14}$ hin, aber nicht auf einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{16}H_{14}$.

der bei der Formel $C_{16}H_{10}O_6$, die dem der Zinkstaubdestillation unterworfenen Produkt zukommt, zunächst zu erwarten wäre.

Als ich den Kohlenwasserstoff in Eisessiglösung mit Natriumbichromat oxydierte, erhielt ich durch Fällung mit Wasser ein gelbes Produkt, das, aus Alkohol umkristallisiert, gelbe mikroskopische Nadeln darstellte und nach dem Sublimieren gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 320° bildete. Sie lösen sich in Natriumcarbonat und in Laugen und werden daraus durch Säuren wieder gefällt. Bei der Destillation mit Calciumoxyd erhielt ich ein rötlich gefärbtes, flüssiges Produkt, zu dessen Reinigung und etwaiger Identifizierung leider das Material vorläufig nicht ausreichte.

Fluorenderivat.

Da somit bei der Zinkstaubdestillation keine glatte Reduktion erfolgte, wurde nun versucht, in Lösungen mit Reduktionsmitteln ein faßbares Produkt zu erreichen. Versuche, das Oxydationsprodukt in saurer Lösung zu reduzieren, blieben erfolglos, hingegen erhielt ich durch Kochen mit Zinkstaub in alkalischer Lösung ein Produkt, das sich durch seine Löslichkeit in Alkohol und durch das Verhalten der alkoholischen Lösung zu Eisenchlorid wesentlich von dem Ausgangsprodukt unterschied.

Zur Durchführung dieser Reaktion habe ich je 1 g des Oxydationsproduktes und zirka 200 cm^3 Wasser in einem Kolben zum Sieden erhitzt und in die heiße Mischung kleine Stückchen Ätzkali eingetragen, bis nach wiederholtem Aufkochen fast vollständige Lösung eingetreten war. Dann fügte ich nach und nach 3 g Zinkstaub zu, erhielt noch einige Zeit im Sieden, filtrierte und ließ das Filtrat in verdünnte Salzsäure fließen. Hierbei fiel ein flockiger grüngelber Niederschlag aus, der nach dem Erkalten auf einem Filter gesammelt und nach dem Auswaschen mit Weingeist gekocht wurde. Die heiß filtrierte Lösung schied auf Zusatz von warmem Wasser und etwas schwefeliger Säure, die zugefügt wurde, um eine durch den Luftsauerstoff eintretende Braunfärbung zu verhindern, beim langsamen Erkalten gelbe bis hellbraune Nadeln ab, die allerdings den gleichen goldigen Schimmer wie das aus Anilin

kristallisierte Ausgangsprodukt zeigten, jedoch sich durch die Löslichkeit in Alkohol wesentlich davon unterschieden.

Außer in Alkohol löst sich das Produkt noch in heißem Eisessig; in Äther ist es nur wenig, in Wasser nicht löslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelb und zeigt nur schwache Fluoreszenz. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 300°.

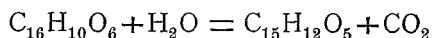
Die Elementaranalyse des zweimal aus Weingeist umkristallisierten Produktes ergab:

- I. 0·3083 g Substanz gaben 0·7456 g Kohlendioxyd und 0·1237 g Wasser.
 II. 0·2459 g Substanz gaben 0·5972 g Kohlendioxyd und 0·0989 g Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{15}H_{12}O_5$ |
|-------------|----------|-------|------------------------------------|
| | I | II | |
| C | 65·95 | 66·23 | 66·17 |
| H | 4·45 | 4·47 | 4·41 |

Es hatte sich aber schon beim Kochen mit Kalilauge, denn die Anwendung von Zinkstaub war, wie ich später erkannte, zur Gewinnung dieses Produktes nur vorteilhaft, aber nicht notwendig, durch Abspaltung von Kohlensäure, die auch beim Ansäuern der alkalischen Lösung in größerer Menge auftrat, aus dem Körper der Formel $C_{16}H_{10}O_6$ nach der Gleichung



der Körper $C_{15}H_{12}O_5$ gebildet. Er gibt, der Zinkstaubdestillation unterworfen, einen Kohlenwasserstoff, welcher dem von mir aus der Verbindung $C_{16}H_{10}O_6$ isolierten vollständig gleicht und bei gleicher Reinigung auch den gleichen Schmelzpunkt hat.

Die Lösung des Körpers in Lauge gibt mit Essigsäureanhydrid bei mäßigem Erwärmen ein

Acetylprodukt.

Dasselbe erhielt ich auch durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Es bildet dünne, lange Nadeln von rein weißer Farbe, welche sich beim Absaugen wollartig verfilzen. Zur vollständigen Reinigung kristallisierte ich es noch aus Eisessig

um. Sein Schmelzpunkt lag so wie der des Körpers $C_{15}H_{12}O_5$ über 300° . Die Acetylzahl bestimmte ich nach der Methode von Wenzel. Zur Verseifung mußte konzentrierte Schwefelsäure verwendet werden.

- I. Für 0.2766 g Substanz wurden $26.8\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ normale Lauge verbraucht.
 II. Für 0.2058 g Substanz wurden $18.03\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ normaler Lauge verbraucht.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für |
|-----------------------|----------|-------|---------------------------|
| | I | II | $C_{15}H_8O_5(C_2H_3O)_4$ |
| (C_2H_3O) | 41.66 | 37.66 | 38.75 |

Wie schon erwähnt, bräunte sich die Lösung der Verbindung $C_{15}H_{12}O_5$, namentlich solange sie alkalisch war, an der Luft, was auf leichte Oxydierbarkeit schließen ließ. Beim Versetzen der alkoholischen oder der Eisessiglösung mit wässriger Eisenchlorid- oder Kaliumbichromatlösung entstand rasch eine weinrote Färbung und nach einiger Zeit ein blutroter Niederschlag, den ich abfiltrierte. Dieses

chinhydronartige Produkt

war in siedendem Alkohol löslich und fiel beim langsamen Erkalten in schönen dunkelroten Kristallen aus, welche wieder Metallglanz zeigten. Ihr Schmelzpunkt lag zwischen 220° und 230° . Durch schwefelige Säure wurde die rote alkoholische Lösung wieder gelb gefärbt, also der Körper wieder zu seinem Ausgangsprodukt reduziert. Die Verbrennungsanalyse des roten vakuumtrockenen Produktes ergab:

0.2669 g Substanz gaben 0.6113 g Kohlendioxyd und 0.0993 g Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für |
|-------------|----------|--|-------------------|
| | | | $C_{15}H_{12}O_6$ |
| C | 62.47 | | 62.50 |
| H | 4.13 | | 4.21 |

0.3682 g des vakuumtrockenen Körpers nahmen bei längerem Trocknen bei 100° um 0.0227 g an Gewicht ab. Bei noch weiter fortgesetztem Trocknen war keine Gewichtsabnahme mehr zu bemerken.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{15}H_{10}O_5 \cdot H_2O$ |
|--------------------------|----------|---|
| Kristallwasser | 6·17 | 6·25 |

Die Analyse des roten, bei 100° bis zum gleichbleibenden Gewicht getrockneten Körpers ergab:

0·2527 g Substanz gaben 0·6168 g Kohlendioxyd und 0·0838 g Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{15}H_{10}O_5$ |
|-------------|----------|------------------------------------|
| C | 66·57 | 66·66 |
| H | 3·69 | 3·70 |

Ein Versuch, das rote Produkt noch weiter zu oxydieren, blieb ergebnislos.

Schlußfolgerungen.

Die Frage, was für eine chemische Verbindung in dem gelben Oxydationsprodukt der Homooxysalicylsäure vorliegt, wäre durch diese Ergebnisse meiner Untersuchung nun wohl nicht beantwortet worden, wenn nicht Herr Viktor Juch gleichzeitig mit mir das auf dem gleichen Wege dargestellte Oxydationsprodukt der Oxysalicylsäure untersucht hätte. Er fand, daß seinem Oxydationsprodukt ein Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{10}$ zu Grunde liegt, den er als Phenanthren erkannte.

Die naheliegende Vermutung, daß das gelbe Oxydationsprodukt der Homooxysalicylsäure ein Derivat eines Dimethylphenanthrens ist, wird durch meine Untersuchung nicht widerlegt. Die Behandlung mit Zinkstaub ergibt zwar ein Dimethylfluoren. Auch durch bloßes Kochen mit Kalilauge entsteht ein Derivat des Fluorenon. Es ist jedoch nicht unwahrscheinlich, daß ein so kompliziert zusammengesetztes Phenanthrenchinonderivat durch die Einwirkung der Kalilauge und ebenso bei der Zinkstaubdestillation durch die Einwirkung von Zinkoxyd unter Abspaltung einer Carbonylgruppe als Kohlendioxyd in ein Fluorenon- respektive Fluorenderivat übergeht.

Wenn auch Phenanthrenchinon selbst erst durch Überleiten seiner Dämpfe über erhitztes Bleioxyd¹ oder erst nach längerer Zeit beim Kochen mit Natronlauge auf Zusatz von Kaliumpermanganat² in Fluorenon übergeht, so steht in diesem Falle, bei der Anwesenheit von zwei Sauerstoffatomen, die vermutlich als Chinonsauerstoff vorhanden sind und bei der Behandlung mit Kalilauge in Hydroxylgruppen übergehen, also oxydierend wirken müssen, die Bildung eines Fluorenonderivates mit der Annahme eines zu Grunde liegenden Phenanthrenchinonderivates nicht im Widerspruch.

Wie leicht die Bildung eines Fluorenonderivates aus einem Phenanthrenchinonderivat vor sich geht, beweist auch die von A. Werner³ erwähnte Bildung von Diphenylenketon aus phenanthrenchinonsulfosaurem Kalium bei nur fünf Minuten langem Kochen mit Kalilauge. Die Konstitution des ursprünglichen Oxydationsproduktes aus der Homooxysalicylsäure ist also nur insoweit aufgeklärt, daß ein Phenanthrenchinonderivat vorliegt. Das aus demselben durch Kochen mit Kalilauge entstehende Produkt ist aber sicher ein Hydrochinon des Dimethyldiphenylenketons, das bei gelinder Oxydation in sein dunkelrotes Chinhydrin übergeht.

¹ Wittenberg und Meyer, Berichte der Deutschen chem. Ges., XVI, 502.

² Anschütz und Japp, Berichte der Deutschen chem. Ges., XI, 212.

³ Annalen der Chemie, 321, 345.
