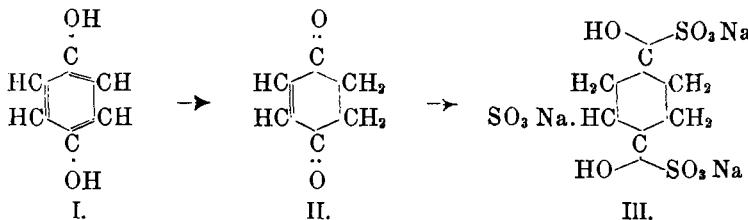


254. Walter Fuchs und Benno Elsner: Über die Tautomerie der Phenole, I.: Hydrochinon.

(Eingegangen am 27. Oktober 1919.)

Gelegentlich von Untersuchungen über Lignosulfonsäuren faßte der eine von uns den Gedanken, daß Phenole mit Natriumbisulfit in ihrer tautomeren Form als ungesättigte cyclische Ketone in Reaktion treten könnten. Diese Idee schien uns einer experimentellen Prüfung wert zu sein.

Wir haben zunächst die Einwirkung von Bisulfit auf Hydrochinon studiert. Hier ließ die obige Vermutung Folgendes erwarten: Es können erstlich die beiden Carbonylgruppen der tautomeren Form durch Anlagerung von zwei Molekülen NaHSO_3 die bekannten Additionsverbindungen bilden, daneben aber vermag sich noch ein drittes Molekül des Natriumsalzes an die Doppelbindung der Ketoform anzulagern, so daß schließlich ein Hexahydroring resultiert:



Wir erhielten nun tatsächlich als Endprodukt der Reaktion einen Körper, der die quantitative Zusammensetzung der Formel III besaß und sich auch als das Natriumsalz einer Sulfonsäure erwies. Aber diese Feststellung bereitete uns doch auch wieder eine Überraschung. Wir hatten nämlich eine Monosulfonsäure erwartet, von welcher jedes Molekül bei der Einwirkung von Säuren zwei Moleküle Schwefeldioxyd liefern sollte. Unser Produkt hatte aber den Charakter einer Trisulfonsäure, und wir konnten aus ihm höchstens Spuren von Schwefeldioxyd abspalten. Zur Erklärung dieser Tatsache muß — wenn man nicht unmittelbare Bildung der Oxy-sulfonsäure annehmen will — eine Umlagerung des ursprünglichen Schwefelsäure-esters in seine isomere Form, die Sulfonsäure, angenommen werden. Eine solche Umlagerung ist für die Alkylsulfite wohl bekannt, doch steht sie für Carbonylverbindungen, wie in unserem Fall, bisher ohne Analogie da.

Es erfordert geraume Zeit, bis die Reaktion, die wir durch Erwärmen von Hydrochinon mit Bisulfitlauge auf dem Wasserbade durchführten, merklich wird. Nach mehrtägiger Versuchsdauer

konnten wir noch keine merkliche Abnahme des angewandten Hydrochinons feststellen¹⁾). Nach 12—14 Tagen aber enthielt die Lösung praktisch kein Hydrochinon mehr. Beim Erkalten der Reaktionsflüssigkeit fällt das Produkt zum Teil aus; weitere Mengen kann man, wie sich im Laufe der Untersuchung zeigte, aus dem angesäuerten Filtrat durch Einengen gewinnen.

Die Verbindung ist krystallinisch, reagiert neutral und hat die empirische Zusammensetzung $C_6H_9S_3O_{11}Na_3$. Verdünnte Säuren verändern sie nicht, verdünnte Laugen rufen schwache Gelbfärbung hervor. Die Substanz wirkt viel schwächer reduzierend als Hydrochinon, ist aber als Entwickler gut brauchbar. Es liegt in ihr das Natriumsalz einer Trisulfonsäure vor, die als Dioxy-1.4-hexamethylen-trisulfonsäure-1.2.4 zu bezeichnen ist. Die freie Säure läßt sich aus dem Salz darstellen, wenn auch nicht ganz rein. Für die Richtigkeit der hier angenommenen Struktur beweisend ist das Ergebnis der Oxydation. Hierbei entsteht nämlich die erwartete Berusteinsäure. In der Tat kann die Oxydation nur von einem hydrierten Ring aus zu einer gesättigten aliphatischen Säure führen. Wir sind demnach von einem Benzolderivat über einen Hexahydrokörper zu einer aliphatischen Verbindung gelangt.

Da sich unsere Arbeitshypothese in der vorliegenden Experimentalarbeit als brauchbar erwiesen hat, glauben wir, daß sie auch zur Aufklärung gewisser dunkler Punkte der Hydrochinon-Literatur herangezogen werden kann. Wir denken hierbei an die Vorgänge im Hydrochinon-Entwickler, die, abgesehen von einer älteren Arbeit von Storch²⁾ neuerdings von Pinnow³⁾ untersucht wurden. Das vorliegende Tatsachenmaterial ist kurz das folgende: Eine Lösung, die Hydrochinon und Natriumsulfit enthält, verändert sich durch längeres Stehen an der Luft, wobei Sulfit und Hydrochinon verschwinden. Aus ihnen entstehen Sulfonsäuren des Hydrochinons (erst Mono-, dann Disäure), wobei die Lösung alkalisch wird. Bei dem Vorgang spielt eine Oxydationswirkung mit, die Pinnow für die Primärerscheinung hält. Die Veränderung bleibt mit der Bildung von Disulfonsäure nicht stehen, sondern geht noch weiter, wobei zwar nicht das Reduktionsvermögen gegenüber Fehling'scher Lösung, wohl aber, doch erst nach längerer Zeit, der Jodverbrauch der orga-

¹⁾ Nur im Vertrauen auf unsere Arbeitshypothese setzten wir den Versuch fort.

²⁾ Ber. der Österr. Ges. zur Förderg. d. chem. Ind. 1893.

³⁾ Fr. 50. 154 [1911]; C. 1911, I 1251. Ztschr. für wiss. Photogr. 11, 289, C. 1912, II 1601; 13, 41, C. 1914, I 102. J. pr. [3] 98, 81, C. 1919, I 354.

nischen Substanz abnimmt. Zur Deutung dieser Tatsachen gibt Pinnow, dessen Originalarbeiten uns z. T. nicht zugänglich waren, komplizierte Erklärungen. Es scheint uns, als ob er sich durch die Annahme, die Oxydation sei die primäre Reaktion, den Weg zum richtigen Verständnis verschlossen hätte. Wir möchten die Vorgänge folgendermaßen deuten: Die Reaktion geht von der tautomeren Form des Hydrochinons aus. Die Doppelbindung derselben addiert in bekannter Weise ein Molekül Sulfit, wodurch eine dihydrierte Sulfonsäure des Hydrochinons entstehen und die Lösung alkalisch werden muß. Dieses Dihydroprodukt wird nun durch den Luftsauerstoff in Hydrochinon-sulfonsäure verwandelt, worauf durch Störung des Gleichgewichts neue Mengen Hydrochinon die gleiche Umwandlung mitmachen. Die Hydrochinon-sulfonsäure vermag ihrerseits in der Ketoform zu reagieren, was zur Bildung von Disulfonsäure führen muß. Am weiteren Fortschritt der Reaktion dürften dann auch die Carbonylgruppen Anteil haben. Denn auch in alkalischer Lösung dürfte im Gleichgewicht eine geringe Menge Bisulfitverbindung vorhanden sein. Diese vermag sich nun aber, wie unsere Resultate zeigen, in eine isomere Sulfonform umzulagern. Es resultiert so schließlich ein Hexamethylenderivat. Dies erklärt auch die Beobachtung, daß mit der Zeit zwar nicht das Reduktionsvermögen abnimmt — indem die Substanz sich zu einem Benzolderivat zu oxydieren vermag —, wohl aber das Additionsvermögen gegen Jod — indem keine Doppelbindungen mehr in dem Hexahydrokörper enthalten sind. Alle diese Reaktionen müssen natürlich Zeitphänomen sein, was auch tatsächlich der Fall ist.

Die Resultate unserer Arbeit sind demnach in Kürze:

1. Hydrochinon gibt mit Natriumbisulfit eine Verbindung, welcher wir die Struktur einer Dioxy-1,4-hexamethylen-trisulfonsäure-1.2.4 zuschreiben müssen.

2. Diese Tatsache — sowie übrigens auch gewisse Veränderungen im Hydrochinon-Entwickler — erklärt sich zwangslös durch die Annahme, daß Hydrochinon auch in tautomerer Form als ungesättigtes cyclisches Keton reagieren könne.

V e r s u c h e.

1. Darstellung einer Verbindung aus Hydrochinon und Natriumbisulfit.

10 g Hydrochinon und 100 g Bisulfitlauge wurden in einem Kolben mit aufgesetztem Trichter auf dem kochenden Wasserbad erwärmt. Das Erwärmen wurde auch des Nachts nicht unterbrochen. Während des Tages wurde mindestens einmal Schwefeldioxyd einge-

leitet; hierbei war jedesmal eine intensive Gelbfärbung der Reaktionsflüssigkeit augenfällig. Nach 5—8 Tagen zeigte sich ein langsam reichlicher werdender Bodensatz in der Lösung. Vom Fortschritt der Reaktion überzeugten wir uns, indem wir die Lösung abkühlten und eine kleine Probe des ausfallenden Krystallbreis auf dem Platinblech erhitzten; das Schmelzen geschah immer undeutlicher, der Aschenrückstand nahm zu. Nach 14 Tagen ließen wir vollkommen erkalten, saugten die ausgeschiedene, krystallinische Masse sehr scharf ab, wischen erst mit wenig verdünntem Alkohol, dann mit Äther aus und trockneten im Vakuum über Schwefelsäure. Die Ausbeute betrug etwa 11 g; das Filtrat enthält noch beträchtlich größere Mengen der Substanz, über deren Gewinnung weiter unten Mitteilung gemacht wird. Hydrochinon konnte in dem Filtrat beim Ausäthern nur in Spuren aufgefunden werden.

2. Eigenschaften und Zusammensetzung der Verbindung.

Die farblose, in Nadelchen krystallisierende Substanz ist in Wasser ziemlich leicht löslich, in organischen Lösungsmitteln aber unlöslich. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchloridlösung eine intensive Blaufärbung, die jedoch bald verschwindet¹⁾, bei neuerlichem Zusatz des Reagens aber wieder auftritt. Nach öfterem Zusatz und nach Stehen wird die Lösung blaßgrün. Die alkalisch gemachte Lösung färbt sich an der Luft dunkler. Mit Silbernitrat gibt die wäßrige Lösung einen rotbraunen Niederschlag, der erst beim Kochen zu Metall reduziert wird. Auch Fehlingsche Lösung wird erst beim Kochen reduziert.

0.2360 g Sbst.: 0.1443 g CO₂, 0.0441 g H₂O. — 0.2780 g Sbst.: 0.1716 g CO₂, 0.0497 g H₂O. — 0.4751 g Sbst.: 0.7747 g BaSO₄ (Asboth). — 0.1982 g Sbst.: 0.3274 g BaSO₄ (Carius). — 0.3024 g Sbst.: 0.1548 g Na₂SO₄. — 0.0989 g Sbst.: 0.0518 g Na₂SO₄.



Ber. C 17.06, H 2.13, S 22.74, Na 16.39.
Gef. » 16.68, 16.83, » 2.09, 2.00, » 22.69, 22.80, » 16.61, 16.60.

Die Natriumbestimmung wurde ausgeführt, indem die Substanz im Platiniegel in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig angesäuert, eingedampft und schließlich schwach geäugt wurde. Nach dem Erkalten wurde mit einigen Tropfen Wasser aufgenommen, etwas Ammoniumnitrat hinzugefügt und nach dem Trocknen wieder schwach geäugt.

Die Bestimmung des durch Säuren abspaltbaren Schwefeldioxydes ergab immer nur verschwindend kleine Werte. Die Abspaltung wurde in oft wiederholten Versuchen entweder direkt

¹⁾ Hydrochinon-monosulfonsäure gibt nach der Literatur die gleiche Farbenreaktion.

durch Säuren oder nach vorhergehendem Kochen mit Lauge versucht. Es sind also alle drei Schwefelatome als Sulfogruppen vorhanden. Auf Grund dieses Befundes ließ sich das erste Filtrat auf weitere Mengen der Substanz in der Weise verarbeiten, daß das überschüssige Sulfit durch vorsichtigen Zusatz verdünnter Salzsäure zerstört und sodann bis zur reichlichen Krystallisation eingeengt wurde. Das so gewonnene, schwach gelbliche Produkt ließ sich durch Tierkohle in wässriger Lösung entfärbten, stimmte in den Eigenschaften mit der ursprünglichen Substanz überein, war aber durch etwas Kochsalz verunreinigt.

3. Konstitutionsermittlung der Verbindung.

3 g der Verbindung wurden in verdünnter Lösung mit einer verdünnten Permanganatlösung oxydiert. Die vom Braunstein abfiltrierte Lösung wurde genau neutralisiert und sodann mit Eisenchloridlösung gefällt. Es fiel ein hellbrauner Niederschlag aus, der aufs Filter gebracht, gewaschen und schließlich mit Ammoniak behandelt wurde. Die ammoniakalische Lösung wurde zur Trockne eingedampft und mit dem Rückstand wurden der Reihe nach die folgenden Identifizierungsreaktionen der Bernsteinsäure¹⁾ angestellt:

Die erhitzte Probe gab die Pyrrol-Reaktion. Bariumchlorid lieferte in der wässrigen Lösung einen weißen Niederschlag, der sich auf Zusatz von Salzsäure wieder löste. Endlich wurde der Trockenrückstand mit Resorcin und Schwefelsäure auf 190° erhitzt; nach dem Erkalten wurde mit Wasser versetzt, aufgekocht und mit Ammoniak übersättigt; es entstand so eine tiefrote, intensiv grün fluoreszierende Lösung.

Bei einem weiteren Versuch wurde die gebildete Bernsteinsäure isoliert. Zu diesem Bebufe wurde die oxydierte, ursprünglich einprozentige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und sodann ausgeäthert; im Ätherauszug konnte nach dem Verdunsten des Äthers die Bernsteinsäure an ihrem Schmelzpunkt 182° sowie durch einen Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat identifiziert werden.

Bei der Oxydation entsteht neben Bernsteinsäure immer auch Oxalsäure und, wie es scheint, auch eine Spur Äpfelsäure. Denn bei einem dritten Oxydationsversuch in alkalischer Lösung wurden Oxalsäure und Bernsteinsäure mit Clorbarium gefällt und sodann mit dem Filtrat die Reaktionen von Denigès und von Rosenthaler auf Äpfelsäure²⁾ angestellt; beide fielen positiv aus. Das Ergebnis der Oxydation spricht für die in der Einleitung angenommene Struktur der Verbindung.

¹⁾ Rosenthaler, Der Nachweis organ. Verbindungen, S. 329 (Stuttgart 1914).

²⁾ Rosenthaler, a. a. O., S. 347.

4. Darstellung der freien Säure.

Die freie Säure völlig rein darzustellen, gelang nicht. Es wurde eine abgewogene Menge des Salzes in Wasser gelöst, mit der berechneten Menge einer $^{1/10}$ -Schwefelsäure versetzt, auf dem Wasserbade nahezu bis zur Trockne verdampft, sodann mit überschüssigem Alkohol versetzt, gut umgerührt und die alkoholische Lösung abgesaugt. Das Eindampfen und Wiederaufnehmen wurde wiederholt. Die schließlich erhaltene konzentrierte alkoholische Lösung wurde in einem Vakuum-Exsiccator zur Trockne verdunstet, wobei sie eine hellbraune, von zahlreichen feinen Nadelchen durchsetzte, sirupöse Masse hinterließ, die langsam etwas fester wurde. Diese Masse ist äußerst leicht zerstetlich und kann nicht durch Erwärmen, auch nicht im Vakuum, getrocknet werden, denn hierbei hinterbleibt nur eine schmierige, schwarzbraune Substanz. Die bei gewöhnlicher Temperatur möglichst erstarrte Masse wurde auf Ton gebracht und so als schneeweisse, in Wasser und Alkohol leicht, in Äther nicht lösliche Substanz erhalten. Im Schmelzröhren erhitzt, schmilzt sie unter Zersetzung bei 172—175°, nachdem schon vorher Bräunung eingetreten ist. Die Substanz ist noch etwas aschenhaltig. Dies war vermutlich die Ursache, weshalb eine Titration ($^{1/10}$ -Kalilauge, Indicator Phenolphthalein) ein nicht sehr gut mit dem Molekulargewicht 354 und 3 Sulfogruppen stimmendes Resultat ergab Mol.-Gew. 324. Die wäßrige Lösung der Säure gibt mit Eisenchlorid die Reaktion ihres Natriumsalzes.

5. Photographische Verwendbarkeit des Salzes.

Eine wäßrige Lösung des Salzes, die analog den üblichen Hydrochinon-Entwicklern zusammengesetzt war (1 g Substanz, 7 g Kaliumcarbonat, 100 ccm Wasser), wobei jedoch vom Sulfit-Zusatz abgesehen wurde, entwickelte belichtete Platten in etwa 5 Minuten und erteilte ihnen einen schönen, braunen Ton. Die Platten waren gut durchgearbeitet.

Versuche über Resorcin und Brenzcatechin sind im Gange.

Brünn, Institut für organ., Agrikultur- und Nahrungsmittel-Chemie der deutschen Techn. Hochschule.