

Verhalten der Oxysalicylsäure zu Oxydations- mitteln

von

V. Juch.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1906.)

Von Herrn Prof. Dr. Karl Brunner aufmerksam gemacht, daß es noch nicht gelungen¹ sei, aus der Oxysalicylsäure mit Eisenchlorid die entsprechende Chinonsäure darzustellen, unternahm ich es, vorerst die Versuche mit der Säure und ihrem Äthylester zu wiederholen und stellte mir, im Falle des Mißlingens dieser Versuche, die weitere Aufgabe, durch andere Methoden die Oxydierung zu ermöglichen.

Zur Ausführung obiger Arbeit war es vor allem notwendig, die erforderliche Menge der Oxysalicylsäure herzustellen, weil dieselbe nicht käuflich angeschafft werden konnte. Die Darstellung dieser Säure erfolgte nach der Vorschrift von Senhofer und Sarlay.²

Die an dieser Stelle angegebenen Ausbeuten waren allerdings zur Materialbeschaffung nicht sehr einladend, doch gelang es mir nach vielen Versuchen, durch Verwendung des höher (bei 138°) siedenden Xylols statt des Amylalkohols und möglichsten Ausschluß der sich im Kühler verdichtenden Wasserdämpfe, sowie dichtesten Verschuß des Autoklaven bei einer

¹ Nef, Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft, 18, 3499, 1885.

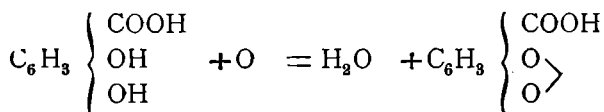
² Sitzungsber. der k. Akademie der Wissensch. in Wien, Bd. 81, Abt. II, und Monatshefte für Chemie, II, p. 448.

20stündigen Einschlußzeit, sehr gute Ausbeuten zu erhalten. Ich konnte auf diese Weise fast regelmäßig bis 35% des verwendeten Hydrochinons in Säure überführen. Bemerkenswert muß noch werden, daß der Inhalt des Digestors jedesmal direkt in verdünnte Schwefelsäure gegossen und erst daraus das unveränderte Hydrochinon, mit der neugebildeten Säure gemeinsam, mit Äther ausgeschüttelt wurde. Zur Trennung wurde eine Lösung von kohlenstoffsaurem Ammon verwendet. Das so erhaltene Produkt war viel reiner und nur schwach gefärbt.

Die Säure konnte nach einer zweiten Behandlung mit kohlenstoffsaurem Ammon und einmaligem Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von schwefeliger Säure als genügend rein angesehen werden und sofort in Verwendung kommen.

Versuche zur Darstellung der Chinoncarbonsäuren.

Zur Überführung in die Chinoncarbonsäure mußten nach der theoretischen Ableitung



auf 1 Mol. Oxysalicylsäure 2 Mol. Eisenchlorid ($\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$) angewendet werden.

Der erste Versuch wurde mit der in Wasser gelösten berechneten Menge Eisenchlorid vorgenommen. Die Hydrochinoncarbonsäure war im Alkohol gelöst. Beim Mischen der Lösungen im Scheidetrichter zeigt sich zuerst eine intensive Blaufärbung (Eisenreaktion der Oxysalicylsäure) der Flüssigkeit, die langsam grünblau und zuletzt dunkelgrün wird. Während der Einwirkungszeit konnte starker Chinongeruch wahrgenommen werden. Nach einstündigem Stehen mit mehrmaligem Aufschütteln wurde die Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Das Resultat war schlecht; ich erhielt nur schmierige, sich an der Luft schwärzende Produkte von chinonartigem Geruche, die daneben noch unveränderte Oxysalicylsäure enthielten und somit darauf hinwiesen, daß die Oxydierung nicht in dem erwarteten Sinne vor sich ging. Abweichend von

diesem Versuch arbeitete ich bei den folgenden Oxydierungen mit überschüssigem Eisenchlorid, wählte andere Lösungsmittel sowohl für die Oxysalicylsäure wie auch für das Oxydationsmittel und erhöhte nach und nach die Einwirkungsdauer bis zu 12 Stunden. Der gewünschte Erfolg blieb jedoch immer noch aus. Bei den letzten Proben hatte ich nur wässrige Lösungen der Substanzen in Verwendung und ließ durch 24 Stunden stehen. Wie immer, konnte man auch diesmal deutlich den Chinongeruch erkennen. Der zugegebene Äther färbte sich diesmal sofort dunkelrot und hinterließ beim Abdestillieren einen braunroten, mit einigen wenigen Kriställchen gemischten Brei. Die Behandlung mit heißem Benzol führte nur in der Weise eine Trennung der braunen Substanz herbei, als die in derselben noch unverändert befindliche Säure in Benzol sich größtenteils löste. Der Rückstand hat ebenfalls starken Chinongeruch, löst sich leicht mit gelber Farbe in kaltem Wasser und gibt mit Jodkalium deutliche Jodausscheidung. Meine Annahme ging nun dahin, daß sich ein kleiner Teil der Chinoncarbonsäure gebildet haben mußte, doch blieben alle Versuche, eine homogene kristallisierte Substanz auszuscheiden, umsonst. Auch der Versuch, die entstandene neue Chinonverbindung aus der ätherischen Lösung mit Benzol zu fällen, gelang nur insofern, als das mutmaßliche Oxydationsprodukt als gelber, aber amorpher Niederschlag gefällt wurde, der aus allen versuchten Lösungsmitteln nicht kristallisiert zu erhalten war.

Nach diesen vergeblichen Versuchen nahm ich den Äthylester der Oxysalicylsäure zum Ausgangsmateriale.

Zur Überführung der Hydrochinoncarbonsäure in den Ester $C_6H_3(OH)_2COO.C_2H_5$ ließ ich Äthylalkohol mit konzentrierter Schwefelsäure durch 3 Stunden am Rückflußkühler in kochend heißer Lösung auf die Säure reagieren. Zusatz von Wasser brachte den entstandenen Ester nur unvollständig zur Fällung. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit mußte deshalb mit Äther ausgeschüttelt und die Ätherlösung mit kohlen-saurem Ammon zur Reinigung von unveränderter Säure gewaschen werden. Der Ätherrückstand war ölig, dickflüssig und bildete beim raschen Abkühlen sehr schöne Kristallscheiben.

Die Ausbeute an Ester ergab fast 100⁰/₀. Der Ester war leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, schwerer in kochendem Wasser. Zum Zwecke der Schmelzpunktsbestimmung löste ich einen kleineren Teil in siedendem Wasser und erhielt beim langsamen Abkühlen desselben eine weiße, kristallisierte Fällung.

Die abgesaugten, schönen, fast farblosen Kristallnadeln sind sehr gut ausgebildet und haben mitunter schwach rötlichen Glanz. Die lufttrockene Substanz hat den Schmelzpunkt 77°. Auf weitere Untersuchungen dieses Esters ging ich nicht ein und verwendete den Hauptteil desselben auf die Oxydationsprobe. Die Resultate waren jedoch nicht wesentlich verschieden von den früheren, nur färbt sich der zum Ausschütteln zugegebene Äther schon nach einstündigem Einwirken dunkelrot. Der Rückstand enthält zweifellos kleine Mengen eines Chinonderivates, wie durch den Geruch und die Jodreaktion erkannt wurde, ist aber der Hauptmenge nach eine nicht kristallisationsfähige, lackartige Substanz, die leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser ist.

Darstellung eines neuen Kondensationsproduktes.

Nachdem es also auch mir nicht gelungen war, die gesuchte Chinoncarbonsäure durch Oxydieren der Oxysalicylsäure mit Eisenchlorid darzustellen, unterwarf ich die Säure unter anderen Bedingungen der Oxydation.

So versuchte ich auch, die Lösung der Säure in konzentrierter Schwefelsäure mit Braunstein zu oxydieren, da durch diese Behandlung die nächst homologe Verbindung, die Homooxysalicylsäure, wie Brunner fand und Duregger¹ untersuchte, ein leicht isolierbares, beständiges Oxydationsprodukt liefert. Tatsächlich erhielt ich ebenfalls ein gut kristallisierbares Produkt, das jedoch nichts mehr mit der erstgesuchten Chinonverbindung gemein hatte, sondern vielmehr eine vollständig neue chemische Verbindung darstellte.

¹ W. Duregger, Oxydation der Homooxysalicylsäure, Monatshefte für Chemie, 26 (1905).

Nach vielen Versuchen, bei denen die Zeitunterschiede der einzelnen Braunsteineintragungen und auch die Mengen verschieden groß gewählt wurden, zeigte es sich, daß zur Erlangung einer gleichmäßigen Ausbeute nachstehende Vorschrift am vorteilhaftesten einzuhalten ist. Je 10 g der Säure löste ich unter gelindem Erwärmen in 35 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure, goß die Lösung in eine Kupferschale, die äußerlich mit Eiswasser gekühlt wurde. In die abgekühlte Lösung trug ich 7 bis 8 g feingepulverten Braunstein unter Verreiben mit einem Pistill so langsam ein, daß ich hierzu eine halbe Stunde benötigte.

Die anfangs grünelbe Lösung färbt sich nach Eintragung der ersten Portion Braunstein unter Gasentwicklung braungelb und verändert sich gegen Ende der Oxydation allmählich in einen grünbraunen, zähflüssigen, mitunter ganz festen Brei. Das Auftreten der schließlichen Grünfärbung war immer das Zeichen einer gut verlaufenden Reaktion. Der Oxydationsbrei wird nun mit Eisstückchen verrührt, worauf eine intensive grünelbe Färbung der ganzen Masse bereits die Ausscheidung des wasserunlöslichen neuen Oxydationsproduktes anzeigt. Zur teilweisen Reinigung und Entfernung von unverbrauchtem Braunstein wird der Inhalt der Kupferschale mit viel Eiswasser in ein Becherglas gespült, nach Zugabe von Oxalsäure zur Lösung des Braunsteins öfters aufgekocht. Das neue Produkt bildet eine braungelbe bis grünliche, flockige, sehr voluminöse Fällung, die sich sehr schnell absetzt und nach dem Erkalten leicht filtrieren und auswaschen läßt.

Durch Lösung dieses frischgefällten Niederschlages in heißem kohlen-sauren Natron fiel nach dem Erkalten eine geringe Menge gelbweißer Nadeln aus, die wahrscheinlich das Natronsalz des Oxydationsproduktes vorstellen. Nachdem es mir hauptsächlich darum zu tun war, für die folgenden Bestimmungen einen größeren Vorrat an reinem Oxydationsprodukte zu schaffen, die Ausbeute an Natronsalz aber äußerst gering war, so zog ich ein anderes Reinigungs-verfahren vor. Ich suchte zunächst ein indifferentes Lösungsmittel ausfindig zu machen, aus dem die Substanz beim Erkalten oder Verdünnen desselben auskristallisiert. Meine Lösungsversuche, die nach-

einander mit der rohen Substanz angestellt wurden, ergaben, daß als Lösungsmittel, beziehungsweise als Mittel zum Umkristallisieren nur Anilin, Phenol, Kresol und Nitrobenzol in Betracht kommen konnten.

Anilin eignete sich nicht besonders, obwohl es gut löst und außerdem gegen die anderen Lösungsmittel den Vorteil der Flüssigkeit hätte, weil es nur bei verhältnismäßig reinem und reichem Rohprodukt gute, doch auch nicht schön kristallisierte Ausscheidungen gab. Nitrobenzol löst selbst beim Kochen noch weniger als Anilin. Es blieben folglich nur noch Phenol und Kresol, welche beide mit gleich guten Erfolgen, was die Ausbeute anbelangte, in Anwendung gebracht wurden.

Anfangs verwendete ich durchwegs Phenol und beobachtete dabei folgenden Vorgang.

Das am Filter befindliche, ausgewaschene, im feuchten Zustande dunkelgrüne Oxydationsprodukt wird in einer Porzellanschale am Wasserbade vollständig getrocknet. Dieses trockene, aber noch mit Sand, Braunsteinteilchen, Zersetzungsprodukten verunreinigte, fein zerriebene Rohprodukt wird hernach in flüssiges Phenol eingetragen. Da jedoch das Phenol nur bei Siedetemperatur größere Mengen der neuen Verbindung zu lösen im stande ist, muß dasselbe längere Zeit mit dem Rohprodukt im Kochen erhalten werden. Zur Lösung von 1 g reinem Oxydationsprodukt würden ungefähr 50 g Phenol genügen, doch hielt ich mich nicht an ein genaues Mengenverhältnis, sondern verwendete Phenol in kleineren Portionen, bis die Hauptmenge der Substanz in Lösung gegangen war und sich das heiße Phenol nur mehr schwach gelb färbte. Das Filtrieren des Phenols mußte selbstredend auf warmgehaltenem Filter vorgenommen werden. Ein Heißwasserfiltrierapparat zeigte sich jedoch wegen zu geringer Wärme als untauglich und hielt jedesmal einen großen Teil des gelösten Produktes mit dem langsam erstarrenden Phenol am Filter zurück. Zur Vermeidung dieses Übelstandes brachte ich einen Heißluftfilter in Anwendung, mittels welchem ich beliebige Temperaturen erreichen konnte und damit ein sehr schnelles Durchfließen des Filtrats erzweckte. Aus der heißen filtrierten Lösung scheidet sich bei guten Ausbeuten aus den ersten Tropfen des Filtrats sogleich

ein kristallinisches, gelbes Pulver aus. Das Phenol wird nun in Alkohol und Wasser gelöst, worauf das Oxydationsprodukt sich sehr bald als mehr oder weniger ockergelbes Pulver auf dem Boden des Gefäßes absetzt. Zur Beseitigung des noch anhaftenden Phenols wurde das abgesaugte kristallinische Pulver mit Alkohol am Rückflußkühler durch einige Zeit gekocht, nach dem Erkalten abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und bei 100° getrocknet.

Bei späteren Darstellungen verwendete ich zum Umkristallisieren *o*-Kresol. Der Vorgang ändert sich hierbei nicht, nur hat dieses Lösungsmittel den Vorteil, daß es schneller und leichter löst und nicht so bald erstarrt. Als Nachteil könnte man den noch größeren Verbrauch von Alkohol, der zur Lösung desselben erforderlich wird, anführen.

Nach den angegebenen Methoden gewann ich jedesmal bei Oxydierung von 10 g Säure 5 bis 6 g rohes, getrocknetes Oxydationsprodukt und daraus durch Umkristallisieren aus Phenol oder *o* Kresol die verhältnismäßig geringe Ausbeute von nur 3 g des gereinigten, bei 100° getrockneten gelben Oxydationsproduktes.

Es war nun zunächst zu untersuchen, ob dieses ockergelbe, kristallinische Pulver durch Sublimieren schöner kristallisiert erhaltbar wäre. Bei der Sublimationsprobe, im Kohlen säurestrom, konnte festgestellt werden, daß die neue chemische Verbindung von 230° an in sehr schön ausgebildeten, schwefelgelben, nadelförmigen Kristallprismen größtenteils unzersetzt sublimierbar ist. Ich stellte mir durch Sublimieren ungefähr 1 g dieser gelben Kristalle her, unterließ es aber, weitere Mengen durch Sublimation zu reinigen, weil dabei viel Substanz verloren geht.

Sowohl das sublimierte, wie das kleinkristallinische Produkt ist sehr beständig und im trockenen Zustand an der Luft ganz unveränderlich. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Färbung, in Alkalilauge und Ammoniak schon in der Kälte, doch schneller in der Wärme und färbt sich bei längerem Erwärmen, besonders in Kalilauge, durch Oxydation mit dem Sauerstoff der Luft dunkelrot; schwerer gelingt das Lösen in kohlen saurem Natron, wobei sich ein

schwerlösliches Salz bildet. Ferner ist das Oxydationsprodukt löslich in heißem Phenol, Kresol, Nitrobenzol, Anilin, Naphtalin und auch in geringer Menge in Eisessig und Xylol, wobei die letztangeführte Lösung besonders durch ihre Fluoreszenz auffällt. Die Flüssigkeit erscheint bei auffallendem Lichte violett, dagegen bei durchfallendem gelb gefärbt. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure gibt mit einem Tropfen rauchender Salpetersäure eine intensiv dunkelrote Färbung, die beim Erwärmen verschwindet und beim Abkühlen wieder erscheint.

Unlöslich ist das neue Oxydationsprodukt in Alkohol, Äther und Wasser.

Der Schmelzpunkt liegt über 360° und konnte nicht genau ermittelt werden.

Zusammensetzung des Kondensationsproduktes.

Für die Elementaranalyse verwendete ich zuerst nur die sublimierte Substanz und verbrannte sie stets gemischt mit Kupferoxyd.

Die Verbrennungen ergaben folgende Resultate:

- I. 0·2747 g Substanz gaben 0·6250 g CO_2 und 0·0527 g H_2O .
 II. 0·2444 g Substanz gaben 0·5567 g CO_2 und 0·0472 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_3$
	I.	II.	
C	62·06	62·11	62·20
H	2·13	2·14	2·20

Demnach kommt dem Produkt die empirische Formel $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_3$ zu. Es kann aber vorläufig angenommen werden, daß nach dem Gesetze der paaren Atomzahlen dem neuen Oxydationskörper nicht die einfache Formel $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_3$, sondern die vermutlich doppelte $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_6$ zukommen muß und das Molekulargewicht somit 270 betragen dürfte. Das gelbe Oxydationsprodukt konnte also durch Kondensation zweier oder mehrerer Moleküle der Ausgangssäure unter Wasserabspaltung entstanden sein.

Eine Verbrennung des nicht sublimierten, durch Umkristallisieren aus Phenol gereinigten Produktes ergab:

0·2110 g Substanz gaben 0·4809 g CO₂ und 0·0412 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₆ O ₆
C.....	62·13	62·20
H.....	2·17	2·20

womit der Beweis erbracht ist, daß beide Substanzen vollkommen identische Körper sind.

Molekulargewichtsbestimmung.

Das Molekulargewicht konnte aus der Siedepunkterhöhung von Phenol, welche im Beckmann'schen Apparate beobachtet wurde, berechnet werden. Schwierigkeiten bereitete dabei der hohe Siedepunkt des Phenols. Erst nach vielen Proben ergaben die Bestimmungen brauchbare Resultate, und zwar:

Menge des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Beobachtete Siedepunkterhöhung	Gefundenes Molekulargewicht	Berechnet für C ₁₄ H ₆ O ₆	Anmerkung	
18·43	0·1238	0·092	222	} 270	}	
18·43	0·2842	0·212	221			*
22·21	0·1186	0·061	266		}	}
22·21	0·2260	0·119	260			

* Siedepunkt des Phenols nicht konstant.
** Siedepunkt konstant.

Die beobachteten Erhöhungen des Siedepunktes weisen auf die Molekularformel C₁₄H₆O₆ und auf das Molekulargewicht 270 hin.

Konstitution des Kondensationsproduktes.

Nachdem die empirische Formel festgestellt war, suchte ich die Konstitution des Oxydationsproduktes zu erforschen.

Mit schwefeliger Säure gelang eine Reduktion dieser Verbindung nicht, auch andere Reduktionsmittel waren bei der geringen Löslichkeit dieser Verbindung ohne Erfolg. Um durch die Analyse eines Salzes auf die Anzahl der Hydroxylgruppen schließen zu können, stellte ich auf nachfolgende Weise ein Kaliumsalz her.

Kaliumsalz.

Das in Alkohol suspendierte Oxydationsprodukt wurde mit Kalilauge versetzt und gelinde erwärmt; es sammelte sich bereits nach einigem Stehen am Boden des Gefäßes das neu gebildete braungelbe Kalisalz aus. Diese mit Alkohol ausgewaschene kristallisierte Kaliverbindung zeigte beim Trocknen bei 100° keine Gewichtsabnahme und lieferte beim Ansäuern der alkalischen Lösung das ursprüngliche Produkt als schwefelgelbe Fällung wieder. Die Kalibestimmung ergab:

0·3589 g Substanz gaben 0·1660 g $K_2SO_4 = 0·0743$ g K.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_4K_2O_6$
K	20·70	22·54

Die Differenz in der Prozentberechnung ergibt sich wohl daraus, daß die vorstehende Verbindung ein sehr schwaches Salz sein dürfte, das selbst beim Waschen mit 96prozentigem Alkohol die Base teilweise an diesen abgibt. Der Eintritt von 2 Kaliumatomen scheint aber dennoch kaum in Zweifel gestellt.

Dasselbe Kaliumsalz fand ich später gelegentlich des Versuches der Einführung von Methylgruppen nochmals. Es fiel beim Aufkochen der alkalischen, mit Dimethylsulfat im Überschuß versetzten Lösung nach dem Neutralisieren als sehr voluminöser, aus wohlgeformten, seidenglänzenden, zarten Kristallnadeln bestehender Niederschlag aus.

Die abfiltrierten, mit Alkohol ausgewaschenen Kristalle sind im feuchten Zustande hellgelb, färben sich jedoch beim Trocknen schön orangerot. Wie schon erwähnt, war dieses Produkt nicht der gewünschte methylierte Körper, sondern, wie die Kalibestimmung bewies, nur wieder das schon oben gefundene Kaliumsalz. Wahrscheinlich erfolgte die Fällung durch Bildung von Methylalkohol.

Natronlauge scheidet beim Kochen mit dem Oxydationsprodukte gleich ein rotgelbes Salz ab, welches schwer in Wasser löslich ist, aber nicht weiter untersucht wurde.

Durch Einführung von Acetylgruppen in das ursprüngliche Produkt suchte ich eine Bestätigung meiner Annahme von zwei HO-Gruppen zu erbringen.

Acetylprodukt.

Zur Herstellung desselben wurde das Oxydationsprodukt mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat eine halbe Stunde am Rückflußkühler erwärmt. Die hierbei entstandene gelbe, klare Lösung scheidet beim Verdünnen mit Wasser ein Acetylprodukt kristallisiert ab. Zum Umkristallisieren der voluminösen Acetylverbindung wurde Eisessig genommen. Nach zweimaligem Umkristallisieren erhielt ich fast reinweiße, stark glänzende Kristallblättchen oder bei sehr langsamem Abkühlen auch Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol nur in geringer Menge sich lösten. Durch Trocknen bei 100° erleidet das Produkt keine Gewichtsabnahme. Es sublimiert von 200° angefangen. Der Schmelzpunkt wurde bei 281° bis 282° beobachtet.

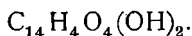
Die Acetylgruppenbestimmung habe ich nach den Vorschriften von Wenzel¹ ausgeführt. Zur Verseifung des Acetylproduktes mußte jedoch konzentrierte Schwefelsäure benützt werden.

0·2088 g Substanz verbrauchten 12·6 cm³ 1/10 normale Kalilauge.

Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₄ O ₆ (CH ₃ CO) ₂
25·95	24·43

¹ Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen; p. 337.

Da für drei Acetylgruppen der berechnete Gehalt an CH_3CO schon auf 36.54% steigen würde, so ist also mit Sicherheit der Eintritt von nur zwei Acetylgruppen nachgewiesen, demnach ist die Formel des Oxydationsproduktes in folgender Weise aufzulösen:



Bezüglich der Versuche, die Aufschluß über die Bindung der vier noch übrigen Sauerstoffatome des Moleküles geben sollten, kann ich nur negative Resultate berichten. So z. B. ließ die Behandlung mit Phenylhydrazin nicht die Bildung eines Hydrazons erkennen. Kochen mit Kalilauge, wodurch das sonst ähnliche und auf gleiche Art hergestellte Oxydationsprodukt der Homooxysalicylsäure, wie Duregger¹ fand, unter Abspaltung einer Carbonylgruppe ein Fluorenderivat lieferte, bewirkte hier nicht die erwartete Bildung eines alkohollöslichen Fluorenderivates.

Ich suchte nun durch die Destillation mit Zinkstaub den diesem Oxydationsprodukte zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff darzustellen.

Kohlenwasserstoff.

Die Destillation mit Zinkstaub wurde anfänglich im Verbrennungsrohre,² später aber, der schnelleren Durchführung halber, in einer tubulierten Retorte mit etwas aufgebogenem Halsende, bei dunkler Rotglut im Wasserstoffstrom ausgeführt. Von Wichtigkeit für die Ausbeute ist ein möglichst gleichmäßiges, langsames Erwärmen der Retorte. Der destillierte Kohlenwasserstoff sammelt sich als ölige Flüssigkeit im kalten Teile der Retorte, woselbst er sofort erstarrt. Die Farbe des überdestillierenden Öles ist anfangs gelbweiß, wird aber gegen das Ende des Prozesses rötlichgelb. Nach dem Erkalten der Retorte kann der angesammelte Kohlenwasserstoff als kristallisierte, feste Masse herausgenommen werden.

¹ W. Duregger, Monatshefte für Chemie, 26 (1905).

² L. Gattermann, Praxis des organischen Chemikers, 319, VI. Aufl.

Die Ausbeuten betragen fast immer 30% Rohprodukt, nämlich aus zirka 2 g Oxydationsprodukt 0.6 g rohen Kohlenwasserstoff, der einen ganz charakteristischen Teergeruch aufweist.

Das Rohprodukt wird hierauf neuerdings, mit Zinkstaub gemengt, der Destillation unterworfen. Der Gewichtsverlust ist dabei unbedeutend, aber die Reinheit nimmt durch die zweite Destillation sehr zu, die Farbe des Destillates ist nur schwach gelb. Zur Beseitigung der anhaftenden öligen, nicht kristallisierten Verunreinigungen ist es zweckmäßig, das nun erhaltene zweite Destillat auf Ton zu streichen. Nach weiterer zweimaliger Wasserdampfdestillation sammelt sich der nunmehr gereinigte Kohlenwasserstoff im vorgelegten Kühlrohr in Form von weißen, glänzenden Schuppen an, aus welchen dieselben leicht mit Hilfe eines Glasstabes ausgeschoben werden können.

Der lufttrockene, reinweiße Kohlenwasserstoff hat angenehmen Geruch, löst sich mit blauer Fluoreszenz in Alkohol und Äther. Der Schmelzpunkt liegt, wie mehrere Bestimmungen im Glycerinbad ergaben, bei 102.5 bis 103°. Die Ausbeute an reinem Produkte betrug annähernd die Hälfte des rohen Zinkstaubdestillates.

Die Elementaranalysen ergaben ziemlich genau auf die Formel $C_{14}H_{10}$ stimmende Werte.

I. 0.2083 g Substanz gaben 0.7189 g CO_2 und 0.1103 g H_2O .

II. 0.1782 g Substanz gaben 0.6147 g CO_2 und 0.0940 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{14}H_{10}$
C	94.12	94.08	94.38
H	5.88	5.86	5.63

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode im Beckmann'schen Apparat ergibt:

Gewicht des Eisessigs	Gewicht der Substanz	Beobachtete Erniedrigung des Gefrierpunktes	Gefundenes Molekulargewicht	Berechnet für $C_{14}H_{10}$	Anmerkung
20·5348	0·1426	0·195	139	178	
18·8435	0·1500	0·229	136		

Oxydationsprodukt des Kohlenwasserstoffes.

Da nach den vorhergegangenen Untersuchungen die Annahme nicht unberechtigt war, daß der gewonnene Kohlenwasserstoff mit dem Phenanthren identisch sei, mußte derselbe auch durch Oxydation mit Chromsäure¹ das Phenanthrenchinon bilden.

Ich verwendete zum Oxydieren in Eisessig gelöste Chromsäure und ließ diese in die zum Sieden erhitzte Lösung des Kohlenwasserstoffes in Eisessig nur tropfenweise zufließen, da sonst die Reaktion zu stürmisch erfolgt.

Die mit Zehntelgrammen Kohlenwasserstoff ausgeführten Oxydationen lieferten jedesmal kleine Mengen gelber Kristalle, die unter dem Mikroskope gut ausgebildete, flache Prismen darstellten; dabei konnte ich aber bemerken, daß dieselben noch nicht durchsichtig und nicht rein gelb aussahen, also noch mit Verunreinigungen behaftet waren. Die Sublimation ergab Kristalle vom Schmelzpunkt 197°.

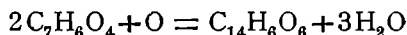
Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol erhielt ich endlich orangegelbe Kristallsäulen, die im Glycerinbade bei 204·5° schmolzen. Da dieses Produkt auch durch die vorübergehende Rotfärbung der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Kalilauge und durch die Bildung eines blauvioletten Farbstoffes (unter den Bedingungen der Laubenheimer'schen Reaktion) mit Phenanthrenchinon übereinstimmte, so kann dieses Chinon, wiewohl für eine Elementaranalyse das Material nicht mehr

¹ Annalen, Bd. 167, p. 140, Graebe.

hinreichte, nur Phenanthrenchinon und demnach der aus dem Oxydationsprodukte der Oxysalicylsäure bei der Zinkstaubdestillation gewonnene Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{14}H_{10}$ nur Phenanthren sein.

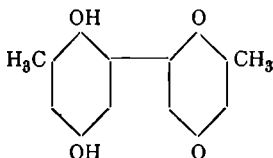
Schlußfolgerungen.

Die Bildung des im vorstehenden untersuchten Oxydationsproduktes der Formel $C_{14}H_6O_6$ aus der Oxysalicylsäure ist allerdings kein glatter Vorgang. Es tritt dabei schwache Gasentwicklung ein und beträgt die Ausbeute an diesem Oxydationsprodukt im besten Falle nur 30% der verwendeten Säure oder ein Drittel der nach der Gleichung

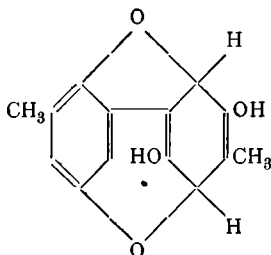


zu erwartenden Menge des Produktes.

Während bei der Oxydation von Toluhydrochinon mittels Braunstein und einer Mischung von Eisessig mit konzentrierter Schwefelsäure nach K. Brunner¹ unter Bildung eines Diphenylderivates ein dunkelgefärbtes Chinhydrin entsteht, dem nach R. Nietzki's und R. Bernard's² Studien über Cedirete die Konstitutionsformel



oder nach Theodor Posner's Auffassung³ der Chinhydrone die Formel

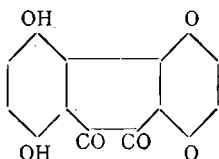


¹ Monatshefte für Chemie, 10, 174 (1889).

² Berichte der Deutschen chem. Ges., 31, 1338 (1898).

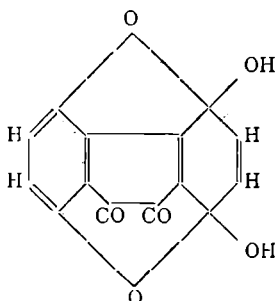
³ Liebig's Ann., 336, 90 (1904).

zukommen müßte, vollzieht sich die Reaktion bei der Hydrochinoncarbonsäure unter Bildung eines Phenanthrenchinon-derivates, für das nach der Analogie mit dem Oxydationsprodukte des Toluhydrochinons die Konstitution



zu erwarten wäre. Das durchaus nicht chinhydronartige Aussehen und Verhalten dieses neuen Kondensationsproduktes, für das auch im Sinne der Posner'schen Auffassung der Chinhydronen wegen des Phenanthrenkernes keine entsprechende Formel aufgestellt werden kann, steht jedoch nicht im Einklang mit der Annahme von zwei benzochinonartig gebundenen Sauerstoffatomen.

Mit jedem Vorbehalte könnte die von Loring, Jackson und Oenslager¹ für Chinhydronen aufgestellte, von Posner aber widerlegte Formel angenommen werden, wonach dem vorliegenden Produkte die Konstitutionsformel



zukäme. Dennoch konnte diese Konstitutionsformel vorläufig noch nicht eingehend begründet werden und sie möge daher nur als Versuch zur Erklärung der Zusammensetzung dieses neuen Produktes, für das wegen dieser Unsicherheit noch keine wissenschaftliche Benennung gegeben werden konnte, angenommen werden.

¹ Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., 28, 1615 (1895).