

Über die Einwirkung von Zyngas auf Phenole

I. Dizyan und die drei Dioxybenzole

Von

GUIDO MACHEK

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1932)

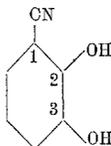
Bekanntlich lassen sich die Phenole sehr leicht halogenisieren. Dabei entstehen schon durch Einwirkung von elementarem Halogen je nach den Versuchsbedingungen ein- bis mehrfach substituierte Halogenderivate. Das in vielen Fällen übereinstimmende chemische Verhalten des Dizyans mit den Halogenen machte es nun wünschenswert, zu untersuchen, wie sich die Phenole dem Zyan gegenüber verhalten. Dabei sollte das Zyngas womöglich direkt zur Reaktion gelangen, um die diesbezüglichen Ergebnisse mit jenen der direkten Halogenisierung der Phenole vergleichen zu können. Allerdings war beim Zyan kaum dieselbe Reaktionsfähigkeit zu erwarten wie etwa bei den Halogenen. KARRER und Mitarbeiter¹ erhielten durch die Einwirkung von Dizyan auf Resorzin bei Gegenwart von Salzsäure (also nicht Zyngas allein) Oxykarbonylverbindungen, wobei das Zyan der Blausäure analog reagierte. Andererseits ergaben Halogenzyane (z. B. Bromzyan) bei Gegenwart von Salzsäure und einem Kondensationsmittel Oxyaldehyde an Stelle der nach der GATTERMANN-HOESCHSCHEN Synthese zu erwartenden Ketone oder Karbonsäuren². Verhält sich nun Zyngas so wie ein Halogen, so wären bei der direkten Zyani- sierung Oxynitrile des Benzols zu erwarten. Die Reaktion verlief aber bei den drei Dioxybenzolen, die diesbezüglich zunächst untersucht wurden, nur am Brenzkatechin im erhofften Sinn, während sie bei den beiden anderen zu Additionsverbindungen führte. Eine Verbindung letzterer Art ist zum Beispiel beim Hydrochinon mit Blausäure unter anderen schon lange bekannt³. Die Phenole erweisen also auch dem Zyan gegenüber ihre Eignung zur Bildung von Molekülverbindungen.

¹ P. KARRER u. J. FERLA, *Helv. chim. Acta* 4, 1921, S. 203.

² P. KARRER, *Helv. chim. Acta* 2, 1919, S. 89.

³ F. MYLIUS, *Ber. D. ch. G.* 19, 1886, S. 1008.

Die Zyanisierung wurde stets durch direktes Einleiten des gereinigten Zyangases in die wässrige Lösung der Dioxybenzole bei Eiskühlung bewerkstelligt. Dabei wurde Stickstoff als Triebgas verwendet, also in möglichst sauerstofffreier Atmosphäre gearbeitet, um eine unerwünschte Oxydation tunlichst auszuschalten. Die wässrige Lösung des Brenzkatechins scheidet, derart behandelt, ein Öl ab, das zur Erstarrung gebracht werden konnte und sich als ein Brenzkatechinmonozyanid erwies. Dieser Körper schmilzt unscharf bei 197—198°, unterscheidet sich darin wie auch in den Eigenschaften wohl vom Protukatechusäurenitril⁴, für das 152° (nach anderer Quelle 156°) als Schmelzpunkt angegeben ist. Außer letzterem war bisher kein anderes Monozyanid des Brenzkatechins bekannt. Strukturell kommt außer dem Protukatechusäurenitril nur noch ein zweites in Frage, nämlich das 2, 3-Dioxybenzonitril (auch 3-Zyanbrenzkatechin), welche Struktur mithin diesem neuen Zyanbrenzkatechin zuzuschreiben wäre:

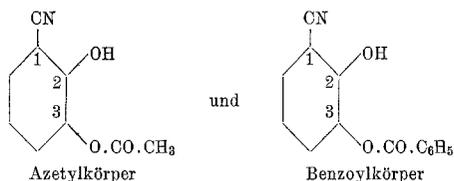


Dieses müßte bei der Verseifung die der Protukatechusäure isomere 2, 3-Dioxybenzoesäure (Brenzkatechinkarbonsäure-3) liefern. Leider war es nicht möglich, die Verseifung des Nitrils zur gewünschten Oxyssäure zu erzwingen. Bei alkalischer Verseifung wurde, selbst bei kurzer Versuchsdauer, in der Hauptsache Abspaltung des Zyans unter Rückbildung von Brenzkatechin beobachtet, während eine Verseifung mit alkoholischer Salzsäure bei kurzer Einwirkungszeit das Nitril im wesentlichen unverändert läßt, bei längerer Verseifungsdauer aber ebenso eine teilweise Rückbildung von Brenzkatechin verursacht. Auch eine Dampfdruckverseifung führte nicht zum Ziel, sondern bewirkte teilweisen Zerfall, wobei unter den Reaktionsprodukten wieder Brenzkatechin nachweisbar war. Die Unmöglichkeit der Verseifung könnte auf nebenvalenzartige Bindungen zwischen dem Zyanstickstoff und der benachbarten Hydroxylgruppe zurückzuführen sein. Eine derartige Reaktionserschwerung durch benachbarte, vor allem orthoständige Substituenten ist bekannt und verhindert

⁴ A. J. EWINS, Journ. Chem. Soc. London 95, 1909, S. 1482; K. HOESCH u. TH. v. ZARZECKI, Ber. D. ch. G. 50, 1917, S. 466, 660.

oder erschwert zumindest in vielen Fällen eine Verseifung derart substituierter Nitrile⁵.

Zur näheren Charakterisierung des erhaltenen 3-Zyanbrenzkatechins wurde seine Azetylierung, Benzoylierung und Methylierung durchgeführt, letztere vor allem in der Hoffnung, den sauren Charakter des Nitrils dadurch zu schwächen und das etwa zu erhaltende Dimethylprodukt nun eher verseifen zu können. Die Azetylierung⁶ führte glatt in theoretischer Ausbeute zu einem Monoazetylprodukt. Trotz schärfster Reaktionsbedingungen konnte weder durch Azetylchlorid noch durch Essigsäureanhydrid und Natriumazetat ein Diazetylprodukt erzielt werden. Stets erfolgt in bester Ausbeute ohne die geringste Zersetzung Monosubstitution, was andererseits bei dieser immerhin scharfen Einwirkung ein Beweis für die große Stabilität des vorliegenden Zyanbrenzkatechins wäre. Ebenso konnte bei der Benzoylierung⁷ in allerdings nicht so guter Ausbeute auch nur ein Monobenzoylkörper erhalten werden. Es behindert mithin einerseits offenbar die orthoständige Hydroxylgruppe die Verseifung des Zyancomplexes, andererseits dürfte letzterer für die Nichtgewinnung eines Diazetylproduktes verantwortlich gemacht werden. Unter Berücksichtigung dieser Erwägungen könnte dem Azetyl- bzw. Benzoylprodukt folgende Konstitution zuerkannt werden, wiewohl dafür natürlich sonst kein Beweis zu erbringen ist:



Auch zeigen Azetyl- und Benzoylprodukt keine Eisen-3-chloridreaktion mehr, die übrigens auch beim Nitril selbst nur mehr schwach und vorübergehend ist.

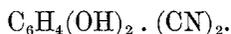
⁵ A. W. HOFFMANN, Ber. D. ch. G. 17, 1884, S. 1914; J. C. CAIN, Ber. D. ch. G. 28, 1895, S. 969; V. MEYER, Ber. D. ch. G. 28, 1895, S. 1254; 29, 1896, S. 834; M. KERSCHBAUM, Ber. D. ch. G. 28, 1895, S. 2800; F. W. KÜSTER u. A. STALLBERG, Liebigs Ann. 278, 1894, S. 209; F. SACHS u. M. GOLDMANN, Ber. D. ch. G. 35, 1902, S. 3325; A. KLAGES u. S. MARGOLINSKI, Ber. D. ch. G. 36, 1903, S. 4192; E. KNOEVENAGEL u. E. MERCKLIN, Ber. D. ch. G. 37, 1904, S. 4091.

⁶ C. NACHBAUR, Liebigs Ann. 107, 1858, S. 246.

⁷ C. NACHBAUR, Liebigs Ann. 107, 1858, S. 247; O. N. WITT u. F. MAYER, Ber. D. chem. G. 26, 1893, S. 1076.

Bei den Methylierungsversuchen wurde stets mit Hinblick auf ein Dimethylprodukt dosiert, d. h. also Dimethylsulfat in der zur Methylierung von zwei Hydroxylgruppen nötigen Menge angewendet. Bei schärferen Reaktionsbedingungen (Zugabe des Methylierungsmittels auf einmal mit nachfolgendem kurzem Aufkochen⁸⁾ wurde im wesentlichen nur Veratrol aus dem Reaktionsgemisch isoliert. Es haben also die scharfen Bedingungen wie bei der alkalischen Verseifung Abspaltung des Zyans und dann erst Methylierung des nun entstandenen Brenzkatechins verursacht. Wird die Methylierung vorsichtig durchgeführt⁹⁾ (Dimethylsulfat wieder in der für zwei Hydroxylgruppen nötigen Menge), so kann aus der alkalischen Lösung mit Äther ein Öl in guter Ausbeute extrahiert werden, das stickstoffhaltig ist. Das Öl enthält, wie die Versuche ergaben, neben wiederentstandener Veratrol bis zu 60% an 3-Zyanveratrol. Der Stickstoffgehalt muß wohl auf das Vorhandensein des gesuchten Dimethylproduktes zurückzuführen sein, da das Öl bei der Vakuumdestillation ausschließlich Veratrol liefert, das neben dem, bei der Methylierung primär gebildeten, durch Zyanabspaltung aus dem auch entstandenen Dimethylprodukt hervorging. Eine Trennung des Veratrols vom 3-Zyanveratrol mußte von vornherein als unmöglich aufgegeben werden, so daß die Existenz des letzteren nur auf diesem indirekten Wege erschlossen werden konnte. Der einzige Weg eines direkteren Nachweises bestünde in der Verseifung des Ölgemisches, wobei das in Frage stehende Veratrolcyanid als der Veratrumsäure isomere 2, 3-Dimethoxybenzoesäure vom Veratrol trennbar geworden wäre. Leider ergab ein diesbezüglicher Versuch, daß auch das methylierte Zyanbrenzkatechin nicht verseift werden kann. Das Alkali bewirkt auch hier Abspaltung des Zyans unter teilweiser Entmethylierung des Veratrols. Unter den Reaktionsprodukten konnte ich nämlich neben wenig Brenzkatechin und einer geringen Menge eines stickstoffreichen Nebenproduktes unbekannter Konstitution zu etwa gleichen Teilen Veratrol und Guajakol nachweisen, nicht aber die gesuchte Säure.

Die beiden anderen Dioxybenzole reagieren, wie schon am Beginn der Abhandlung kurz erwähnt wurde, mit Zyanogas unter Bildung von äquimolekularen Additionsverbindungen:



⁸⁾ F. ULLMANN u. P. WENNER, Ber. D. ch. G. 33, 1900, S. 2476; F. ULLMANN, Liebigs Ann. 327, 1903, S. 114.

⁹⁾ H. DECKER u. O. KOCH, Ber. D. ch. G. 40, 1907, S. 4794.

Beide sind aus Benzol, besser noch aus Chloroform umkristallisierbar und werden derart als schön kristallisierte Körper von verhältnismäßig tiefen Zersetzungspunkten erhalten. Die aus Resorzin gewonnene Molekülverbindung stellt farblose Nadeln dar (Z. P. 90—92^o), die vom Hydrochinon sich ableitende bildet schwach gelblich gefärbte Blättchen (Z. P. 120—121^o). Beide werden schon durch kurzes Erwärmen mit Wasser in ihre Komponenten gespalten. Es wurde noch versucht, durch Beschleuniger Kernsubstitution auch beim Resorzin und Hydrochinon zu erzielen. Dabei zeigte sich, daß z. B. Kupfer (in Form von Kupferbronze) die Anlagerung des Zyans sogar verhindert, das Dioxybenzol also ganz unverändert läßt, während Quecksilberoxyd auf den normalen Reaktionsverlauf keinen Einfluß hat, vielmehr dieselben Anlagerungsverbindungen entstehen wie ohne Merkurioxyd.

Jedenfalls ist es auffallend, daß die drei Dioxybenzole dem Zyan gegenüber so verschieden reagieren, während sie sich bei der Halogenisierung durchaus ähnlich verhalten. Zumindest hätte man hier eher Übereinstimmung zwischen Brenzkatechin und Hydrochinon, als zwischen letzterem und dem Resorzin erwartet, das um so mehr, als ja unter den zweiwertigen Phenolen Resorzin als einziges schon durch Kochen mit Alkalidikarbonatlösungen allein karboxylierbar ist¹⁰.

Versuche.

Darstellung des 2,3-Dioxybenzonnitrils (3-Zyanbrenzkatechin).

In die Lösung von einem Teil Brenzkatechin in fünf Teilen Wasser wird bei Eiskühlung Zyngas im Überschuß eingeleitet. Das Dizyan wird aus Kupfersulfat und Kaliumzyanid hergestellt und zur Reinigung zunächst durch angesäuerte Silbernitratlösung, dann durch ein mit Silbersulfat getränktes Watterohr geleitet. Durch die ganze Apparatur wird ein schwacher Stickstoffstrom geführt. (Zur Zyanisierung von 5 g Brenzkatechin wurden 200 g kristallisiertes Kupfersulfat und 54 g Kaliumzyanid verwendet.) Nach einiger Zeit ($\frac{1}{2}$ —1 Stunde) wird die klare Lösung infolge Abscheidung eines Öles milchig trüb. Nach längerem Einleiten setzt sich am Boden ein rotbraunes Öl ab, während die darüberstehende Flüssigkeit wieder klar wird. Nach Abgießen der wässrigen Lösung kann das Öl durch Anrühren mit wenig Äther und

¹⁰ St. v. KOSTANECKI, Ber. D. ch. G. 18, 1885, S. 3202.

Abdunsten dieses im Vakuum zum Erstarren gebracht werden. Nun wird mit Äther gewaschen, bis die ablaufende Lösung fast klar ist (das dunkelrot gefärbte Filtrat enthält im wesentlichen Brenzkatechin). Derart wird das 2, 3-Dioxybenzonitril in etwa 52%iger Ausbeute als schwach rosarot gefärbter Körper schon analysenrein erhalten.

Analyse:

4·887 mg Substanz gaben 11·180 mg CO₂, 1·699 mg H₂O

4·157 mg " " 0·399 cm³ N (715 mm, 20°).

C₇H₅O₂N. Ber. C 62·20, H 3·73, N 10·37%.

Gef. C 62·39, H 3·89, N 10·52%.

Der Körper ist aus heißem Nitrobenzol in quadratischen, wasserklaren Blättchen unzersetzt umkristallisierbar, wie eine neuerliche Analyse bestätigte. (Gef. C 62·41, H 3·52, N 10·58%.) In geschlossener Kapillare schmilzt der aus Nitrobenzol umkristallisierte Körper unscharf bei 192—193°, nachdem schon zuvor Erweichung eintrat. Wird das Nitril in 2%iger Kalilauge gelöst, kurz aufgeköcht und nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert, so scheidet es sich in schönen Spießen und Nadeln ab, was allerdings mit Verlusten verbunden ist, da sich ein Teil dabei schmierig absetzt. Das so gereinigte Produkt schmilzt nun bei 197—198°, also um fünf Grad höher als das aus Nitrobenzol umkristallisierte, trotzdem der analytische Befund gleich bleibt. (Gef. C 62·44, H 3·62, N 10·22%.) Das umkristallisierte oder umgefällte Produkt ist weiß. Im Hochvakuum läßt es sich selbst bis zu 190° nicht sublimieren; es zersetzt sich nämlich ein kleiner Teil unter Brenzkatechinbildung, während der übrige Teil unverändert bleibt. In den üblichen Lösungsmitteln ist das 3-Zyanbrenzkatechin leicht löslich, kaum in Benzol und seinen Homologen, nicht in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther. In Wasser und Säuren kaum löslich, wird es von Alkalien in gelbbrauner Farbe gelöst, die beim Stehen oder rascher beim Erwärmen rotbraun wird. Seine wässrige Aufschlammung gibt mit Eisen-3-chlorid primär eine blaugrüne Färbung, die aber alsbald verschwindet.

Verseifungsversuche am 3-Zyanbrenzkatechin.

Bereits im ersten Teil der Abhandlung wurde zusammenfassend berichtet, daß alle Verseifungsversuche negativ verliefen. Sie wurden mit 2%iger als auch mit 10%iger wässriger Kalilauge durch kürzere und längere Zeit hindurch versucht. Nach dem Ansäuern wurde mit Äther extrahiert. Aus den ätherischen Ex-

trakten ist allemal in überwiegendem Maße Brenzkatechin isolierbar, das durch Kristallform, Schmelzpunkt und Reaktionen nachgewiesen wurde. Auch die nach dem Extrahieren verbleibende wässrige Lösung enthält die gesuchte Säure nicht, was auch nicht erwartet werden konnte, da letztere ja ätherlöslich, vor allem also im ätherischen Extrakt auffindbar hätte sein müssen.

Bei der sauren Verseifung mit alkoholischer Salzsäure scheidet sich nach halbstündigem Kochen am Wasserbad ein weißer, in Würfeln und Quadern kristallisierender Körper unbekannter Konstitution ab, der in kaltem Wasser schwer löslich und sublimierbar ist; da er mit Eisen-3-chlorid keine auf Brenzkatechinkarbonsäuren deutende Reaktion gibt, wurde er nicht näher untersucht. Die alkoholische Lösung enthält, so mit 10%iger, absolut alkoholischer Salzsäure verseift wurde, zu beträchtlichem Maße Brenzkatechin, wenn mit 1%iger wässrig-alkoholischer Säure gearbeitet wird, vor allem das unveränderte Nitril. Ähnlich wie bei der alkalischen Verseifung verlief ein Verseifungsversuch mit Wasser im Bombenrohr. Aus der Reaktionsmasse, die teils dunkle, kohlige Zersetzungsprodukte, teils braune, azulmsäureartige Stoffe enthält, war wieder nur Brenzkatechin als einziger, einheitlicher Körper isolierbar.

Azetylierung des 3-Zyanbrenzkatechins.

Versetzt man das 3-Zyanbrenzkatechin mit Azetylchlorid (auf ein Mol Nitril etwas mehr als zwei Mole Säurechlorid), so erfolgt Lösung erst beim Erhitzen. Nach etwa einstündigem Erwärmen am Wasserbad ist der größte Teil gelöst; nach dem Abdunsten des überschüssigen Säurechlorids im Vakuum wird der erstarrte Körper mit warmem Wasser gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 97% der Theorie. Das Rohprodukt löst sich in heißem Alkohol schwer und kristallisiert daraus beim Erkalten in glitzernden, rhomboedrischen Blättchen. In ebensolchen Kristallen kann der Körper auch aus heißem Benzol, in dem er verhältnismäßig leicht löslich ist, umkristallisiert werden. Das umkristallisierte Produkt schmilzt bei 182—184°. Es erweist sich als ein Monoazetylprodukt des 3-Zyanbrenzkatechins; mit Ferrichlorid ergibt sich keine Farbreaktion.

Analyse:

4·309 mg Substanz gaben 9·652 mg CO₂, 1·583 mg H₂O
 7·233 mg " " 0·502 cm³ N (720 mm, 17°).
 C₉H₇O₃N. Ber. C 60·99, H 3·98, N 7·91%.
 Gef. C 61·09, H 4·10, N 7·74%.

Selbst bei Anwendung von fast vier Molen Säurechlorid auf ein Mol 2, 3-Dioxybenzonnitril und dreistündiger Reaktionsdauer konnte in nahezu gleicher Ausbeute auch nur ein Monoazetylprodukt erhalten werden, wie Analyse (N 8·04%), Aussehen, Verhalten und schließlich Schmelzpunkt erwiesen (F. P. 180—183°).

Wird nach LIEBERMANN mit frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und frisch geschmolzenem Natriumazetat azetyliert¹¹, so war, gleichgültig, ob fünf Minuten oder eine Stunde am Steigrohr gekocht wurde, stets nur Monoazetylierung zu erreichen. Nach dem Erkalten scheidet sich das Azetylprodukt bei Wasserzugabe zunächst ölig ab, wird dann aber nach einigem Digerieren mit reichlich Wasser fest und kann nach dem Trocknen nun aus Alkohol umkristallisiert werden (F. P. 181—184°). Bemerkenswert ist, daß selbst beim einstündigen Kochen keine merkliche Zersetzung eintritt, da der Azetylkörper auch in diesem Fall in gleich guter Ausbeute erhältlich war, bemerkenswert deshalb, weil die schadlos durchführbare, ungewöhnlich lange Dauer der LIEBERMANN'SCHEN Azetylierung einen Beweis für die große Stabilität des 3-Zyanbrenzkatechins in dieser Hinsicht darstellt.

Benzoylierung des 3-Zyanbrenzkatechins.

Die Benzoylierung wurde nach SCHOTTEN-BAUMANN¹² durchgeführt und dabei die Mengen von Oxynitril, Säurechlorid und Ätznatron so gewählt, wie es SKRAUP¹³ vorschlägt. Der Benzoylchloridgeruch verschwindet nach halbstündigem Schütteln bei mäßiger Kühlung nahezu gänzlich. Das abgesaugte, gewaschene Produkt ist schmierig bräunlichweiß und wird zur Entfernung von hartnäckig zurückgehaltenem Benzoylchlorid und von Benzoesäure in genügend Alkohol gelöst und daraus durch Wasser (ein Drittel Volumen) ausgefällt; die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 72% der Theorie. Die Reinigung bereitet Schwierigkeiten, da der azylierte Körper sowohl aus konzentrierten wie verdünnten Lösungen (es kommen hiefür als Solvens Alkohol, besser noch Ligroin in Betracht) trotz tagelangem Stehen nur amorph ausfällt, womit

¹¹ C. LIEBERMANN u. O. HÖRMANN, Ber. D. ch. G. 11, 1878, S. 1619; H. MEYER u. R. BEER, Monatsh. Chem. 34, 1913, S. 651, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 122, 1913, S. 651.

¹² C. SCHOTTEN, Ber. D. ch. G. 17, 1884, S. 2545; E. BAUMANN, Ber. D. ch. G. 19, 1886, S. 3218.

¹³ Zd. H. Skraup, Monatsh. Chem. 10, 1889, S. 390, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 98, 1889, S. 390.

überdies gewaltige Verluste verbunden sind. Er ist in Alkohol, Azeton, Benzol und Essigsäureanhydrid sehr leicht löslich.

Analyse:

4·337 mg Substanz gaben 11·232 mg CO₂, 1·576 mg H₂O

7·264 mg „ „ 0·376 cm³ N (708 mm, 18°).

C₁₄H₉O₃N. Ber. C 70·27, H 3·79, N 5·86%.

Gef. C 70·63, H 4·07, N 5·66%.

Auch das monobenzoylierte 3-Zyanbrenzkatechin gibt mit Eisensalzen keine Farbreaktion.

Methylierungsversuche am 3-Zyanbrenzkatechin.

Zur Methylierung wird das Zyanbrenzkatechin in 20%iger Natronlauge gelöst (50 cm³ für $\frac{1}{10}$ Mol), dazu auf einmal 20 cm³ Dimethylsulfat gebracht; die Lösung reagiert heftig unter starker Erwärmung. Schließlich wird noch kurz aufgeköcht. Die tiefgrüne, alkalische Lösung wird nach dem Erkalten mit Äther extrahiert. Aus diesem Extrakt wird ein bei 89—90° im Vakuum (11 mm) abdestillierendes Öl erhalten, das sich stickstofffrei erweist. Die Analyse, ebenso der Kochpunkt (K. P.₇₀₃ = 201°) beweisen, daß das farblose Öl Veratrol ist.

4·375 mg Substanz gaben 11·187 mg CO₂, 2·747 mg H₂O.

C₈H₁₀O₂. Ber. C 69·53, H 7·30%.

Gef. C 69·74, H 7·03%.

Aus der sauren Lösung ist mit Äther praktisch kein Öl extrahierbar. Allerdings fällt aus diesem Extrakt eine geringe Menge einer aus heißem Wasser in Rhomben kristallisierenden Substanz aus, die bei 214—216° schmilzt, sich zufolge Analyse (und Schmelzpunkt) aber weder als ein Zyanveratrol noch als eine diesem entsprechende Säure erweist. Die geringe Menge vereitelte eine nähere Charakterisierung.

Anders verlief der Methylierungsversuch bei gemäßigten Bedingungen, wiewohl das erstrebte Ziel auch dabei, wie schon eingangs erwähnt ist, nicht erreicht wurde. Das Zyanbrenzkatechin wird am Wasserbad im Dimethylsulfat (10% weniger als die Theorie verlangt) gelöst und nach dem Erkalten tropfenweise mit der berechneten Menge 50%iger Kalilauge versetzt, wobei die Temperatur 40° nicht übersteigen soll. Wieder hinterläßt nur der ätherische Extrakt der alkalischen Lösung ein hellbraunes Öl, während aus der sauren Lösung nichts extrahierbar ist; Monomethylprodukte waren also nicht entstanden. Das hellbraune Öl

enthält 5.03% Stickstoff. Wird es vakuumdestilliert, so resultiert reines Veratrol. Das im Rohöl zu 58.7% neben Veratrol enthaltene 3-Zyanveratrol hat also bei der Vakuumdestillation das Zyan abgespalten.

Es wurde nun noch versucht, durch Verseifung des Rohöles das enthaltene Zyanveratrol in die 2, 3-Dimethoxybenzoesäure überzuführen, die dann vom Veratrol leicht zu trennen wäre.

10 g Öl wurden mit 40 cm³ 10%iger wässriger Kalilauge eine Stunde am Rückflußkühler gekocht; nach dem Erkalten konnten aus der alkalischen Lösung mit Äther 3.5 g Veratrol extrahiert werden, während nach dem Ansäuern 3.6 g Guajakol extrahierbar wurden. Letzteres wurde als solches am Geruch auf Grund der Reaktionen und am Siedepunkt (K. P.₇₁₁ = 200°) erkannt. Überdies konnte aus der wässrigen, sauren Lösung (als Nebenprodukt der Reaktion) ein aus Wasser in glänzenden Blättchen (F. P. 220—221°) kristallisierender Körper herausgeholt werden, der aber auf Grund seines hohen Stickstoffgehaltes (25.45%) mit der gesuchten Säure nichts zu tun hat.

Darstellung der Molekülverbindung Resorzindizyan.

In die Lösung von 5 g Resorzin in 10 cm³ Wasser wird bei Eiskühlung Zyngas eingeleitet (Herstellung und Reinigung des Gases wie beim Brenzkatechin); nach etwa drei Viertelstunden beginnt sich ein rein weißer Körper abzuscheiden. Wird genügend lange (etwa 4 Stunden) eingeleitet, so beträgt die Ausbeute bis zu 78% der Theorie. Das Rohprodukt läßt sich aus viel heißem Benzol (zirka 100—120fache Menge), besser noch aus Chloroform, in dem es etwas leichter löslich ist, umkristallisieren. Dabei ist allemal Zyngasgeruch bemerkbar, besonders stark beim ersten Umkristallisieren. Das nunmehr erhaltene Produkt stellt prachtvolle, zu Büscheln vereinte Nadeln dar. Trotz mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol und Chloroform gelingt es nicht, einwandfreie Analysenergebnisse zu erzielen. Stets werden etwas zu hohe Kohlenstoffwerte gefunden, wiewohl mehrmals von verschiedenen Experimentatoren analysiert wurde.

Analyse:

4.855 mg Substanz	gaben	10.670 mg CO ₂ ,	1.551 mg H ₂ O	} I
4.670 mg	„	0.729 cm ³ N	(724 mm, 22°)	
4.158 mg	„	9.133 mg CO ₂ ,	1.391 mg H ₂ O ¹⁴	} II
4.082 mg	„	0.647 cm ³ N	(726 mm, 22°)	

¹⁴ Ich verdanke diese Analyse Herrn Privatdozenten Dr. F. HERNLER.

$C_8H_6O_2N_2$.	Ber. C 59·24, H 3·73, N 17·29%.	
	Gef. C 59·94, H 3·58, N 17·21% I	
	C 59·90, H 3·74, N 17·52% II	

Offenbar wird beim Umkristallisieren ein Teil der relativ leicht zersetzlichen Molekülverbindung gespalten (Zyangeruch), wobei eine geringe Menge Resorzin mit auskristallisiert, die dann zu hohe Kohlenstoffwerte verursacht. Jedenfalls spaltet sich die Verbindung beim Erwärmen mit Wasser glatt in ihre Komponenten und gibt bei der Schmelze mit Phthalsäureanhydrid nach Zyanabspaltung die Fluoreszeinreaktion. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 92—94°, nachdem schon bei 88° Sinterung eingesetzt hat. In Alkohol, Azeton und Äther ist das Additionsprodukt leicht löslich, nahezu unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther.

Die Versuche, das Zyan mit Hilfe von Überträgern in den Kern einzuführen, wurden nach Zugabe der Katalysatoren (Kupfer bzw. Quecksilberoxyd) genau so durchgeführt, wie oben bei der Zyan-Resorzinadditionsverbindung beschrieben ist. Sie führten aber, wie ich im ersten Teil schon erwähnte, nicht zum Erfolg.

Darstellung der Molekülverbindung Hydrochinon-Dizyan.

In die Lösung von 5 g Hydrochinon in 100 cm³ Wasser wird das Zyangas bei Eiskühlung eingeleitet. Die Ausscheidung beginnt nach etwa einer Stunde. Die Aufarbeitung geschieht so, wie beim Resorzin beschrieben ist. Auch die Ausbeute ist dieselbe, nämlich zirka 78% der Theorie. So wie die Molekülverbindung des Resorzins ist auch die des Hydrochinons aus Benzol sowie Chloroform, aus welchen Mitteln sie in aus Platten aufgebauten Kristallaggregaten ausfällt, umkristallisierbar, allerdings nicht, ohne dabei eine geringe Zersetzung zu erleiden, die wieder am Auftreten von Zyangasgeruch erkennbar ist. So wird es begreiflich, daß die Analyse dieser Molekülverbindung auch stets etwas zu hohe Kohlenstoffwerte ergibt, in Übereinstimmung mit der eben beschriebenen vom Resorzin.

Analyse:

4·522 mg	Substanz	gaben	9·955 mg CO ₂ ,	1·643 mg H ₂ O	
5·493 mg	„	„	0·869 cm ³ N	(706 mm, 21°)	} I
4·741 mg	„	„	10·426 mg CO ₂ ,	1·643 mg H ₂ O	
4·687 mg	„	„	0·733 cm ³ N	(710 mm, 20°)	} II
	$C_8H_6O_2N_2$.		Ber. C 59·24, H 3·73, N 17·29%.		
			Gef. C 60·04, H 4·07, N 17·07% I		
			C 59·97, H 3·88, N 17·02% II		

Das Hydrochinon-Additionsprodukt hat schwach gelbliche Farbe. Im übrigen zeigt es mit dem des Resorzins übereinstimmende Eigenschaften. Es schmilzt unter Zersetzung und Aufschäumen bei 120—121°, nachdem bei etwa 110° Dunkelwerden eintritt.

Die Arbeiten werden fortgesetzt.

Zum Schluß möchte ich auch hier Herrn Regierungsrat Prof. Dr. J. Zehenter für die freundliche Überlassung dieses von ihm schon seit langem zur Bearbeitung in Aussicht genommenen Gebietes meinen besten Dank aussprechen.