

2 Stdn. auf 180—190° erhitzt wurden. Nach Abspaltung der berechneten Menge Wasser wurde das entstandene dünnflüssige Cyclohexen in ätherischer Lösung vom Chlorzink durch Auswaschen getrennt, durch Destillation gereinigt und durch Analyse auf Reinheit kontrolliert. Die Überführung der so erhaltenen Cyclohexyl-cyclohexene in das Bicyclohexan geschah mit Hilfe eines Nickel-Katalysators in der wiederholt beschriebenen Weise¹⁸⁾.

314. Hans Einbeck und Ludwig Jablonski: Über die Entstehung von 3,5-Dinitro- β -resorcylsäure bei der Einwirkung von konz. Salpetersäure auf Auszüge von Quebrachoholz und Mimosarinde.

[Aus d. Laborat. von Dr. L. Jablonski, Berlin.]

(Eingegangen am 22 Juni 1923.)

Es ist uns gelungen, bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches von Quebrachoholz und Mimosarinde mit konz. Salpetersäure, aus dem wir nach unseren vorhergehenden Mitteilungen¹⁾ Styphninsäure gewinnen konnten, eine als Abbauprodukt eines Naturerzeugnisses bisher unbekannte Säure zu isolieren; die sehr schöne krystallisierende Substanz wurde als 3,5-Dinitro- β -resorcylsäure identifiziert.

Obleich die Höchstaussbeute nur 1—2% des angewendeten Gerbstoff-Auszuges betrug, erscheint uns dieser Befund doch von wesentlicher Bedeutung zu sein. Da v. Hemmelmayr, der die von uns aufgefundene Säure vor längerer Zeit aus β -Resorcylsäure durch Nitrierung dargestellt hat²⁾, fand, daß Erhitzen mit Salpetersäure die 3,5-Dinitro- β -resorcylsäure quantitativ in Styphninsäure überführt, glauben wir, annehmen zu dürfen, daß die 3,5-Dinitro- β -resorcylsäure das primäre, die Styphninsäure dagegen das sekundäre Produkt der Einwirkung von konz. Salpetersäure auf die Auszüge von Quebrachoholz und Mimosarinde darstellt.

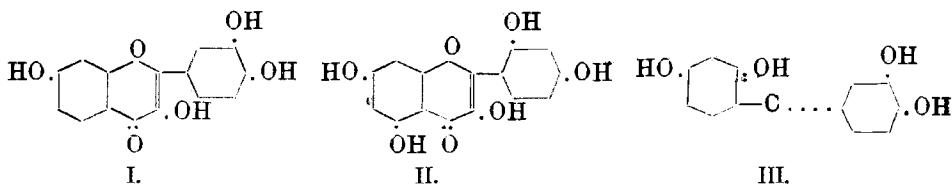
Versucht man von dieser Überlegung aus Einblick in die Konfiguration der vorliegenden Gerbstoffe zu gewinnen, so dürfte die Annahme berechtigt sein, daß der Resorcin-Kern als *meta*-Dioxy-benzyl-Rest an dem Gesamtmolekül haftet. Diese Anschauung wird noch wahrscheinlicher, wenn man berücksichtigt, daß flavonol-artige Ringsysteme mit Resorcin-Resten, wie das Fisetin (I) und das Morin (II), also Verbindungen, die der von Freudenberg aufgestellten Catechin-Hypothese des Quebracho-Gerbstoffes³⁾ entsprechen würden, bei der Phthalsäure-anhydrid-Schmelze die von uns für die Gerbextrakte von Quebrachoholz und Mimosarinde aufgefundene Fluorescein-Reaktion nicht geben. Wir glauben daher, als Arbeitshypothese für den Quebracho-Gerbstoff eine chalkon-artige Kombination nachstehender Formulierung (III) aufstellen zu dürfen. Besonderes Interesse verdient dabei das den Resorcin- mit dem Brenzcatechin-Rest verbindende Mittelstück, über das allerdings einstweilen von unserer Seite nichts Wesentliches ausgesagt werden kann.

¹⁸⁾ vergl. B. 56, 261 [1923].

¹⁾ Ledertechn. Rundschau 13, 41 [1921]; B. 54, 1084 [1921].

²⁾ M. 26, 185 [1905].

³⁾ Abderhalden, Biochem. Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 10, S. 519, 536 [1921].



Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von R. Schwabe⁴⁾.)

Wir legten Wert darauf, für unsere Versuche Gerbextrakte zu gewinnen, die möglichst frei von Beimischungen irgendwelcher Art waren. Zu diesem Zwecke extrahierten wir Quebrachoholz und Mimosarinde in der Siedehitze zunächst mit Essigester, darauf mit Alkohol. Die gewonnenen Rückstände wurden mit Wasser aufgenommen, die Lösungen nötigenfalls filtriert, ausgeäthert und dann zur Trockne gebracht. Wir erhielten auf diese Weise Gerbstoffauszüge, die, nach der Filtermethode untersucht, bemerkenswert geringe Mengen an Nicht-Gerbstoffen enthielten und auch ziemlich frei von molekular-dispersen Beimischungen, wie z. B. Fisetin, sein dürften.

Die Oxydation mittels konz. Salpetersäure (D. 1.4) erfolgte in der bereits früher beschriebenen Art. Aus der nach Abtrennung der entstandenen Oxalsäure und Styphninsäure verbleibenden Mutterlauge wurde durch öfteres Ausäthern ein rotgelber, glasig erstarrender Rückstand gewonnen, der nach dem Auflösen in heißem Alkohol durch fraktionierte Fällung mit 20-proz. alkoholischer Kaliumacetat-Lösung ein Kaliumsalz liefert, das bei geeigneter Behandlung als hellgelbes krystallinisches Produkt erhalten werden kann. Die Ausbeute schwankte zwischen 5—10% des Ausgangsmaterials. Das rohe Produkt ist zum Teil empfindlich gegen Wasser; es läßt sich aber bei vorsichtigem Erhitzen aus 2—3 Tln. Wasser umkrystallisieren und liefert so rotbraune Krystallkrusten. Werden diese in 24 Tln. kochenden Wassers gelöst, die Lösung mit 6 Tln. konz. Salzsäure versetzt und mit Tierkohle entfärbt, so krystallisieren beim Abkühlen sehr charakteristische, lange, seidenglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln in einer Höchstaubeute von 1—2% des Ausgangsmaterials. Das Rohprodukt muß mit Äther ausgekocht werden, da es stets etwas unzersetztes Kaliumsalz enthält. Zum Umkrystallisieren eignet sich 2 $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure (1:40) oder Chloroform.

Zur zweifelsfreien Identifizierung wurde die gewonnene Säure mit 3.5-Dinitro- β -resorcyssäure verglichen, die nach der Vorschrift von v. Hemmelmayr hergestellt war. Es zeigte sich dabei nur insofern ein Unterschied, als unsere Produkte 1 $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthielten, was v. Hemmelmayr nicht beobachtet zu haben scheint. Schmp. (synthetisch) 195—205°, (aus Gerbextrakten) 193—208°, v. Hemmelmayr 180—205°.

Von der lufttrocknen Substanz aus Quebracho verloren 0.7830 g 0.0770 g H₂O, desgl. synthetisch 1.3968 g 0.1434 g H₂O.

C₇H₄N₂O₈ + 1 $\frac{1}{2}$ H₂O. Ber. H₂O 9.9. Gef. H₂O 9.85, 10.2.

0.2483 g wasserfreie Sbst.: 0.3154 g CO₂, 0.0394 g H₂O. — 0.1619 g wasserfreie Sbst.: 15.9 ccm N (16°, 756 mm).

C₇H₄N₂O₈. Ber. C 34.42, H 1.63, N 11.47. Gef. 34.6, H 1.8, N 11.55.

⁴⁾ Dissertation aus dem Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin und aus dem Laborat. Dr. Jablonski, Berlin [1923].

Von Derivaten wurden dargestellt:

Das Monokaliumsalz der 3,5-Dinitro- β -resorcylsäure durch fraktionierte Fällung der alkoholischen Lösung. Aus 20 Tln. kochenden Wassers hellgelbe, zu moosartigen Gebilden zusammengewachsene Nadeln; explosiv.

0.2015 g lufttrockne SbSt.: 0.0619 g K_2SO_4 .

$C_7H_5N_2O_8K$. Ber. K 13.8. Gef. K 13.8.

Das Dikaliumsalz der 3,5-Dinitro- β -resorcylsäure durch Neutralisierung der wäßrigen Lösung mit der berechneten Menge $n/2$ -Kalilauge. Aus 10 Tln. kochenden Wassers hellorangefarbene, zu Drusen vereinigte Nadelchen; explosiv.

0.1349 g lufttrockne SbSt.: 0.0725 g K_2SO_4 .

$C_7H_2N_2O_8K_2$. Ber. K 24.4. Gef. K 24.13.

Der Monomethyläther der 3,5-Dinitro- β -resorcylsäure wurde erhalten durch inniges Verreiben äquimolekularer Mengen Monokaliumsalz und Dimethylsulfat und Erhitzen der so erhaltenen kittartigen Masse im Ölbad während 30 Min. auf 150–160°. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser verrieben und mehrfach ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen und gegen Bicarbonat-Lösung geschüttelt, die sich dabei intensiv gelb färbt. Man läßt die alkalische Lösung durch ein Filter in verd. Schwefelsäure eintropfen und krystallisiert aus Alkohol (1:100) um. Es werden so glänzende, zu Drusen vereinigte Stäbchen erhalten; Schmp. 196°.

0.1024 g SbSt. aus synthetischer Säure: 0.1374 g CO_2 , 0.0243 g H_2O . — 0.1787 g SbSt. aus synthetischer Säure: 16.8 ccm N (19°, 757 mm). — 0.1270 g SbSt. aus Mimosarinden-Extrakt: 0.1742 g CO_2 , 0.0302 g H_2O . — 0.1409 g SbSt. aus Mimosarinden-Extrakt: 13.35 ccm N (20°, 766 mm).

$C_8H_5N_2O_8$. Ber. C 37.21, H 2.33, N 10.85. Gef. C 36.6, 37.4, H 2.6, 2.7, N 10.72, 10.9.

315. Friedrich Meyer, Alfred Bauer und Richard Schmidt:
Über die Darstellung von großkrystallisiertem wasserfreien Titan-
trichlorid und den Reaktionsmechanismus bei der Reduktion des
Titantetrachlorids mit Wasserstoff.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 18. Juli 1923.)

Eine kürzlich erschienene interessante Arbeit von Ruff und Neumann¹⁾ »Über die Reduktion des Titantetrachlorids« veranlaßt uns, Versuche zu veröffentlichen, die, teilweise schon mehrere Jahre zurückliegend und bisher nur als Dissertationen publiziert, mit der genannten Abhandlung in engem Zusammenhang stehen und sie in einzelnen Punkten ergänzen.

Bei unseren Versuchen handelt es sich um die Reduktion des Titantetrachlorids mit Wasserstoff bei hohen Temperaturen. Bereits Ebelmen²⁾ hat diesen Versuch ausgeführt, indem er die Ausgangsstoffe durch ein glühendes Rohr leitete; dabei setzten sich hinter der Austrittsstelle des Rohres aus dem Ofen violette Titantrichlorid-Krystalle ab. Die Reproduktion dieses Versuches hat bei sehr langer Versuchsdauer stets nur ganz geringe Ausbeuten geliefert. Spätere Autoren und auch der eine von uns³⁾ haben sich bemüht, das Verfahren von

¹⁾ Z. a. Ch. 128, 81. ²⁾ A. 64, 269.

³⁾ F. Meyer, B. 45, 2548 [1912], 47, 1036 [1914].