

Über Brenzkatechincarbonsäuren

von

Anton Praxmarer.

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

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

Die Beobachtung, daß die Einführung von Carboxylgruppen unter Anwendung von Glyzerin und Kaliumbicarbonat beim Erhitzen im Kohlensäurestrom auch bei jenen Phenolen, die bisher nur unter Druck die Reaktion zuließen, schon in offenen Gefäßen gelingt,¹ ließ es mich angezeigt erscheinen, das Verhalten des Brenzkatechins zu untersuchen.

Es war zu erwarten, daß die Reaktion in dem Sinne verläuft, wie dies Alex. K. Miller² bei der Einwirkung von Ammoniumcarbonat auf Brenzkatechin unter Druck bei einer Temperatur von 130 bis 140° festgestellt hat. Darnach sollte sich hiebei hauptsächlich Protokatechusäure neben geringen Mengen von Brenzkatechinorthocarbonsäure bilden.

Zunächst habe ich, um durch eigene Beobachtung die nötige Erfahrung zu machen, die Versuche von Miller genau nach seiner Vorschrift wiederholt. Hiebei mußte ich leider erkennen, daß nur wenige Glasröhren der Einwirkung des Druckes und der alkalischen Flüssigkeit widerstanden und daß außerdem die Ausbeute an Carbonsäure, die überdies auch

¹ K. Brunner berichtete hierüber in einer Abteilungssitzung der 77. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Meran. Verhandlungen 1906, II. Teil, p. 91.

² Annalen der Chemie, 220, 113 (1883).

dunkel gefärbt war, kaum ein Viertel des verwendeten Brenzkatechins erreichte.

Bei näherer Prüfung dieser erhaltenen Carbonsäure konnte ich mit Hilfe der Eisenreaktion Protokatechusäure nicht auffinden, sondern ich erhielt immer auch bei Prüfung verschiedener durch Umkristallisieren gewonnener Fraktionen eine rein blaue Eisenreaktion, die nach Miller der Brenzkatechinorthocarbonsäure zukommt.

Die Versuche mit Glycerin und Kaliumbicarbonat ergaben ein Resultat, das mit der Erfahrung, die ich bei Behandlung des Brenzkatechins mit Ammoniumcarbonat nach Miller's Vorschrift erhalten hatte, übereinstimmte. Auch hier konnte ich keine Protokatechusäure nachweisen, wohl aber erkennen, daß bei Einhaltung des folgenden Verfahrens die Ausbeute an Carbonsäure, die fast rein erhalten wurde, zirka 50% betrug.

In einer Kupferflasche wurden auf 2 Teile Glycerin 1 Teil Brenzkatechin gebracht, die Mischung schwach erwärmt und 2 Teile fein gepulvertes Kaliumbicarbonat vorsichtig nach und nach eingetragen. Sie wurde darauf mit einem doppelt gebohrten Kork versehen, durch welchen zwei Glasröhren führten. Die eine, zur Zufuhr von Kohlensäure, reichte bis zur Mitte der Flasche, die andere, zur Ableitung bestimmte Glasröhre war kürzer und endigte mit ihrem gebogenen Schenkel unter Quecksilber, das nicht so sehr zur Erhöhung des Druckes als zum Abhalten der Luft diente.

So eingerichtet und beschickt, wurde die Flasche in einen Viktor Meyer'schen Trockenkasten eingestellt, der zur Erhaltung einer Temperatur von 180° Phenol als Heizflüssigkeit enthielt. Während des Erhitzens wurde ein konstanter Strom von gewaschener und getrockneter Kohlensäure durchgeleitet. Verschiedene Versuche ergaben, daß die Ausbeute an Carbonsäure am besten war, wenn das Erhitzen auf 180° im Kohlensäurestrom 12 bis 16 Stunden dauerte oder mit Äthylbenzoat als Heizflüssigkeit nur 6 bis 8 Stunden auf 210° erhitzt wurde. Nach Ablauf dieser Zeit ließ ich die Mischung im Kohlensäurestrom etwas erkalten und versetzte sie mit verdünnter Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion, jedoch mit der Vorsicht, daß die etwa austretende Flüssigkeit aufgefangen werden

konnte. Bei guter Ausbeute entstand sofort ein Niederschlag von ausgeschiedener Carbonsäure, während in anderen Fällen eine klare, rötlich gefärbte Lösung erhalten wurde. In allen Fällen wurde nun diese Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt, wobei Säure und etwa unverändertes Brenzkatechin in Lösung ging. Der ätherischen Lösung wurde die Säure durch Schütteln mit Natriumbicarbonatlösung entzogen. Die alkalische wässrige Flüssigkeit, die sich an der Luft bald dunkelgrün färbte, wurde schnell in verdünnte Salzsäure gebracht und abermals mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb die Säure meist als hellgelbe, kristallinische Masse, deren Menge, wie erwähnt, durchschnittlich 50% des verwendeten Brenzkatechins betrug. Diese Säure, deren wässrige Lösung von vornherein mit Eisenchlorid eine rein blaue Färbung ergab, wurde, um allenfalls eine Trennung verschiedener Säuren zu bewirken, mehrmals aus Wasser umkristallisiert. In jenen Fällen, in welchen die Säure dunkler gefärbt aussah, habe ich sie durch Kochen mit einer geringen Menge von aufgeschlemmtem kohlen-sauren Blei und Zersetzen des Filtrats mit Schwefelwasserstoff reiner erhalten, jedoch bekam ich in keinem Fall eine Säure mit anderer als rein blauer Eisenreaktion.

Der Schmelzpunkt der durch Umkristallisieren aus wässriger Lösung gewonnenen Säure erreichte allmählich die Temperatur von 195°. Völlig reine Säure, die ich durch Erwärmen mit Chloroform, worin sie unlöslich ist, während etwa vorhandenes Brenzkatechin in Lösung geht, endlich durch Lösen in Äther und Fällen mit Petroläther erhielt, zeigte einen Schmelzpunkt von 204°¹ und wenige Grade oberhalb Zersetzung unter Kohlensäureentwicklung. Da jedoch bei dieser Behandlung mit Äther und Petroläther viel verloren geht, so begnügte ich mich mit der Reinheit der durch Umkristallisieren aus Wasser gewonnenen Säure. Die beim Erkaltenlassen der warm gesättigten Lösung auskristallisierende Säure

¹ Miller gibt denselben Schmelzpunkt für seine aus Orthojodoxy-salicylsäure durch Schmelzen mit Kali gewonnene Brenzkatechinortho-carbonsäure an. *Annalen der Chemie*, 220, 126 (1883).

zeigte nach dem Trocknen an der Luft einen Gehalt von $\frac{1}{2}$ Molekül Kristallwasser.

0.5916 g lufttrockene Säure verloren bei 100° 0.0343 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_7H_6O_4 + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
H ₂ O	5.52	5.79

- I. 0.2652 g bei 100° getrocknete Säure gaben 0.5282 g CO₂ und 0.093 g H₂O.
 II. 0.3466 g bei 100° getrocknete Säure gaben 0.690 g CO₂ und 0.1212 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_7H_6O_4$	Gefunden	
		I	II
C	54.54	54.32	54.27
H	3.90	3.89	3.88

Eine Säure mit 2 Molekülen Kristallwasser, welche Miller durch Verdunsten bei möglichst niedriger Temperatur erhalten hat, bekam ich nicht, da ich die Säure, wie erwähnt, aus heißen, gesättigten Lösungen auskristallisieren ließ.

Zur weiteren Charakterisierung der Säure wurden folgende Salze dargestellt:

Barytsalz.

Durch Digerieren mit frisch gefälltem Baryumcarbonat entstand eine grünlichbraun gefärbte Lösung, die nach der Trennung vom Baryumcarbonat im Vakuum über Schwefelsäure konzentriert wurde. Die allmählich sich ausscheidenden Kristallkrusten wurden von der Mutterlauge getrennt und an der Luft getrocknet. Das Salz bildet bräunliche, unter dem Mikroskop als kristallinisch erkennbare Aggregate, die sich in Wasser leicht lösen.

Es enthält im lufttrockenen Zustande 4 Moleküle Kristallwasser, die es, auf 145° erhitzt, abgibt.

1·8055 g lufttrockenes Barytsalz verlor bei 145° 0·2509 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für (C ₇ H ₆ O ₄) ₂ Ba+4H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	13·96	13·89

0·7439 g lufttrockenes Barytsalz gaben 0·287 g BaCO₃.

In 100 Teilen:

	Berechnet für (C ₇ H ₆ O ₄) ₂ Ba+4H ₂ O	Gefunden
Ba.....	26·65	26·86

Da die Kristallwasserbestimmung mit der Miller's, welcher 5 Moleküle Wasser fand, nicht übereinstimmte, wurde, um die Identität beider Salze festzustellen, die Löslichkeit in Wasser von der Temperatur von 18° bestimmt, die mit der angegebenen ungefähr übereinstimmte. Die Differenz des Kristallwasser-gehaltes dürfte nicht auf eine Verschiedenheit der Salze, sondern auf verschiedene Bedingungen der Kristallisation zurückzuführen sein.

Das

Kalksalz,

auf gleiche Weise wie das Barytsalz dargestellt, ist kristallinisch und enthält 2¹/₂ Moleküle Kristallwasser, die es bei 145° verliert.

1·51 g lufttrockenes Ca-Salz verloren bei 145° 0·175 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für (C ₇ H ₆ O ₄) ₂ Ca+2 ¹ / ₂ H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	11·50	11·58

0·4672 g lufttrockenes Ca-Salz gaben 0·04852 g Ca.

In 100 Teilen:

	Berechnet für (C ₇ H ₆ O ₄) ₂ Ca+2 ¹ / ₂ H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	10·47	10·40

Äthylester.

Derselbe wurde durch vierstündiges Erwärmen von 1 Teil Säure, 10 Teilen absolutem Alkohol und 5 Teilen Schwefelsäure im Wasserbad am Rückflußkühler dargestellt und zur Reinigung nach dem Verdunsten des Alkohols mit kalter Soda-lösung gewaschen. Die zurückgebliebenen Kristalle wurden aus warmem Alkohol umkristallisiert.

Der nochmals aus kochendem Benzol umkristallisierte Ester bildete Kristallkörner, die bei $130\cdot5^{\circ}$ ¹ schmolzen.

0·290 g Ester gaben 0·629 g CO₂ und 0·140 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₉H₁₀O₄</u>	<u>Gefunden</u>
C	59·30	59·13
H	5·49	5·36

Methylester der Dimethylätherbrenzcatechincarbonsäure.

Zur Darstellung desselben benötigte ich zunächst das Kalisalz, das ich durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Säure und essigsäurem Kali als rein weißen Niederschlag erhielt. Darauf wurde es nach dem Trocknen mit der für 2 Moleküle Ätzkali berechneten Menge von methylalkoholischer Kalilauge und überschüssigem Jodmethyl im Rohre 8 Stunden hindurch auf 110° erhitzt. Der Inhalt des Rohres wurde vom Alkohol befreit und, da er sich größtenteils als Estersäuren erwies, nochmals mit der entsprechenden Menge Ätzkali und Jodmethyl im Rohr erhitzt. Auch dann erwies sich das Produkt als noch nicht rein; es wurde deshalb in Äther aufgenommen, mit Sodalösung durchgeschüttelt, um die Äthersäuren, dann mit Kalilauge, um den Ester der Monomethyläthersäure zu entfernen. Die rückständige ätherische Lösung hinterließ beim

¹ Schmitt und Haehle geben für einen Äthylester dieser Säure den Schmelzpunkt von $63\cdot64^{\circ}$ an. Journal für prakt. Chemie, 44, 2 (1891). — Ich bin nicht in der Lage, diese Differenz aufzuklären, da keinerlei Andeutung über die Darstellung und Zusammensetzung des Esters vorliegt.

Verdunsten des Äthers wohlausgebildete, nur schwach gelbliche Kristallnadeln, deren Schmelzpunkt bei 57.5° lag. P. Fritsch¹ stellte dieselbe Verbindung aus Guajakolcarbonsäure her und fand den Schmelzpunkt bei 47° , jedoch spricht das Resultat der Elementaranalyse dafür, daß die Verbindung nicht genügend rein war. Denn daß hier wirklich der Methylester der Dimethyläthercarbonsäure vorlag, erwies die nach S. Zeisel ausgeführte Methoxylbestimmung.

0.1808 g Ester gaben 0.6297 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für 3 CH ₃ O	Gefunden
CH ₃ O	47.46	45.99

Da von der Brenzkatechincarbonsäure trotz der Untersuchungen von Miller, Schmitt und Haehle keinerlei Bromderivate bekannt sind, so versuchte ich durch Einwirkung von Brom zu solchen zu gelangen.

Durch direktes Verreiben mit Brom erhielt ich ein in Wasser unlösliches Bromderivat, das nach dem Aufnehmen in heißen Alkohol und Fällen mit kaltem Wasser lange, filzige Nadeln vom Schmelzpunkte von 190° zeigte. Schon diese Eigenschaft sowie die Analyse wiesen darauf hin, daß unter Austritt der Carboxylgruppe sich sofort Tetrabrombrenzkatechin gebildet hat, das nach Stenhouse² bei der Protokatechusäure erst nach Erhitzen mit Brom im Rohr oder nach Barth³ erst durch Erhitzen der Bromprotokatechusäure mit überschüssigem Brom auf 100° erhalten werden konnte.

0.3666 g Bromderivat gaben 0.2244 g CO₂ und 0.0267 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für C ₆ Br ₄ (OH) ₂	Gefunden
C	16.90	16.67
H	0.47	0.80

¹ Annalen der Chemie, 301, 350 (1898).

² Ebenda, 177, 187 (1875).

³ Ebenda, 142, 240 (1867).

Ein anderes Resultat erhielt ich durch Behandeln einer ätherischen Lösung der Säure mit ätherischer Bromlösung. Läßt man diese Mischung mehrere Tage im direkten Sonnenlichte stehen, so bleibt nach dem Verdunsten von Äther und überschüssigem Brom eine weiche, weißlichgelbe Masse zurück, die durch Behandeln mit heißem Wasser mehrere Produkte erkennen ließ, von dem das in Wasser schwer lösliche nach dem Schmelzpunkt 190° mit Tetrabrombrenzkatechin übereinstimmte, während die in 80° warmem Wasser leichter löslichen Partien nach wiederholtem Umkrystallisieren aus heißem Wasser eine Säure enthielten, die annähernd die Zusammensetzung einer Dibrombrenzkatechincarbonsäure hatten, die jedoch, wie die Analysen erkennen ließen, mit etwas Tetrabrombrenzkatechin verunreinigt war.

0·3829 g bei 110° getrocknetes Bromderivat gaben 0·3652 g CO_2 und 0·051 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{Br}_2$	Gefunden
C	26·93	26·01
H	1·29	1·48

Die quantitative Brombestimmung ergab folgende Daten:

0·3742 g bei 110° getrocknetes Bromderivat gaben 0·464 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{Br}_2$	Gefunden
Br	51·26	52·7

Durch die Bildung dieses Bromderivates sowie durch das Entstehen von Tetrabrombrenzkatechin beim bloßen Verreiben mit Brom unterscheidet sich diese Säure wesentlich von der Protokatechusäure, von welcher nur ein Monobromderivat bekannt ist und welche, wie erwähnt, nur schwieriger Tetrabrombrenzkatechin entstehen läßt.

Versuche, durch Oxydationsmittel diese Säure in isolierbare Derivate überzuführen, hatten keinen Erfolg; so wurde z. B. versucht, durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumpersulfat bei gleichzeitiger Abkühlung mit Eis ein etwa der Ellagsäure ähnliches Produkt zu erhalten, wie solche von Arth. G. Perkin und M. Nierenstein¹ bei verschiedenen Oxybenzoesäuren erreicht wurden. Dabei bildeten sich jedoch nur geringe Mengen von in Wasser unlöslichen Produkten, während die Hauptmenge durch die Oxydation weitgehend zerstört wurde. Ebenso führte die Behandlung mit Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung nicht zu einer Oxyhydrochinoncarbonsäure. Auch mit Schwefelsäure erwärmt, lieferte die Säure kein Kondensationsprodukt.

Die Aufnahme des Carboxyls erfolgt beim Brenzkatechin, wie die Darstellung ergibt, allerdings ohne Druck, jedoch immer nur bei höherer Temperatur; denn ein Versuch, Brenzkatechin bei gewöhnlicher Temperatur unter Einwirkung der Sonnenwärme mit Hilfe von Glyzerin und Kaliumbicarbonat im Kohlensäurestrom in eine Carbonsäure zu verwandeln, ergab ein vollkommen negatives Resultat.

Es zeigte sich aber, daß bei noch höherer Temperatur mit Hilfe von Glyzerin und Kaliumbicarbonat sogar noch eine zweite Carboxylgruppe in das Molekül des Brenzkatechins eingeführt werden kann, wenn die zunächst entstandene Brenzkatechinmonocarbonsäure wiederum denselben Bedingungen ausgesetzt wird.

Brenzkatechindicarbonsäure.

Wird Brenzkatechinmonocarbonsäure (1 Teil) mit Glyzerin (2 Teile) übergossen, zur Bildung des Kalisalzes in der offenen Kupferflasche mit entwässertem Kaliumcarbonat versetzt und nach dem zunächst erfolgenden Aufbrausen mit Kaliumbicarbonat und etwas Natriumsulfit zur Verhinderung des Braunwerdens an der Luft vermennt, im Kohlensäurestrom in gleicher Weise wie bei der Brenzkatechinmonocarbonsäure auf 210° 6 Stunden hindurch erhitzt, so findet sich

¹ Chemisches Zentralblatt, II, p. 323 und 1589 (1905).

nach der Trennung von Brenzkatechin, das sich in geringer Menge zurückgebildet hat, eine in Wasser nur schwer lösliche Säure vor. Diese Säure ist zum Unterschiede von der Monocarbonsäure selbst in heißem Wasser schwer löslich, wodurch eine Trennung beider Säuren leicht möglich ist.

Die Untersuchung dieser Säure ergab eine vollkommene Übereinstimmung mit der von Schmitt und Haehle¹ mit Kohlensäure unter hohem Druck aus dem Brenzkatechinatrium durch Erhitzen auf 210° dargestellten Dicarbonsäure. Sie schmilzt bei 290°, enthält 1 Molekül Kristallwasser, gibt eine tief indigoblau Eisenreaktion und zeigt bei der Elementaranalyse folgende Zusammensetzung:

0.460 g lufttrockene Dicarbonsäure verlor bei 110° 0.0386 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_8H_6O_6 + H_2O$	Gefunden
H ₂ O	8.33	8.38

0.2381 g bei 110° getrocknete Dicarbonsäure gaben 0.4209 g CO₂ und 0.0651 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_6H_8O_6$	Gefunden
C	48.4	48.2
H	3.06	3.04

Durch die Untersuchung ist sichergestellt, daß das Brenzkatechin mit Kaliumbicarbonat unter den angegebenen Verhältnissen nur die Brenzkatechinorthocarbonsäure (2, 3-Phendioldimethylsäure) liefert und daß daraus endlich durch weitere Behandlung mit Kaliumbicarbonat eine Dicarbonsäure entsteht, der die von Schmitt und Haehle angegebene Konstitution, wonach dieselbe eine 1, 2-Phendioldimethylsäure ist, zukommen dürfte. Es steht dies im Widerspruche mit dem Befunde von A. Miller,² der durch die Einwirkung von Ammoniumcarbonat

¹ Journal für prakt. Chemie, Nr. 44, p. 2 (1891).

² L. c.

auf Brenzkatechin vorwiegend Protokatechusäure erhalten hat; jedoch könnte dieser Widerspruch dadurch erklärt werden, daß die Protokatechusäure bei niederer Temperatur, dagegen die Brenzkatechinorthocarbonsäure bei höherer Temperatur entsteht. Als Stütze für diese Annahme kann ein Versuch erwähnt werden, bei dem ich durch die Einwirkung von Natriumbicarbonat und Glyzerin auf Brenzkatechin im Kohlensäurestrom durch zwölfstündiges Erhitzen bei einer Temperatur, die 139° sicher nicht übersteigt, ein Säuregemisch erhielt, das mit Eisenchlorid eine grünblaue Reaktion gab. Durch Überführung dieser Säure in das Barytsalz, Entfernung des etwa vorhandenen Brenzkatechins durch wiederholtes Schütteln mit Äther und Fällung der neuerdings mit möglichst wenig Äther aufgenommenen Säure durch Chloroform erhielt ich einen Niederschlag, der die grüne Eisenreaktion der Protokatechusäure gab. Jedoch konnte bei der oben angegebenen Behandlung mit Kaliumbicarbonat Protokatechusäure nicht gefunden werden, sondern es entsteht dabei immer Brenzkatechinorthocarbonsäure allein und so dürfte sich zur Darstellung der Brenzkatechinorthocarbonsäure dieses Verfahren am besten eignen.
