

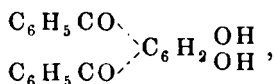
177. O. Doebner und W. Wolff: Synthese von Oxyketonen durch Einführung von Säureradicalen in Phenole.

[Fortsetzung.]

(Eingegangen am 9. April; aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXCII.)

III. Dibenzohydrochinon.

Im Anschluss an die früheren von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit W. Stackmann ausgeführten und in diesen Berichten <sup>1)</sup> mitgetheilten Versuche, welche die Bildung von Oxyketonen aus Phenol und Resorcin durch Einwirkung von Benzoylchlorid bei Gegenwart von Chlorzink zum Gegenstand hatten, wurde die analoge Reaction auf das Hydrochinon in Anwendung gebracht. Auch hier gelang es, die Benzoylgruppe in den Benzolkern einzuführen und ein Dibenzohydrochinon,



von charakteristischen Eigenschaften zu gewinnen, während ein Monobenzohydrochinon nicht beobachtet wurde.

Das den Ausgangspunkt der Versuche bildende Hydrochinon, welches zum Theil nach der Nietzki'schen Methode <sup>2)</sup> aus Anilin dargestellt war, wurde zunächst in den Dibenzoyläther,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_7\text{H}_5\text{O})_2$ , durch Erhitzen mit zwei Mol. Benzoylchlorid übergeführt. Letzterer krystallisirt aus seiner Lösung in siedendem Benzol beim Erkalten in farblosen, seidglänzenden Nadeln, und schmilzt bei 199°. In Wasser und Alkalien ist der Aether unlöslich, in Alkohol, selbst in siedendem, schwer löslich.

Versetzt man den Dibenzoyläther des Hydrochinons mit weiteren zwei Mol. Benzoylchlorid, so findet auch beim Erhitzen keine Einwirkung statt; sofort tritt indess Salzsäureentwicklung ein, wenn man Chlorzink oder Chloraluminium zugiebt. Mit besserem Erfolg wurde das Chloraluminium statt des Chlorzinks in Anwendung gebracht, welches letztere zur Bildung einer grösseren Menge harzartiger Nebenproducte Veranlassung giebt.

Es erwies sich am geeignetsten, die Reaction so zu leiten, dass das Gemisch von 1 Mol. des Hydrochinondibenzoyläthers mit 2 Mol. Benzoylchlorid in einem mit Kühlrohr versehenen Kolben in einem Paraffinbad auf 190 bis 200° erhitzt und das Chloraluminium allmählig in kleinen Portionen zugesetzt wurde. Nach etwa 48stündiger Dauer der Operation erfolgte bei erneutem Zusatz von Chloraluminium keine Salzsäureentwicklung mehr, die Reaction war demnach als beendet anzusehen.

<sup>1)</sup> O. Doebner und W. Stackmann, diese Berichte IX, 1918; X, 1968; XI, 2268.

<sup>2)</sup> Nietzki, diese Berichte X, 2005; XI, 1103.

Das Produkt wurde, da directes Krystallisiren nicht zum Ziele führte, durch Erhitzen mit alkoholischem Kali verseift, wobei eine tief rothe Färbung der Masse eintritt. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde der Rückstand in Wasser gelöst und die filtrirte alkalische Lösung mit Kohlensäure übersättigt. Es entsteht bald ein brauner Niederschlag, der das neue Oxyketon, gemengt mit einer harzartigen Materie und Thonerdehydrat, enthält. Der Niederschlag wird abfiltrirt, von der Thonerde durch verdünnte Salzsäure getrennt und mehrmals aus Toluol oder Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so den Körper in gelben, goldglänzenden Nadeln von charakteristischer Form.

Die Zusammensetzung der Substanz als die eines Dibenzohydrochinons,  $(C_6H_5CO)_2C_6H_2(OH)_2$ , wurde durch die Analyse ausser Zweifel gestellt.

	Berechnet		Gefunden	
$C_{20}$	240	75.47	75.51	74.88
$H_{14}$	14	4.40	4.54	4.69
$O_4$	64	20.13	—	—
	318	100.00		

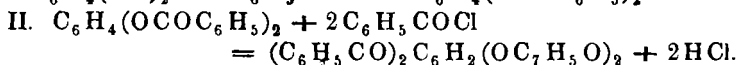
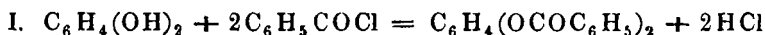
Das Dibenzohydrochinon schmilzt bei  $207^{\circ}$ , ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heissem Alkohol und krystallisirt daraus in gelben Nadeln. Besser ausgebildete Krystalle erhält man aus der Lösung in Toluol. In Alkalien löst sich der Körper mit blutrother Farbe, die indess von der thierischen Faser nicht fixirt wird. Säuren fällen ihn aus der alkalischen Lösung unverändert aus. Eisenchlorid oxydirt seine alkoholische Lösung rasch unter schwarzgrüner Färbung. Auch Silbernitrat wirkt lebhaft oxydirend auf den Körper ein und wird beim Erhitzen bei Gegenwart von Ammoniak in Form eines glänzenden Silberspiegels reducirt.

Der Charakter des Dibenzohydrochinons als zweiatomiges Phenol wird durch die Bildung des Dibenzoyläthers  $(C_6H_5CO)_2C_6H_2(OC_7H_5O)_2$  bestätigt, welcher durch Erhitzen mit zwei Mol. Benzoylchlorid entsteht und aus Alkohol in farblosen Blättchen krystallisirt. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $146^{\circ}$ .

Die Analyse bestätigte die Formel  $C_{34}H_{22}O_6$ .

	Berechnet		Gefunden
$C_{34}$	408	77.57	77.77
$H_{22}$	22	4.18	4.43
$O_6$	96	18.25	—
	526	100.00	

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass dieser Aether das directe Produkt der Einwirkung des Benzoylchlorids auf Hydrochinon unter dem Einfluss des Chlormetalls ist, welches durch Verseifen das Dibenzohydrochinon lieferte, entstanden nach den Gleichungen:



Die Reaction geht beim Hydrochinon übrigens weniger glatt von Statten, als beim Phenol und Resorcin.

Das Dibenzohydrochinon ist isomer dem Dibenzoresorcin; eine dem Benzoresorcin<sup>1)</sup> isomere Verbindung wurde beim Hydrochinon nicht beobachtet. Es scheint demnach, dass die Neigung der isomeren zweiatomigen Phenole, eine oder zwei Benzoylgruppen in sich aufzunehmen, ausser durch Temperaturverhältnisse auch beeinflusst wird durch die relative Stellung der Hydroxylgruppen. Es drängen sich hier theoretische Betrachtungen auf; indessen erscheint es angemessen, letztere zu verschieben, bis sich aus der weiteren Untersuchung anderer Phenole ein umfangreicheres thatsächliches Material ergeben hat, auf Grund dessen sich ein grösserer Gesichtskreis für allgemeine Schlussfolgerungen eröffnet.

## Correspondenzen.

### 178. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In den Annalen der Chemie, Bd. 195, befinden sich in ausführlicher Beschreibung die Untersuchungen von Hübner über „Nitrosalicylsäuren und die Isomeren der Benzolabkömmlinge“, ferner von Fittig und seinen Schülern die „Untersuchungen über ungesättigte Säuren“, welche in kurzen Notizen von beiden Forschern in den Jahren 1877—78. der Gesellschaft mitgeteilt worden sind. In gleicher Weise ist die folgende Untersuchungsreihe von Städel und von Denzel über „Halogensubstitutionsprodukte des Aethans“ den Mitgliedern der Gesellschaft bekannt, wie auch die Abhandlung des Hrn. L. Jawein „über die aus den tertiären Hexylalkoholen entstehenden Hexylene und über deren Polymerisation“.

Die HH. W. Städel und E. Halm beschreiben einen „Apparat zur Regulirung und Variirung des Drucks bei Destillationen, Siedepunktsbestimmungen u. s. w.“, welcher die Ausführung von Destillationen sowohl bei erhöhtem als auch vermindertem Druck gestattet.

Hr. G. F. Becker giebt eine Anleitung zur Reduction der Wägen auf den luftleeren Raum bei chemischen Analysen.

<sup>1)</sup> O. Doebner und W. Stackmann, diese Berichte XI, 2271.