

Über die Stellung der Substituenten in der α -Resodicarbonsäure

von

Paul Waitz. ¹

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. März 1911.)

Beim Erwärmen von Resorcin mit kohlen-saurem Ammon unter den von C. Senhofer und K. Brunner² angegebenen Versuchsbedingungen entstehen, wie dieselben erkannten, zwei Resorcinmonocarbonsäuren und eine Resorcindicarbonsäure.

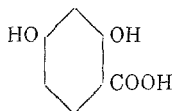
Für die beiden Resorcinmonocarbonsäuren, welche Senhofer und Brunner zuerst α - und β -Dioxybenzoesäuren nannten, die aber dann von F. Tiemann und Parrisius³ als β - und γ -Resorcylsäuren bezeichnet wurden und seither diese Benennung behielten, ist die Stellung der Substituenten von Senhofer und Brunner und bald nachher übereinstimmend, aber noch eingehender begründet von Tiemann und Parrisius, und zwar für die β -Resorcylsäure experimentell, für die γ -Resorcylsäure auf Grund theoretischer Überlegung erschlossen worden.

¹ Diese Arbeit wurde von dem Herrn Paul Waitz im chemischen Laboratorium in Innsbruck im Jahre 1903 ausgeführt, jedoch wegen dessen plötzlicher Abreise nach Mexiko, wo er im geologischen Institut eine Stellung annahm, bisher noch nicht publiziert. Ich bringe die Arbeit mit einigen späteren Zusätzen hiermit im Einverständnis mit dem Verfasser in gekürzter Form zur Veröffentlichung.

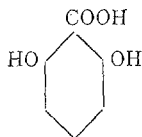
² Wiener Akademieberichte, LXXX, 2, p. 504 u. f. (1879); vgl. auch K. Brunner, Ann. d. Chemie, 351, 320 (1907).

³ Ber. d. deutsch. chem. Ges., 13, 2354 (1880).

Darnach kommen diesen zwei Säuren die folgenden Konstitutionsformeln zu:



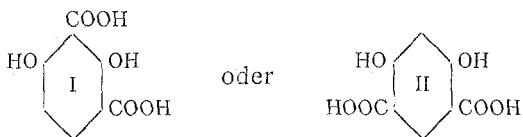
β -Resorcylsäure, 2, 4-Dioxybenzol-1-Carbonsäure.¹



γ -Resorcylsäure, 2, 6-Dioxybenzol-1-Carbonsäure.²

Für die neben β - und γ -Resorcylsäure nachgewiesene Resorcindicarbonsäure, welche von Senhofer und Brunner als α -Resodicarbonsäure bezeichnet wurde, ist die Stellung der Substituenten noch nicht festgestellt.

Allerdings kam G. Errera,³ welcher dieselbe Resorcindicarbonsäure aus Dioxytrimesinsäureester, den er durch die Einwirkung von Acetondicarbonsäureester auf Äthoxymethylmalonsäureester erhielt, durch vollständige Verseifung herstellte, zum Schlusse, daß der α -Resodicarbonsäure entweder die Formel



zukommen müsse.

G. Errera hielt zwar die Formel I für wahrscheinlicher, ließ aber doch die Frage, ob der α -Resodicarbonsäure die Formel I oder II zuerkannt werden müsse, noch offen.

Um nun diese Lücke auszufüllen, versuchte ich zunächst α -Resodicarbonsäure durch die Einwirkung von Phosphor-

¹ M. M. Richter, Lexikon der Kohlenstoffverbindungen, 3. Aufl., 1910, p. 545, C₇H₆O₄, Nr. 4.

² M. M. Richter, Lexikon der Kohlenstoffverbindungen, 3. Aufl., p. 545, C₇H₆O₄, Nr. 6.

³ G. Errera, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 32, 2798 (1899).

pentachlorid in eine Dichlorphthalsäure zu verwandeln. Letztere hätte, falls der α -Resodicarbonsäure die von Errera durch die Formel II bezeichnete Konstitution zukommt, mit der von Ad. Klaus und H. Burstert¹ aus dem bei 68° schmelzenden Dichlorxylo!, d. i. 4,6-Dichlor-1,3-Dimethylbenzol, durch die Oxydation mit Salpetersäure erhaltenen Dichlorisophthalsäure, d. i. 4,6-Dichlorbenzol-1,3-Dicarbonsäure, übereinstimmen müssen.

Diese Versuche führten jedoch trotz mannigfacher Abänderung der Bedingungen, unter denen Phosphorpentachlorid auf die α -Resodicarbonsäure zunächst in Toluollösung, dann ohne Lösungsmittel in einer Retorte, endlich auf das beim Erwärmen in der Retorte entstandene Reaktionsprodukt im geschlossenen Rohr bei 200° zur Einwirkung kam, nicht zu einem entscheidenden Resultate.

Ich mußte daher zur Aufklärung der Frage einen anderen Weg betreten, der mir dadurch angedeutet schien, daß bei der Darstellung neben α -Resodicarbonsäure stets β -Resorcylsäure und γ -Resorcylsäure nachgewiesen werden konnte, daß also etwa die α -Resodicarbonsäure sowohl aus der β -Resorcylsäure als auch aus der γ -Resorcylsäure durch Kohlendioxydaufnahme entstehe.

War diese Annahme richtig, so mußte sich einerseits reine β -Resorcylsäure, andererseits reine γ -Resorcylsäure beim Erhitzen mit kohlenurem Ammon im geschlossenen Gefäß ein und dieselbe Resorcindicarbonsäure bilden und sich also durch die Synthese der α -Resodicarbonsäure aus den Monocarbonsäuren ein Anhaltspunkt für die Konstitution der α -Resodicarbonsäure gewinnen lassen.

Konstitutionsbestimmung der α -Resodicarbonsäure durch Synthese.

β -Resorcylsäure, die durch Kochen von Kaliumhydrocarbonat, Resorcin und Wasser im offenen Gefäße,² wobei noch

¹ Journal f. prakt. Chemie [2], 41, 558 (1890).

² A. Bistrzycki und St. v. Kostanecki, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 18, 1985 (1885).

keine Dicarbonsäure entsteht, hergestellt wurde, brachte ich nach der Reinigung durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser in einer Menge von 30 g mit 160 g kohlen saurem Ammon und 150 cm^3 Wasser in einen Digestor und erhitze denselben, gut verschlossen, 20 Stunden hindurch im Amylalkoholdampf auf zirka 130°.

Nach dem Auflösen des Reaktionsgemisches in heißem Wasser und Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure fiel ein Säuregemenge, von dem ein Teil nach wiederholtem Auswaschen mit heißem Wasser, wodurch unveränderte β -Resorcyssäure entfernt wurde, ungelöst blieb. Dieser Rückstand wurde in Natronlauge gelöst, die Lösung mit Tierkohle gereinigt und mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Dadurch fiel eine fast farblose Säure aus, deren Menge nach dem Trocknen an der Luft 4 g betrug.

Diese Säure zeigte einen Schmelzpunkt von 280°, gab mit Eisenchlorid eine rote Färbung und enthielt kein Krystallwasser.

Die Elementaranalyse ergab:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6O_6$
C	48·19	48·47
H	2·94	3·06

Das Verhalten und die Zusammensetzung ließen sonach nicht bezweifeln, daß sich aus der β -Resorcyssäure die α -Resodicarbonsäure gebildet hat.

Andererseits wurden 20 g reiner γ -Resorcyssäure¹ mit 80 g kohlen saurem Ammon und 70 cm^3 Wasser durch 20 Stunden

¹ Bezüglich der Trennung γ -Resorcyssäure von β -Resorcyssäure wurde hier die Erfahrung gemacht, daß dieselbe leichter als auf Grund der verschiedenen Löslichkeit in Wasser durch die verschiedene Löslichkeit in Chloroform gelingt. γ -Resorcyssäure ist nämlich in warmem Chloroform viel leichter löslich als β -Resorcyssäure. Eine warm gesättigte Chloroformlösung beider Säuren scheidet überdies beim Erkalten fast ausschließlich γ -Resorcyssäure ab. Diese kann durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Chloroform rein erhalten werden.

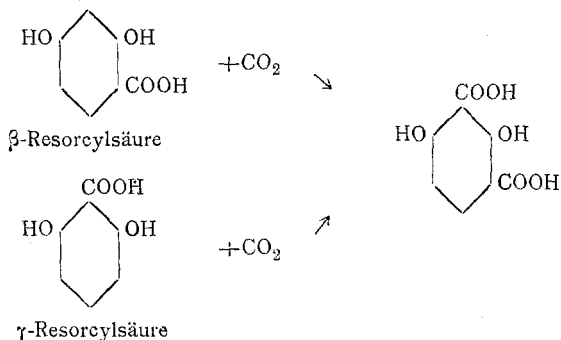
im Autoklav auf 130° erhitzt. Der in heißem Wasser gelöste Inhalt des Digestors gab nach dem Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure eine krystallinische Fällung, die nach dem Auswaschen mit heißem Wasser nach der Lösung in Natronlauge, Entfärbung mit Tierkohle beim abermaligen Übersättigen mit Säure ein farbloses Produkt lieferte, das nach dem Trocknen an der Luft zirka 0.5 g wog und sowohl durch den Schmelzpunkt wie durch die Eisenreaktion, endlich durch die Analyse als identisch mit α -Resodicarbonsäure erkannt wurde.

In 100 Teilen:

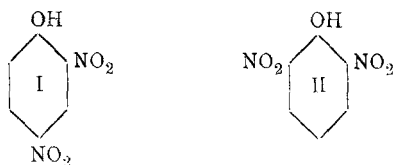
	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6O_6$
C	48.18	48.47
H	3.05	3.06

Die Hauptmenge der γ -Resorcyssäure konnte aus dem sauren Filtrat der abgeschiedenen α -Resodicarbonsäure durch Ausschütteln mit Äther wieder zurückgewonnen werden.

Durch diese Synthese der α -Resodicarbonsäure aus β -, respektive γ -Resorcyssäure, die nach dem Schema



verlief, konnte gerade so, wie die Pikrinsäure durch den Nachweis, daß sowohl das Dinitrophenol von der Formel I als auch das Dinitrophenol von der Formel II



bei fortgesetzter Nitrierung Pikrinsäure liefert, als 2, 4, 6-Trinitro-1-Oxybenzol erkannt wurde, auch im vorliegenden Falle geschlossen werden, daß α -Resodicarbonsäure die 2, 6-Dioxybenzol-1, 3-Dicarbonsäure sei.

Dennoch könnte nicht ohne Grund der Einwand erhoben werden, daß aus der β -Resorcyssäure vor der Bildung der Dicarbonsäure durch Umlagerung γ -Resorcyssäure entstand und erst diese in α -Resodicarbonsäure verwandelt wurde. Wie nämlich nach Herm. Ost¹ aus neutralem oder basisch salicylsaurem Kalium durch Erhitzen auf 210 bis 220° paraoxybenzoesaures Kalium gebildet wird, so könnte auch hier eine Umlagerung sogar schon bei niedrigerer Temperatur dadurch erklärt werden, daß in wässriger Lösung nach der hydrolytischen Spaltung des Ammonsalzes der β -Resorcyssäure aus letzterer Resorcin entsteht, welches bei gesteigerter Temperatur² durch die Einwirkung von kohlensaurem Ammon γ -Resorcyssäure und aus dieser erst sich α -Resodicarbonsäure bildet.

Wenn auch gegen diesen Einwand der Umstand spricht, daß bei der Einwirkung von kohlensaurem Ammon auf Resorcin bei Gegenwart von Wasser im geschlossenen Gefäße sowohl bei 100° als auch bei 130°, ja selbst bei 180° stets unabhängig von der Temperatur β -, γ -Resorcyssäure und α -Resodicarbonsäure in ziemlich gleichen Quantitäten³ entstehen, so wäre doch zur einwandfreien Feststellung der Konstitution der α -Resodicarbonsäure ein zweiter Anhaltspunkt von Bedeutung. Ein solcher ließ sich auf analytischem Wege finden.

Konstitutionsbestimmung der α -Resodicarbonsäure durch den Abbau.

Wird lufttrockene α -Resodicarbonsäure für sich erhitzt, so tritt bei langsamer Steigerung der Temperatur schon bei 276° ein Schmelzen unter Abgabe von Kohlendioxyd ein, bei rascher

¹ Journ. für prakt. Chemie [2], 11, 392 u. f. (1875).

² Ähnliche Verhältnisse erklären den Übergang der Ortho- in die Paraphenolsulfosäure. Vgl. A. F. Holliman, Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern. Leipzig 1910, p. 167.

³ Vgl. p. 507 der eingangs zitierten Abhandlung von C. Senhofer und K. Brunner, Wiener Akademieberichte, LXXX, 2 (1879).

Steigerung der Temperatur kann das Schmelzen auch oft erst bei 310° beobachtet werden. Es rührt dies davon her, daß nicht die Säure als solche schmilzt, sondern daß erst ihre Zersetzungsprodukte, die eben je nach der Schnelligkeit der Temperatursteigerung in größerer oder geringerer Menge auftreten, die Verflüssigung veranlassen. Es ist nun anzunehmen, daß bei dieser durch Erwärmen bewirkten Zersetzung der α -Resodicarbonsäure zunächst Monocarbonsäuren, dann Resorcin unter Abgabe von Kohlendioxyd auftreten. Ließe sich nun die Zersetzung im Stadium der Bildung von Monocarbonsäuren festhalten und dabei die Gegenwart von β - und γ -Resorcylsäure nachweisen, so wäre einwandfrei der Beweis erbracht, daß β - und γ -Resorcylsäure die Komponenten der α -Resodicarbonsäure sind. Hier kann nämlich an keine Umlagerung gedacht werden, da sie nur über Resorcin hindurch erfolgen könnte, Resorcin ist aber ebensowenig wie andere Phenole, wie viele vergebliche Versuche der direkten Carboxylierung der Phenole dargetan haben, fähig, bei Abwesenheit von Alkalien Kohlensäure aufzunehmen und damit eine Carbonsäure zu bilden.

Die Reaktionsstufe, bei der aus der Dicarbonsäure unter Abgabe von Kohlendioxyd die Monocarbonsäuren entstehen, läßt sich experimentell durch Erwärmen der festen Dicarbonsäure schwierig erreichen, es gelingt dies besser durch Erhitzen der α -Resodicarbonsäure mit Wasser im geschlossenen Rohre.

Es wurden deshalb 8 g α -Resodicarbonsäure mit 60 cm^3 Wasser im Einschmelzrohr 48 Stunden hindurch im kochenden Wasserbad erwärmt. Beim Öffnen der erkalteten Röhre entwich Kohlendioxyd unter starkem Druck. Der Inhalt der Röhre enthielt Krystalle, die sich nach Zugabe von verdünnter Schwefelsäure und Schütteln der Mischung zusehends vermehrten. Sie wurden auf einem Filter gesammelt und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Die auf dem Filter gebliebenen Krystalle enthielten neben der selbst in heißem Wasser schwer löslichen, unzersetzt gebliebenen α -Resodicarbonsäure eine in heißem Wasser leicht lösliche Säure, die nach dem Konzentrieren und Erkalten der Lösung in Form von Blättchen aus-

krystallisierte. Durch die wesentlich verschiedene Löslichkeit in kaltem und heißem Wasser, durch die rotviolette Eisenreaktion, durch den Schmelzpunkt, der bei 205° beobachtet wurde, konnten diese Krystalle mit der β -Resorcyssäure identifiziert werden. Andererseits lieferte die ätherische Ausschüttelung des Filtrates nach dem Abdestillieren und vollständigen Vertreiben des Äthers einen zum Teil in warmem Chloroform löslichen Rückstand. Die Chloroformlösung hinterließ nach dem Verdunsten Krystalle. Sie waren in Wasser leicht löslich und krystallisierten aus der Lösung in Form von langen Krystallnadeln. Diese schmolzen bei 156 bis 161° unter Gasentwicklung und gaben, in Wasser gelöst, eine blaue Eisenreaktion. Lufttrocken enthielten die Krystalle Krystallwasser, das bei 100° entwich.

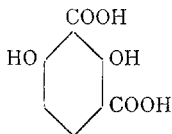
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6O_4 + H_2O$
H ₂ O	10·2	10·5

Die reichliche Löslichkeit in Wasser, die Eisenreaktion, der Schmelzpunkt und der Krystallwassergehalt bewiesen, daß hier γ -Resorcyssäure vorlag.

α -Resodicarbonsäure wurde sonach durch Erwärmen mit Wasser im Rohr auf 100° zum Teil in Kohlendioxyd, α - und β -Resorcyssäure gespalten.

Da nun die α -Resodicarbonsäure einerseits aus β -Resorcyssäure, andererseits aus γ -Resorcyssäure bei der Behandlung mit kohlen-saurem Ammon entsteht, ferner durch Erwärmen mit Wasser unter Druck in β - und γ -Resorcyssäure zerfällt, so muß derselben die Konstitution der 2, 6-Dioxybenzol-1, 3-Dicarbon-säure entsprechend der Formel



zukommen.