

256. S. Blumenfeld und P. Friedlaender:
 Ueber eine allgemeine Reaction aromatischer Chinone.

(Vorläufige Mittheilung)

(Eingegangen am 4. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Piloty.)

Aromatische Chinone reagiren mit Phenolen bekanntlich unter Bildung von sogenannten Phenochinonen oder Chinhydrone, die durch directe Addition der betreffenden Verbindungen entstehen und intensiv gefärbt sind. Sie zerfallen sehr leicht in die Componenten. So entsteht aus Chinon und Hydrochinon das sogenannte Chinhydrone, aus Chinon und Phenol das Phenochinon durch einfaches Zusammen-giessen der Lösungen der betreffenden Körper.

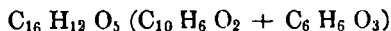
Wir fanden, dass unter abgeänderten Verhältnissen Phenole auf Chinone in wesentlich anderer Weise einwirken. Erwärmt man eine Mischung gleicher Moleküle eines Chinons und eines Phenols mit oder ohne Lösungsmittels unter Zusatz von wenig concentrirter Schwefel-säure, so bilden sich in den meisten Fällen quantitativ ungefärbte Condensationsproducte. Die Analyse derselben ergab, dass sich hierbei gleiche Moleküle ohne Wasseraustritt mit einander vereinigen.

Die Reaction ist nicht nur auf das gewöhnliche Chinon anwend-bar sondern auch auf α - und β -Naphtochinon.

Als Beispiel einer derartigen Condensation geben wir die Reaction zwischen α -Naphtochinon und Pyrogallol an. Man löst 1 Molekül α -Naphtochinon in einer geringen Menge Eisessig, giebt etwas mehr, als 1 Molekül Pyrogallol hinzu und versetzt hierauf mit einigen Cubikcentimetern verdünnter Schwefelsäure. Es tritt sofort eine Farbenverschiebung ein, wobei auch eine Ausscheidung stattfindet. Hierauf wird erwärmt, wodurch wieder klare Lösung eintritt und die Färbung vollkommen verschwindet. Bei der Verdünnung mit Wasser fällt das Condensationsproduct krystallinisch aus. Dasselbe zeigt unter Zersetzung den Schmp. 240—246° (uncorr.), ist leicht löslich in Alko-hol, Aether, Eisessig, Essigester, unlöslich in Wasser, Ligroin, Chloroform.

Die Ausbeute nähert sich der theoretischen.

Eine Analyse ergab Zahlen, die auf die Formel



stimmten.

Analyse: Ber. für $C_{16} H_{12} O_5$.

Procente: C 67.60, H 4.23.

Gef. » » 68.26, » 4.32.

In analoger Weise verlaufen die Condensationen von gewöhnlichem Chinon, β -Naphtochinon einerseits, Resorcin, α -Naphtol andererseits.

Erinnert man sich, mit welcher Leichtigkeit primäre aromatische Amine dem Benzolkern des Chinons einverleibt werden unter Bildung von Chinonaminen, so liegt es nahe, hier einen ähnlichen Verlauf der Reaction anzunehmen und die entstehenden Körper als Oxyphenyläther aufzufassen.

Andererseits ist es bei der bekannten Neigung des Naphtols und einiger Phenolderivate, in Dinaphtyl- und Diphenyl-Derivate überzugehen, nicht ausgeschlossen, dass sich hierbei Hydroxylderivate des Diphenyls, Dinaphtyls oder Phenylnaphtyls bilden.

Eine Entscheidung über diese beiden Eventualitäten hoffen wir in Bälde geben zu können.

Wien. k. k. Technologisches Gewerbemuseum.

257. B. Löwy: Ueber Gallacetophenon.

(Eingegangen am 4. Juni.)

[Mitgetheilt in der Sitzung von Herrn O. Piloty.]

In einer früheren Mittheilung habe ich zusammen mit P. Friedländer¹⁾ die Condensationsproducte beschrieben, die durch Einwirkung von Benzaldehyden auf Chlorgallacetophenon entstehen.

Letztere Verbindung war nach den Angaben von Nencki aus Pyrogallol und Chloressigsäure dargestellt, wobei die Ausbeute sehr viel zu wünschen übrig lässt.

Ich habe seitdem gefunden, dass man ein in der Seitenkette bromirtes Gallacetophenon mit sehr guter Ausbeute auf folgendem Wege erhalten kann.

Triacetylgallacetophenon.

Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Gallacetophenon führt, wie schon Nencki hervorhebt, nur zu einer Diacetylverbindung. Das bisher unbekannte Triacetylderivat erhält man dagegen, wie ich fand, leicht, bei kurzem Kochen ($\frac{1}{2}$ Min.) von 1 Theil Gallacetophenon mit der 3-fachen Menge Acetanhydrid und 1 Theil wasserfreiem essigsaurem Natron.

Längeres Kochen führt zur Bildung complicirter Condensationsproducte.

Beim Eingiessen in Wasser erstarrt das Oel schnell und wird zur völligen Reinigung aus Aether-Alkohol umkrystallisirt, woraus man das Triacetylgallacetophenon in sehr schön ausgebildeten, farblosen, dicken Krystallen erhält.

¹⁾ Diese Berichte 29, 2431.