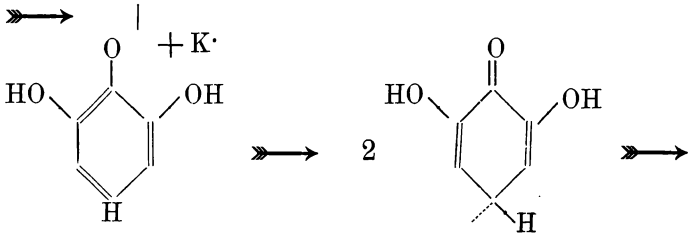
Über die Autoxydation alkalischer Lösungen von 1—3-Dioxybenzolen.

(Nach einem Vortrag.)

Von F. Henrich.

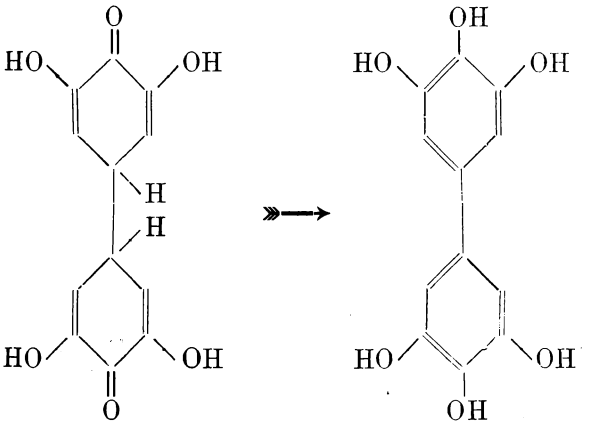
Bei der Fortführung meiner Arbeiten[1]) und Ansichten über die Autoxydation von 1—3-Dioxybenzolen in alkalischer Lösung knüpfte ich an eine Arbeit von Harries[2]) über die Bildung von Hexaoxydiphenyl aus Pyrogallol und Barytwasser an. Durch Schütteln dieser Komponenten mit Luft hatte sich eine unlösliche Bariumverbindung abgeschieden, aus der Hexaoxydiphenyl erhalten wurde. Ich erkläre dies nach den von mir a. a. O. entwickelten Ansichten[3]) folgendermaßen: Das in alkalischer Lösung vorhandene Ion des Pyrogallols (der Einfachheit halber ist nur ein Strukturfall gewählt) verliert bei der Autoxydation seine freie negative Ladung, wodurch ein Radikal entsteht, das sich mit einem zweiten gleichen zu einem Diphenylderivat (eben Hexaoxydiphenyl) vereinigen kann:



1) Ber. d. phys.-med. Sozietät in Erlangen, **70**, S. 6; Ber. der deutsch. Chem. Ges. **71**, 2049 (1938).

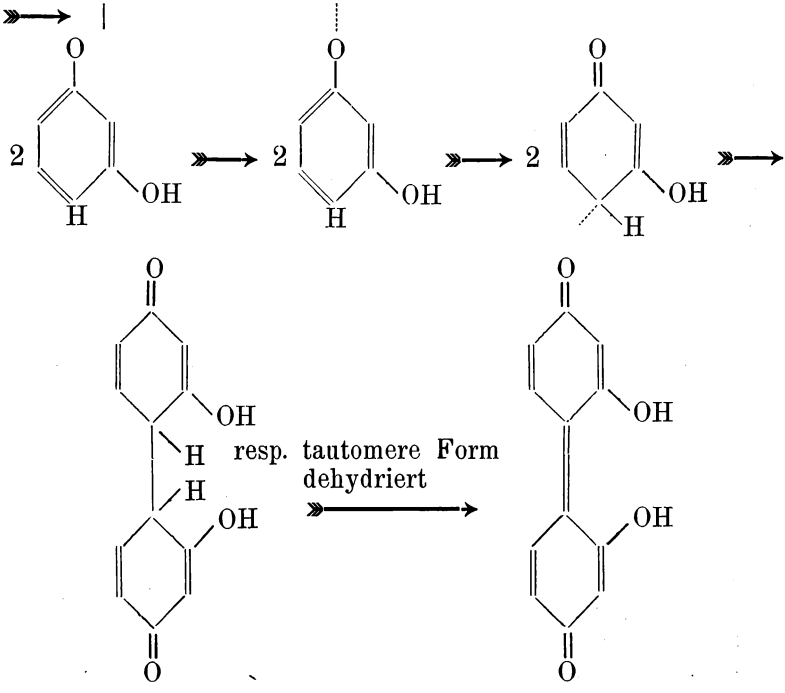
2) Chem. Ber. **35**,

3) S. 1) und 2).



In ähnlicher Weise sind, wie ich früher [1]) zeigte, Diphenylderivate aus Orcin und p-Xylorcin (β-Orcin) entstanden.

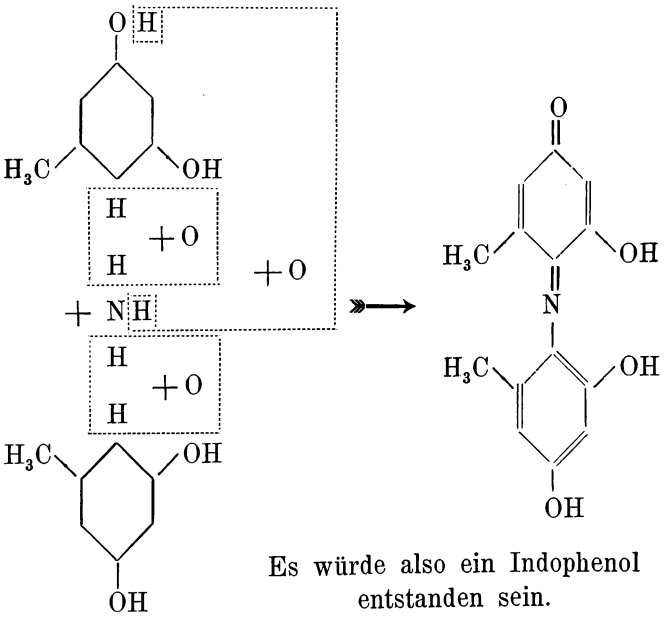
Nun unterliegt auch eine alkalische Lösung von Resorcin der Autoxydation. Da darüber in der ganzen Literatur nichts zu finden ist, so war es von Interesse festzustellen, ob auch diese Autoxydation primär zu einem Diphenylderivat führt. Im Sinne meiner früheren Ausführungen hätte man die Veränderung des Resorcinmoleküls — um nur einen der möglichen Fälle herauszugreifen — folgendermaßen zu formulieren:



Die summarische Formel der letzten Verbindung ist $C_{12}H_8O_4$, für die sich berechnet: C = 66,7 %; H = 3,7 %.

Als nun aus der alkalischen Oxydationsflüssigkeit des Resorcins durch Säure ein Gemisch von Oxydationsprodukten ausgefällt und öfters aus Alkohol umkristallisiert wurde, ergaben sich Werte, bei denen der Kohlenstoffgehalt durchweg auf die obige Formel $C_{12}H_8O_4$ stimmte. Der Wasserstoffgehalt wurde stets einige zehntel Prozent niedriger gefunden, statt 3,7 % nur 3,3 %, 3,5 %, 3,64 % Werte, die nicht allzu sehr verschieden vom theoretischen Wert sind, aber doch nicht befriedigend übereinstimmen. Es sei aber erwähnt, daß die Substanzen vor der Analyse bei 140° getrocknet wurden. Es sollen nun Reduktionsprodukte des Körpers $C_{12}H_8O_4$ hergestellt und untersucht werden, ob sie bei der Destillation über Zn-Staub Diphenyl geben.

Während bei der Einwirkung starker Basen auf Orcin und p-Xylorcin Diphenylderivate entstehen, werden bei der Reaktion dieser Körper mit Ammoniak zwar auch zwei Benzolkerne zu einem Molekül vereinigt, aber nicht durch direkte Bindung zu einem Diphenylderivat, sondern unter Zwischenlagerung eines Stückstoffatoms. Beim Orcin kann man den Prozeß folgendermaßen formulieren:



Es würde also ein Indophenol entstanden sein.

Daraus berechnet sich das Molekulargewicht $C_{14}H_{13}O_4N$ mit C = 64,9 %; H = 5,0 %; N = 5,4 %.

Nun hat bereits 1874 C. Liebermann[1]) Ammoniak und Luft auf Orcin einwirken lassen und zwei Farbstoffe erhalten, von denen einer auf Grund mehrerer Elementaranalysen (z. B. C = 66,0 %; H = 5,1 %; N = 5,4 %) fast theoretisch auf obige Formel $C_{14}H_{13}O_4N$ stimmt. Diese summarische Analysenformel hat schon Liebermann errechnet, sich aber über den Zusammenhang der Atome, also über die mögliche Struktur, in keiner Weise geäußert. Aus meiner obigen Ableitung vermute ich, daß der Farbstoff aus Orcin, Ammoniak und Sauerstoff ein Indophenol ist und bin damit beschäftigt es zu beweisen.

1) Ber. 7.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen

Jahr/Year: 1939

Band/Volume: 71

Autor(en)/Author(s): Henrich Ferdinand

Artikel/Article: Über die Autoxydation alkalischer Lösungen von 1—3-Dioxybenzolen. 199-202