

Durch gelindes Erhitzen mit verdünnter Alkalilauge werden beide Acetylgruppen leicht und gleichmässig abgespalten, ohne dass die Bildung eines Monacetylderivats constatirt werden konnte.

Bei Zugrundelegung der Kehrman'schen Formel würde sich die eine Acetylgruppe am Stickstoff, die andere am Sauerstoff befinden und erfahrungsgemäss bedingt dieses stets einen erheblichen Unterschied in der Verseifbarkeit durch Alkalien. An Sauerstoff befindliche Acetylgruppen werden durch Alkalilauge äusserst leicht, am Stickstoff befindliche meistens nur schwierig verseift.

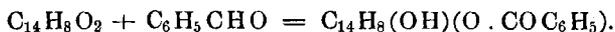
Basel. Universitäts-Laboratorium.

222. Heinrich Klinger und Otto Standke: Ueber die Einwirkung des Sonnenlichts auf organische Verbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 27. April.)

Das Phenanthrenchinon vereinigt sich, wie vor einiger Zeit gezeigt wurde ¹⁾, im directen Sonnenlichte mit Aldehyden zu Estern des Phenanthrenhydrochinons, so z. B. mit Benzaldehyd zu Phenanthrenhydrochinonmonobenzoat:



In Bezug auf das Benzochinon wurde damals mitgetheilt, dass es sich ähnlich zu verhalten scheine, nur dass an Stelle der Ester des Hydrochinons deren Verbindungen mit Chinon, also Ester des Chinhydrons entstehen. Mehr aus Pflichtgefühl als aus Neigung gingen wir an das nähere Studium dieser Substanzen; denn wenn auch die Reaction als durch das Sonnenlicht hervorgerufen allgemeineres Interesse besass und Monoester des Hydrochinons nicht bekannt waren, so erwarteten wir doch nur, das vollkommene Seitenstück zu dem beim Phenanthrenchinon Beobachteten zu finden. Um so mehr waren wir überrascht, als uns ein neues Beispiel dafür entgegentrat, wie durch das Sonnenlicht spielend Verbindungen erzeugt werden, die wir auf chemischem Wege nur durch gewaltsame oder raffinierte Methoden darzustellen vermöchten.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **249** (1888), 137.

Insolation von Benzochinon und Benzaldehyd.

In zugeschmolzenen Röhren wurden je 5 g fein zerriebenes Benzochinon mit 10 ccm Benzaldehyd dem directen Sonnenlichte ausgesetzt. Nach kurzer Zeit war das Eintreten der Reaction wahrnehmbar. Die gelbe Lösung von Chinon im Benzaldehyd färbte sich dunkler; grünschwartz Krystalle setzten sich ab und vermehrten sich in dem Maasse, als das ungelöst gebliebene Chinon verschwand.

Schliesslich sind Chinonkrystalle nicht mehr wahrzunehmen; die dunkelbraun gewordene Flüssigkeit ist völlig mit grünschimmernden Kryställchen erfüllt.

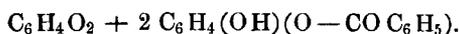
Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich kein Druck. Die Krystalle wurden abgesaugt und mit Aether gewaschen. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhielten wir die prachtvollen grünen Nadeln des Chinhydrons. Sie schmolzen bei 171°. Denselben Schmelzpunkt besitzt, wie wir feststellten, auch das auf übliche Weise dargestellte Chinhydron.

Die Analyse gab folgende Zahlen.

0.1613 g Substanz lieferten 0.3896 g Kohlensäure = 0.1063 g Kohlenstoff = 65.87 pCt. und 0.0690 g Wasser = 0.0077 g Wasserstoff = 4.76 pCt.

	Berechnet		Gefunden
	für $C_6H_4O_2 + C_6H_4(OH)_2$		
C ₁₂	143.64	66.04	65.87 pCt.
H ₁₀	10.00	4.59	4.76 »
O ₄	63.84	29.37	
	<hr/>	<hr/>	
	217.58	100.00	

Das Filtrat vom Chinhydron mitsammt den ersten ätherischen Filtraten liessen wir in flachen Schaaln an der Sonne verdunsten. Die schwarze, von Krystallen durchsetzte, schmierige, noch stark nach Benzaldehyd riechende Masse, welche zurückblieb, wurde auf unglasirtem Porzellan abgesaugt und dann in heissem verdünnten Alkohol gelöst. Beim Erkalten der grau-braunen Lösung schieden sich tief schwarze, flache Krystallnadeln, oft von beträchtlicher Länge, ab. Getrocknet besaßen sie einen blavioletten Glanz; im durchfallenden Lichte erschienen sie braun gefärbt. Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bewahrten sie ihre Eigenschaften. Ihrer Zusammensetzung nach bestanden sie aus Chinhydrondibenzoat und zwar, ähnlich wie der Chinhydrondimethyläther¹⁾, aus zwei Molekülen Hydrochinonmonobenzoat und einem Molekül Chinon:



¹⁾ Hesse, Ann. Chem. Pharm. 200 (1879), 254.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

- I. 0.1551 g Substanz lieferten 0.4062 g Kohlensäure = 0.1108 g Kohlenstoff = 71.42 pCt. und 0.0628 g Wasser = 0.0069 g Wasserstoff = 4.51 pCt.
 II. 0.1848 g Substanz lieferten 0.4825 g Kohlensäure = 71.20 pCt. und 0.0759 g Wasser = 4.57 pCt.
 III. 0.2015 g Substanz lieferten 0.5273 g Kohlensäure = 71.37 pCt. und 0.0815 g Wasser = 4.49 pCt.

für $C_6H_4O_2 + 2 C_6H_4(OH)(OCOC_6H_5)$	Berechnet		Gefunden		
	I.	II.	I.	II.	III.
C_{32}	383.04	71.63	71.42	71.20	71.37 pCt.
H_{24}	24.00	4.49	4.51	4.57	4.49 »
O_8	127.68	23.88			
	534.72	100.00			

Die Verbindung schmilzt bei 116—117° zu einer braungelben Flüssigkeit. In siedendem Wasser schmilzt sie zu braunen Tropfen, die allmählich heller werden; gleichzeitig entweicht mit den Wasserdämpfen Chinon. In Alkohol, Aether, Benzol löst sie sich leicht mit gelber Farbe; aus den zuletzt genannten Lösungsmitteln scheiden sich ihre Componenten getrennt von einander aus.

Zur Gewinnung des Hydrochinonmonobenzoats wurde nun die schwarze Verbindung mit wässriger schwefliger Säure erwärmt. Sie spaltete sich dabei allem Anschein nach in der erwarteten Weise. Der Hydrochinonester blieb grösstentheils in Form gelber Oeltropfen ungelöst, oder krystallisirte beim Erkalten aus; das Chinon ging als Hydrochinon in Lösung.

Sehr gut gelang auch die Reduction mit einer verdünnt alkoholischen Lösung der schwarzen Substanz.

Das Hydrochinon wurde der erkalteten, eventuell stark mit Wasser verdünnten und filtrirten Flüssigkeit durch Aether entzogen. Es schmolz bei 169—170°. Um sicher zu gehen, führten wir es mittelst Benzoylchlorid in das Hydrochinondibenzoat über, dessen Eigenschaften wir Doebner's Angaben entsprechend fanden¹⁾. Schmelzpunkt 200°.

Das andere Reductionsproduct, die gelbe Verbindung, löste sich in Aether, Benzol und Alkohol sehr leicht. Aus verdünntem Alkohol krystallisirte sie in langen gelben Nadeln, die bei 125° schmolzen.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

- I. 0.1942 g Substanz lieferten 0.5178 g Kohlensäure = 0.1412 g Kohlenstoff = 72.72 pCt. und 0.0867 g Wasser = 0.0096 g Wasserstoff = 4.97 pCt.
 II. 0.1555 g Substanz lieferten 0.4150 g Kohlensäure = 0.1132 g Kohlenstoff = 72.78 pCt. und 0.0683 g Wasser = 0.0076 g Wasserstoff = 4.89 pCt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 210 (1881), 263.

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_6H_4(OH)(OCOC_6H_5)$		I.	II.
C_{13}	155.61	72.88	72.72	72.78 pCt.
H_{10}	10.00	4.68	4.97	4.89 »
O_3	47.88	22.44		
	213.49	100.00		

Durch Vereinigung dieses Körpers mit Chinon konnten wir das ursprüngliche, chinhydrontartige Insulationsproduct wieder erhalten. Als wir seine Lösung in verdünntem Alkohol mit einer solchen von Chinon versetzten, krystallisirten nach einiger Zeit die glänzend schwarzen, bei 116—117° schmelzenden Nadeln aus. Besonders charakteristisch gestaltet sich der Versuch, wenn man folgendermaassen verfährt. Man benetzt Fließpapier mit einer ätherischen Lösung des vermeintlichen Benzoats, dann mit einer ätherischen Chinonlösung. Sobald der Aether verdunstet, färbt sich das bis dahin nur schwach gelbliche Papier violett-schwarz.

Wenn nun durch das bis jetzt Mitgetheilte sich unsere Voraussetzung zu bestätigen schien, so besass doch das vermeintliche Hydrochinonmonobenzoat einige Eigenschaften, die man an ihm nicht erwarten konnte. Schon die intensiv gelbe Farbe, die sich auch bei wiederholtem Umkrystallisiren nicht verlor, musste auffallen; noch mehr der Umstand, dass es sich in Alkalien mit gelbrother Farbe löste und nach dem Kochen der Lösung unverändert wieder abgeschieden wurde.

Die weitere Untersuchung ergab denn auch, dass nicht Hydrochinonmonobenzoat, sondern das isomere Benzohydrochinon, $C_6H_5COC_6H_3(OH)_2$, also ein Dioxybenzophenon vorlag. Als die gelbe Verbindung mit Benzoylchlorid behandelt wurde, entstand nicht das oben erwähnte, bei 200° schmelzende Hydrochinondibenzoat, sondern Benzohydrochinondibenzoat, $C_6H_5COC_6H_3(OCOC_6H_5)_2$, welches aus Alkohol in glänzend weissen, bei 118° schmelzenden Nadeln krystallisirt. In kaltem Alkohol löst es sich schwer, in Aether und Benzol ziemlich leicht.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

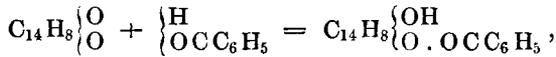
- I. 0.1882 g Substanz lieferten 0.5283 g Kohlensäure = 0.1441 g Kohlenstoff = 76.56 pCt. und 0.0748 g Wasser = 0.0083 g Wasserstoff = 4.42 pCt.
- II. 0.2267 g Substanz lieferten 0.6368 g Kohlensäure = 0.1737 g Kohlenstoff = 76.61 pCt. und 0.0906 g Wasser = 0.0101 g Wasserstoff = 4.45 pCt.

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_6H_5COC_6H_3(OCOC_6H_5)_2$		I.	II.
C_{27}	323.19	76.77	76.56	76.61 pCt.
H_{18}	18.00	4.27	4.42	4.45 »
O_5	79.80	18.96		
	420.99	100.00		

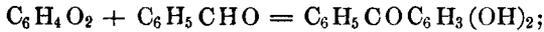
Durch Verseifen dieses Esters mit weingeistigem Kali erhielten wir neben Benzoësäure das Benzohydrochinon zurück, und aus diesem mit Chinon die schwarze chinhydronartige Verbindung, deren Zusammensetzung demnach durch die Formel $C_6H_4O_2 + 2 C_6H_5COC_6H_3(OH)_2$ ausgedrückt werden muss.

Wir wollen noch bemerken, dass auch das von Doebner aus Hydrochinon und Benzoylchlorid mittelst Aluminiumchlorid dargestellte Dibenzohydrochinon eine gelbe Farbe besitzt und sich in Alkalien mit blutrother Farbe löst.

Das Benzochinon verhält sich demnach bei der Insolation Aldehyden gegenüber vollkommen anders, wie das Phenanthrenchinon; während letzteres durch den Aldehyd nur reducirt und esterificirt wird:



findet bei ihm Reduction und Condensation statt



das dem Aldehyd zu Grunde liegende Säureradical tritt in den Benzolkern ein.

In ähnlicher Weise verläuft auch die

Insolation von Benzochinon und Isovaleraldehyd.

Neben den winzigen Kryställchen des Chinhydrons bemerkt man in der Röhre grössere, im durchfallenden Lichte rubinrothe Nadeln. Die Verarbeitung des Röhreninhalts geschieht in der oben erwähnten Weise, nur sind hier schmierige Producte in grösserer Menge vorhanden. Der chinhydronartige Körper, Isovalerochinhydron, $C_6H_4O_2 + C_4H_9COC_6H_3(OH)_2$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prachtvollen rothen Tafeln mit metallisch-grünem Reflex. Er verändert sich an der Luft sehr schnell; die Krystalle verlieren ihren Glanz und färben sich schliesslich gelb.

Ein frisch dargestelltes Präparat gab folgende Zahlen:

0.1925 g lieferten 0.4730 g Kohlensäure = 0.1290 g Kohlenstoff = 67.01 pCt. und 0.1059 g Wasser = 0.0118 g Wasserstoff = 6.12 pCt.

	Berechnet für	Gefunden	Berechnet für
	$C_6H_4O_2 + C_4H_9COC_6H_3(OH)_2$		$C_6H_4O_2 + 2C_4H_9COC_6H_3(OH)_2$
C ₁₇	203.49 67.53	67.01	C ₂₈ 335.16 67.73 pCt.
H ₁₈	18.00 5.97	6.12	H ₃₂ 32.00 6.47 »
O ₅	79.80 26.50	—	O ₈ 127.68 25.80 »
	<hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/> 301.29 100.00		<hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/> 494.84 100.00

Valerochinhydron schmilzt bei 103°. In Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig löst es sich leicht mit gelber Farbe. Gegen Wasser verhält es sich ähnlich wie das Benzochinhydron. Durch schweflige Säure

erhielten wir aus ihm neben Hydrochinon Isovalerohydrochinon, $C_4H_9CO C_6H_3(OH)_2$, welches seinem Aussehen und Verhalten nach dem Benzohydrochinon sehr gleicht.

Aus verdünntem Alkohol krystallisirt Valerohydrochinon in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 115° .

Aus Benzol krystallisirt es in grossen, gut ausgebildeten Prismen, die indessen an der Luft sehr schnell matt werden, also wahrscheinlich Krystallbenzol enthalten.

0.1645 g Substanz lieferten 0.4100 g Kohlensäure = 0.1118 g Kohlenstoff = 67.97 pCt. und 0.1085 g Wasser = 0.0121 g Wasserstoff = 7.34 pCt.

	Ber. für $C_4H_9CO C_6H_3(OH)_2$		Gefunden
C_{11}	131.67	68.03	67.97 pCt.
H_{14}	14.00	7.23	7.34 »
O_3	47.88	24.74	
	<u>193.55</u>	<u>100.00</u>	

In Alkalien löst sich Valerohydrochinon mit gelbrother Farbe. Mit Chinon vereinigt es sich zu Valerochinhydron; lässt man die gelbe ätherische Lösung von Chinon und Hydrochinon auf Papier verdunsten, so hinterbleibt ein intensiv rother Flecken.

Durch Benzoylchlorid erhielten wir aus dem Valerohydrochinon das Valerohydrochinondibenzoat $C_4H_9CO C_6H_3(OCO C_6H_5)_2$, welches aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 105° krystallisirt. Durch Verseifen desselben bildet sich das Valerohydrochinon zurück.

- I. 0.1910 g Substanz lieferten 0.5230 g Kohlensäure = 0.1426 g Kohlenstoff = 74.63 pCt. und 0.0968 g Wasser = 0.0108 g Wasserstoff = 5.64 pCt.
- II. 0.1682 g Substanz lieferten 0.4591 g Kohlensäure = 0.1253 g Kohlenstoff = 74.44 pCt. und 0.0855 g Wasser = 0.0095 g Wasserstoff = 5.66 pCt.

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_4H_9CO C_6H_3(OCO C_6H_5)_2$		I.	II.
C_{25}	299.25	74.62	74.68	74.44 pCt.
H_{22}	22	5.48	5.64	5.66 »
O_5	79.80	19.90		
	<u>401.05</u>	<u>100.00</u>		

Im Dunkeln wirkt sowohl Benzaldehyd wie Valeraldehyd kaum auf Benzochinon ein. Nach monatelangem Aufbewahren der Mischungen hatten sich nur Spuren von Chinhydron abgeschieden, bei weitem nicht soviel wie nach einstündiger Belichtung. Wir haben es also mit Condensationen zu thun, die durch das Sonnenlicht hervorgerufen werden. Die Erfahrungen, die wir mitgetheilt haben, sind wohl die

ersten, die auf diesem Gebiete gemacht wurden. Wir lernen die organischen Verbindungen von einer ganz neuen Seite kennen. Substanzen, die für gewöhnlich völlig indifferent gegen einander sind, wirken, wie Chlor und Wasserstoff, im Sonnenlichte auf das Lebhafteste auf einander ein. Dass sich die Aldehyde mit dem Benzochinon zu Dioxyketonen verbinden, bei mittlerer Temperatur, ohne Vermittlung stark wirkender Agentien, konnte man ebenso wenig voraussehen wie die lebhafteste Einwirkung von Phenanthrenchinon auf gewisse aromatische Kohlenwasserstoffe im Sonnenlicht, über die demnächst berichtet werden soll. Für die Beurtheilung der chemischen Vorgänge in den Pflanzen ergeben sich hieraus ganz neue Gesichtspunkte.

Bonn. Chemisches Institut.

223. Karl Heumann: Nichtbildung eines Indigokörpers aus *p*-Tolyglycin durch Alkalischmelze.

(Eingegangen am 29. April.)

Die Angabe des Hrn. H. Eckenroth im 5. Heft dieser Berichte (S. 693), dass *p*-Tolyglycin beim Schmelzen mit Kali und Auflösen der Schmelze bei Luftzutritt einen »Methylindigo« liefere, bedarf einer Berichtigung.

p-Tolyglycocol, welches aus reinem (von *o*-Toluidin, Anilin etc. freiem) *p*-Toluidin dargestellt wurde, liefert in der angegebenen Weise behandelt, d. h. analog wie ich es für die Indigogewinnung aus Phenylglycocol vorgeschrieben habe¹⁾, keinen Indigokörper und bildet also im Gegensatz zu vielen anderen von mir geprüften aromatischen Glycinen eine auffallende Ausnahme.

Zürich, im April 1891.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 977 und Citate daselbst.