

257. I. Traube: Einige Eigenschaften aromatischer
o-Oxyverbindungen.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

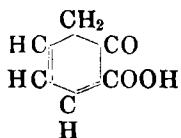
Im Anschluss an meine Arbeit über die Tautomerie der Acetessigester¹⁾ habe ich mich mit den Eigenschaften aromatischer *o*-Oxyverbindungen beschäftigt. Wenn es mir auch keineswegs gelungen ist, die Frage nach der Constitution dieser Stoffe mit Sicherheit festzustellen, so werden doch die folgenden Mittheilungen einige Wahrscheinlichkeitsschlüsse nach dieser Richtung erlauben.

Salicylsäure.

Auf Grund volumetrischer Berechnungen aus Angaben von Lauenstein²⁾ habe ich bereits früher für 1, $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{4}$ normale wässrige Lösungen von benzoësaurem, sowie *m*- und *p*-oxybenzoësaurem und salicylsaurem Natrium die folgenden molekularen Lösungsvolumina für 25° festgestellt:

Natriumsalze				
	der			
norm. Benzoësäure	<i>p</i> -Oxybenzoësäure	<i>m</i> -Oxybenzoësäure	Salicylsäure	
	v_m	v_m	v_m	v_m
$\frac{1}{4}$	86.0	88.9	88.9	93.7
$\frac{1}{2}$	86.4	89.5	89.7	94.7
1	87.4	89.9	89.9	95.6.

Das mittlere Volumen des Hydroxylsauerstoffs ist 2.3, des Carbonylsauerstoffs 5.5. Die Volumwerthe des Natriumsalicylates schienen mir daher sehr wohl die Möglichkeit zuzulassen, dass die Salicylsäure ganz oder theilweise eine Ketosäure sei, vielleicht von der Formel



Falls die Unterschiede in den Volumwerthen auf einen derartigen Unterschied in der Constitution zurückzuführen waren, so durfte man vermuten, dass bei den hexahydrirten Oxybenzoësäuren sich keine volumetrischen Unterschiede ergeben würden.

Ich verdanke der Freundlichkeit des Hrn. Prof. Einhorn zwei Präparate von *m*-Hexahydrooxybenzoësäure und Hexahydrosalicylsäure. Es wurden für einige wässrige Lösungen bei 15.4° die spec.

¹⁾ I. Traube, diese Berichte 29, 1715.

²⁾ Lauenstein, Zeitschr. für physikal. Chem. 9, 420.

³⁾ I. Traube, Ann. d. Chem. 290, 64.

Gewichte bestimmt, und daraus die molekularen Lösungsvolumina berechnet:

<i>m</i> -Hexahydrooxybenzoësäure			Hexahydrosalicylsäure		
Gr. pCt.	s	v _m	pCt.	s	v _m
1.222	1.00137	117.9	1.010	1.00105	117.0
<i>m</i> -Hexahydrooxybenzoësäures Natrium			Hexahydrosalicylsäures Natrium		
pCt.	s	v _m	pCt.	s	v _m
1.242	1.00416	99.2	1.055	1.00335	99.9

Wie man erkennt, sind Volumunderschiede nicht vorhanden.

Nach Berthelot¹⁾ sind die Neutralisationswärmen der Oxybenzoësäuren mit Natron die folgenden:

<i>p</i> -Oxybenzoësäure	<i>m</i> -Oxybenzoësäure	Salicylsäure
1. Mol. NaOH 12.97 Cal.	1. Mol. NaOH 13.0 Cal.	1. Mol. NaOH 12.91 Cal.
2. Mol. NaOH 9.33 Cal.	2. Mol. NaOH 8.36 Cal.	2. Mol. NaOH 0.81 Cal.
22.30 Cal.	3. Mol. NaOH 0.70 Cal.	13.72 Cal.
		22.06 Cal.

Auch diese Eigenschaft würde mit der Ketoformel der Salicylsäure im Einklang stehen. Es sind ferner zu erwähnen: das abnorme elektrische Leitvermögen²⁾ der Salicylsäure, die magnetische Rotation³⁾ ihrer Derivate, das Verhalten der Salicylsäure in Bezug auf die Esterification⁴⁾, namentlich auch ihr Verhalten in Bezug auf die Absorption elektrischer Schwingungen⁵⁾, die Unterschiede der Säuren im Verhalten gegen Indicatoren, und endlich könnten auch gewisse chemische Reaktionen für die hier vertretene Auffassung geltend gemacht werden.

Setzt man zu 5 ccm verschiedener Lösungsmittel (Wasser, Methylalkohol, Aethylalkohol, Pyridin, Aceton, Aethyläther, Benzol, Chloroform) 3 gleichgrosse Tropfen salicylsaures Aethyl, oder einer alkoholischen Lösung von Salicylsäure oder salicylaurem Natrium, sowie ferner 3 Tropfen verdünnten ätherischen Eisenchlorids. so beobachtet man, dass in Bezug auf die Intensität der Violettfärbung die Lösungsmittel sich in derselben Reihenfolge ordnen, wie bei den Acetessigestern. Die Färbung geht parallel dem Associationsgrade der Lösungsmittel. Starke Färbungen treten ein in Wasser, den Alkoholen und Pyridin, wesentlich schwächer ist die Färbung in Aceton, sehr gering in wasserhaltigem

¹⁾ Vgl. Beilstein, Handb. Organ. Chem.

²⁾ Ostwald, Zeitschr. für physikal. Chem. 3, 247, [1889].

³⁾ W. H. Perkin, Zeitschr. für physikal. Chem. 21, 629, 630, 636 u. 640, [1896].

⁴⁾ V. Meyer, diese Berichte 28, 1256, [1895].

⁵⁾ Drude, diese Berichte 30, 858, [1897], und Zeitschr. für physikal. Chem. 23, 308 u. 311, [1897]. Die Salicylsäurederivate zeigen zwar eine geringe Absorption, aber salicylaurer Methyl- und Aethyl-Ester zeigen dieselbe Absorption wie methyl- und äthylsalicylaurer Methyl- und Aethyl-Ester. Dieser Umstand spricht sehr gegen das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in der Salicylsäure.

Aether und unter obigen Umständen gar nicht vorhanden in Benzol und Chloroform. Bei den Formylphenylessigestern von W. Wislicenus¹⁾ ordneten sich die Lösungsmittel in derselben Reihenfolge, aber die Intensität der Färbung nahm hier gerade umgekehrt zu von Wasser und den Alkoholen zum Benzol und Chloroform.

Auf Grund der Analogie dieser Erscheinungen wäre man versucht, an einen Gleichgewichtszustand zweier Salicylsäuren zu glauben, deren relative Menge die Intensität der Färbungen beeinflusst, und sich mit dem Lösungsmittel, der Concentration der Lösung sowie der Temperatur in ähnlicher Weise ändert, wie dies für die Formylessigester, Acetessigester etc. mit Sicherheit nachgewiesen wurde. Um diese Annahme zu prüfen, wurden u. A. mit alkoholischen Lösungen vom salicylsauren Aethyl pyknometrische Dichtebestimmungen ausgeführt. Die Dichte²⁾ blieb jedoch constant. Die so charakteristischen, von mir bei den Formylphenylessigestern und Acetessigestern beobachteten, erheblichen Aenderungen der Dichte mit der Zeit traten hier nicht ein. Trotz dieser negativen Ergebnisse könnte man annehmen, dass hier die Geschwindigkeit der tautomeren Umwandlung durch verschiedene Lösungsmittel eine sehr viel grössere sei, als bei den Acetessigestern etc., aber vorläufig ist es mir doch sehr unwahrscheinlich, dass eine zweite Salicylsäure existenzfähig ist. Die Aenderung der Eisenchloridfärbung unter dem Einflusse der Lösungsmittel könnte man wohl am einfachsten so deuten, dass das gebildete, violettfarbte, organische Eisensalz³⁾ von verschiedenen Lösungsmitteln in verschiedenem Maasse zersetzt werde; zu der Annahme eines Gleichgewichtszustandes zweier Salicylsäuren liegt also keine Veranlassung vor.

Bisher nahm ich mit Anderen an, dass die Eisenchloridreaction stets für die Enolverbindung charakteristisch sei. Es scheint mir aber, dass diese Annahme falsch ist, und dass in der aromatischen Reihe vornehmlich die Ketoverbindungen roth oder violettfarbte Eisenverbindungen bilden. Zu Anschauungen, welche hiermit im Einklang stehen, sind vor Kurzem Morrell und Crofts⁴⁾ gelangt; auch ist es diesen Forschern gelungen, einige jener organischen Eisensalze im krystallirten Zustande zu gewinnen⁵⁾.

¹⁾ W. Wislicenus, Ann. d. Chem. **291**, 147, [1896].

²⁾ Ebenso die Eisenchloridfärbung.

³⁾ Morrell und Crofts, Journ. Chem. Soc. **73**, 345, [1898].

⁴⁾ Vergl. l. c.

⁵⁾ Es sei noch bemerkt, dass Erhöhung der Temperatur auf die Eisenchlorid-haltigen Lösungen der Salicylsäure entfärbend wirkt. Die Verhältnisse beim Abkühlen sind ähnlich, aber nicht so charakteristisch wie bei den Acetessigestern. In fester Kohlensäure krystallisierte das salicylsaure Aethyl. Das molekulare Lösungsvolumen einer 20,46-prozentigen alkoholischen Lösung von Aethylsalicylat war = 144.8 bei 20°.

Brenzcatechin.

Wenn man 5 ccm verschiedener Lösungsmittel mit je 3 Tropfen alkoholischen Brenzcatechins, sowie 3 Tropfen ätherischen Eisenchlorids versetzt, so beobachtet man stark grüne Färbungen in Wasser und Methylalkohol, nur wenig heller in Aethylalkohol, wesentlich heller in Aceton, nur eben grünlich in wasserhaltigem Aether, farblos in Benzol und Chloroform. In dem alkalischen Pyridin ist die Färbung schwarzroth. ebenso nehmen selbst hellgrüne Lösungen von Brenzcatechin eine dunkelrothe Färbung an, sobald ein Tropfen Natronlösung hinzugefügt wird.

Versetzt man unter gleichen Umständen, wie oben Resorcin und Hydrochinonlösungen mit Eisenchlorid, so treten — in starken Verdünnungen — auch bei Zusatz von Natron keine entsprechenden Färbungen auf. In grösseren Concentrationen dagegen zeigen wässrige Resorcinlösungen die bekannte Violettfärbung.

Das ganze Verhalten des Brenzcatechins liess mich vermuten, dass hier eine Tautomerie vorliegt zwischen zwei Isomeren, welche wir als *k*-Brenzcatechin und *e*-Brenzcatechin bezeichnen können. Das *e*-Brenzcatechin bildet eine grüne Eisenverbindung, deren Beständigkeit durch die Natur des Lösungsmittels beeinflusst wird. Beim Versetzen mit Alkali geht das *e*-Brenzcatechin ganz oder theilweise über in *k*-Brenzcatechin, welches durch eine tiefrothe Eisenverbindung charakterisiert sein würde.

Für diese Ansicht kann wiederum geltend gemacht werden zunächst die Neutralisationswärme.

Nach Berthelot und Werner¹⁾ ist die Neutralisationswärme bei Ueberführung des Brenzcatechins in das primäre Natriumsalz = 6.26 Cal., in das secundäre = 6.26 + 1.41 Cal. Dahingegen ist die Neutralisationswärme von 1 Mol. Resorcin und Hydrochinon mit 2 Mol. Natron angenähert doppelt so gross, wie die Neutralisationswärme mit 1 Mol. Natron.

Volumbestimmungen an wässrigen Lösungen haben zu den folgenden Werthen geführt:

Phenol	Brenzcatechin			Resorcin		
	pCt.	s ₁₅	v _m	pCt.	s ₁₅	v _m
0.4658	0.99967	83.8	0.8718	1.00115	85.0	0.6324
1.138	1.00037	84.2	1.863	1.00330	85.8	1.873
2.196	1.00133	84.9	4.663	1.00960	85.7	3.216
Hydrochinon						
	pCt.	s ₁₅	v _m			
	0.5934	1.00042	86.8			
	1.814	1.00295	87.3			
	3.015	1.00541	87.4			

¹⁾ Berthelot und Werner, Compt. rend. 100, 586; vergl. H. Goldschmidt und Girard, diese Berichte 29, 1238.

M o n o n a t r i u m s a l z e
v o n

Brenzcatechin			Resorcin			Hydrochinon		
pCt.	s_{18}	v_m	pCt.	s_{18}	v_m	pCt.	s_{18}	v_m
2.281	1.00950	69.8	2.378	1.01010	69.1	2.037	1.00886	66.5
2.552	1.01082	69.8	2.593	1.01110	69.4	2.558	1.01130	67.5

Das freie Brenzcatechin hat demnach ein um nahezu 2 Einheiten kleineres Volum als die beiden Isomeren; es entspricht dies vollkommen meinen früheren¹⁾ Mittheilungen, nach welchen das Volumen des alleinstehenden Hydroxylsauerstoffatoms im Mittel = 2.3 ist, dagegen bei Nachbarstellung weiterer Hydroxyle im Mittel = 0.4. Bei den Natriumsalzen dagegen sind die Werthe des molekularen Lösungsvolumens für das Brenzcatechinnatrium am grössten. Dieses wird verständlich, wenn man annimmt, dass e-Brenzcatechin sich bei Natronzusatz ganz oder theilweise in *k*-Brenzcatechin umsetzt.

H. Goldschmidt und Girard²⁾ haben Gefrierpunktsbestimmungen ausgeführt mit Natronlösungen, welche mit wachsenden Mengen der drei Dioxybenzole versetzt wurden. Resorcin und Hydrochinon verhalten sich regelmässig, und zwar so, dass die Bildung primärer und secundärer Salze angenommen werden konnte; das Brenzcatechin dagegen verhielt sich stark abweichend; dasselbe bildet nur primäres Salz.

Die Verhältnisse beim Resorcin wie auch beim Phenol bedürfen noch der Aufklärung. Bei dem ersteren ist eine Tautomerie wahrscheinlich, beim letzteren nicht unmöglich. Die Violettfärbung mit Eisenchlorid zeigen bekanntlich nur wässrige Phenollösungen. Es sei darauf hingewiesen, dass auch nur wässrige Phenollösungen stärkere antiseptische³⁾ Wirkungen ausüben. Denkt man an die drei Oxybenzoësäuren, und an gewisse andere, tautomere Antiseptica, so wäre man fast versucht, zu glauben, dass zuweilen Tautomerie und antiseptische Wirkung im Zusammenhang stehen.

Die hier behandelten Beispiele können als typisch gelten für das Verhalten der aromatischen *o*-Oxyverbindungen überhaupt. Dass für die Trioxyphenole, Dioxybenzoësäuren, Oxynaphtoësäuren und Naphtole ganz Aehnliches gilt, folgt zum Theil schon aus meinen

¹⁾ J. Traube, Ann. d. Chem. **290**, 57, [1885].

²⁾ H. Goldschmidt u. Girard, diese Berichte **29**, 1238, [1896].

³⁾ Paul u. König, Zeitschr. f. physik. Chem. **21**, 447, [1896].

früheren¹⁾ Volumuntersuchungen. Auch haben W. H. Perkin²⁾ sowie Auwers und Orton³⁾ für gewisse, hierher gehörige Verbindungen gelegentlich schon ähnliche Vermuthungen ausgesprochen.

Organ. Labor. d. Techn. Hochsch. Berlin.

258. E. Winterstein: Ueber die aus Chagual-Gummi⁴⁾ entstehenden Glucosen (inactive Galaktose und Xylose).

(Eingegangen am 13. Juni.)

Nach den bis jetzt vorliegenden Untersuchungen bestehen die bekannten Gummisorten aus Anhydriden von Glucosen (Galaktose, Xylose, Arabinose), denen in manchen Fällen andere, bis jetzt nicht genau charakterisirte Verbindungen beigemengt sind. Da die bis jetzt näher untersuchten Gummisorten von dicotylen Pflanzen abstammen, schien es von Interesse, das von einer monocotylen Pflanze gebildete Chagual-Gummi auf seine Bestandtheile zu untersuchen. Eine grössere Quantität dieses aus Stücken verschiedener Grösse und Farbe bestehenden Gummis verdanke ich der Freundlichkeit von Hrn. Prof. Hartwich in Zürich. Da die grösseren dunkelgefärbten Stücke von Pflanzenresten zum Theil durchsetzt waren, benützte ich nur die kleineren, hellen, anscheinend homogenen Stücke. Dieselben lösten sich zum Theil in viel kochendem Wasser auf; die wässrige Lösung wird durch viel Alkohol oder Fehling'sche Lösung gefällt, sie reducirt Fehling'sche Lösung nicht; eine möglichst concentrirte Lösung dreht die Ebene des polarisirten Strahles nur schwach nach rechts. Das Gummi giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.15 21.25 pCt. Schleimsäure und bei der Destillation mit 12-procentiger Salzsäure 23.95 pCt. Furfurol, wonach das Gummi 28.47 pCt. Galaktose und 45.29 pCt. Pentose geben kann.

Durch eine Reihe von quantitativen Glucosebestimmungen nach Allihn konnte ermittelt werden, dass bei vierstündigem Kochen des

¹⁾ I. Traube, Ann. d. Chem. 290, 50 u. 65, [1895].

²⁾ W. H. Perkin, Zeitschr. physik. Chem. 21, 629, 630, 636 u. 640, [1896].

³⁾ Auwers u. Orton, Zeitschr. physik. Chem. 21, 355, 368 u. 376, [1896].

Auwers u. Orton nehmen auf Grund kryoskopischer Untersuchungen an, dass die Orthooxyazokörper keine Phenole, sondern Hydrazone von Orthochinonen sind.

⁴⁾ Eine eingehende botanische Untersuchung dieses, von einer Puya-Art entstammenden Gummis, einer chilenischen Droge, liegt von Prof. C. Hartwich vor. Zeitschrift d. Allg. östr. Apotheker-Vereins.