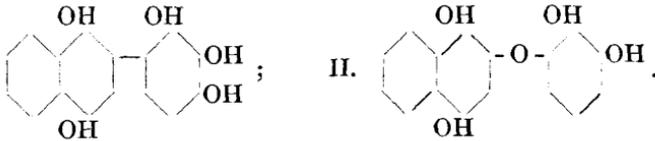


Mittheilungen.

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

(Eingegangen am 13. August.)

Vor Kurzem haben wir auf eine Reaction hingewiesen, nach welcher sich durch Vereinigung von Chinonen und Phenolen ohne Wasseraustritt farblose hydroxylreiche Verbindungen bilden. Die Aufklärung derselben bot ziemlich erhebliche Schwierigkeiten, sowohl in Folge der grossen Veränderlichkeiten der Substanzen als auch wegen der Schwierigkeit, sie auf die ihnen zu Grunde liegenden Muttersubstanzen zurückzuführen. In der vorläufigen Mittheilung¹⁾ wiesen wir auf zwei Möglichkeiten hin, nach welchen sich Chinone und Phenole vereinigen können. Entweder konnte sich aus dem α -Naphtochinon und Pyrogallol beispielsweise ein Pentaoxyphenylnaphtalin bilden oder das Reactionsproduct konnte als Tetraoxynaphtylphenyläther aufgefasst werden nach folgenden Schemata:



Betrachtet man die Substanz als nach Formel I zusammengesetzt, so hat der Vorgang ihrer Bildung ganz offenbar eine gewisse Aehnlichkeit mit der Bildung des Dinaphtylchinhydrons, das bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf β -Naphtochinon entsteht und bisher als ein Dinaphtylderivat aufgefasst wird. Auch das α -Naphtochinon und das Benzochinon geben bei der Behandlung mit mässig verdünnter Schwefelsäure ähnliche, wenn auch nicht so genau untersuchte Condensationsproducte²⁾.

Nach der Formel II verläuft die Reaction dagegen analog der Bildung von Hydrochinonaniliden, nur dass an Stelle des Restes, $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ hier OC_6H_5 dem Chinonmolekül einverleibt wird.

Wir versuchten eine Entscheidung zwischen beiden Formeln herbeizuführen und bedienten uns der Zinkstaubdestillation. Bei derselben durfte man unter Zugrundelegung der Formel I die Entstehung von Phenylnaphtalin erwarten und zwar war es wahrscheinlich, dass das Condensationsproduct von β -Naphtochinon und Pyrogallol α -Phenyl-

¹⁾ Diese Berichte 30, 1464.

²⁾ Ann. d. Chem. 194, 205.

naphtalin, die Verbindung aus α -Naphtochinon und Pyrogallol dagegen β -Phenylnaphtalin bilden würde. Andererseits hätte ein nach Formel II zusammengesetzter Körper bei der Zinkstaubdestillation Phenylnaphtyläther geben sollen, da derartige Verbindungen gegen Zinkstaub beständig sind. Leider erwiesen sich die Ausbeuten der Destillationen jedoch als zu klein, um aus den gewonnenen Producten einen sicheren Rückschluss ziehen zu können. Der grösste Theil der Verbindungen wurde anderweitig zersetzt.

Nachdem diese Methode nicht das erwartete Resultat ergab, so versuchten wir durch Bestimmung der Anzahl der Hydroxylgruppen, da sich Formel I von Formel II durch den Mehrgehalt von einem Hydroxyl unterscheidet, die Constitution der Condensationsproducte nachzuweisen. Die Acetyl- wie auch die Benzoyl-Derivate dieser Verbindungen sind in reinem Zustande leicht darstellbar. Aus der Elementaranalyse derselben lässt sich jedoch auch kein sicherer Schluss ziehen, da der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt eines Tetra- resp. eines Penta-Acetyl- oder -Benzoyl-Derivats fast übereinstimmen.

Aus diesem Grunde musste die Anzahl der Acetylgruppen durch eine directe Bestimmung derselben nachgewiesen werden. Die gewöhnliche Methode der Acetylbestimmungen durch Verseifen mit Barytwasser und Ueberdestilliren der durch Phosphorsäure freigmachten Essigsäure gab jedoch für jede Formel viel zu hohe Zahlen, offenbar, weil die Condensationsproducte in alkalischer Lösung schon durch den Luftsauerstoff tiefgehende Zersetzungen erleiden.

Wir sind deshalb Hr. Prof. Weidel zu grossem Dank verpflichtet, dass derselbe in diesen Verbindungen nach einer neuen ausgearbeiteten Methode¹⁾ Acetylbestimmungen vornehmen liess, welche diese Frage endgültig entschieden.

Darnach enthält das Acetylderivat des Condensationsproductes aus α -Naphtochinon und Pyrogallol vier, das des Körpers α -Naphtochinon und α -Naphtol zwei Acetylgruppen, und wir sind deshalb geneigt, die Condensationsvorgänge sämmtlich nach Formel II zu interpretiren.

Die Anlagerungsstelle des Phenolrestes kann für α -Naphtochinon und Benzochinon nur die β - resp. Ortho-Stellung zu dem Chinonsauerstoff sein; für β -Naphtochinon ergeben sich jedoch zwei Möglichkeiten, die der α - oder β -Stellung, von welchen die erstere die wahrscheinlichere ist, nach Analogie der Anilincondensation.

Die einzelnen Verbindungen zeigen, je nach der Natur der Componenten, eine sehr verschiedene Löslichkeit in Wasser.

¹⁾ Diese Methode wird im October in den »Monatsheften für Chemie« publicirt.

Die Oxyderivate der Diphenyläther sind in Wasser sehr leicht löslich, die der Phenylnaphtyl- und Dinaphtyl-Aether fast unlöslich. Von Alkalien werden sie sämmtlich leicht und im ersten Moment farblos gelöst. Die Lösungen absorbiren aber ausserordentlich schnell aus der Luft Sauerstoff und färben sich zum Theil in sehr charakteristischer Weise. Es gilt dies namentlich von den Condensationsproducten aus α - und β -Naphtochinon mit Resorcin und Pyrogallol, welche in dieser Hinsicht, wie ja auch in ihrer empirischen Zusammensetzung [$C_{16}H_{12}O_4$, $C_{16}H_{12}O_5$] eine gewisse Analogie mit den natürlichen Farbstoffen Brasilin, $C_{16}H_{12}O_5$, und Hämatoxylin, $C_{16}H_{14}O_6$, nicht verkennen lassen.

α -Naphtochinon.

Condensation mit Pyrogallol: Dioxynaphtyl-dioxyphenyl-äther, $C_{10}H_5(OH)(OH) \cdot O \cdot C_6H_3(OH)(OH)$.

Molekulare Mengen von α -Naphtochinon und Pyrogallol werden in Eisessig gelöst und mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1:1) versetzt. Die Lösung färbt sich in der Kälte dunkelrothbraun, vermuthlich unter Bildung eines chinhydrontartigen Productes, das sich in genügender Concentration in dunklen krystallinischen Flocken abscheidet. Bei gelindem Erwärmen tritt fast vollständige Entfärbung ein, und das Condensationsproduct scheidet sich beim Erkalten zum grösseren Theil in schwach grau gefärbten Nadelchen ab. Weitere Mengen können durch vorsichtigen Zusatz von Wasser erhalten werden. Zur vollständigen Reinigung wird die Substanz aus wenig Eisessig umkrystallisirt. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 240—246°. Die Analyse wurde bereits mitgetheilt. Unlöslich in Wasser, Ligroin, Chloroform, leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigester, Eisessig. In nicht ganz reinem Zustande färbt sie sich leicht an der Luft schwarz. In ganz reinem Zustande löst sie sich in Natronlauge im ersten Moment farblos. Die Lösung färbt sich an der Luft sehr schnell gelblich grün; die Farbe geht bei längerem Stehen in ein schmutziges Braun über.

Tetracetylderivat. Durch kurzes Kochen mit etwas überschüssigem Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat wird der Aether vollständig acetylirt. Das auf Zusatz von Wasser sich als öliges Product ausscheidende Acetylderivat wird nach kurzem Stehen fest und kann zur Reinigung aus Eisessig umkrystallisirt werden. Farblose Nadelchen vom Schmp. 165—170°; sehr schwer löslich in Eisessig, Essigester, Alkohol; unlöslich in verdünnter Natronlauge, beim Kochen tritt unter Lösung Verseifung ein.

Analyse: Ber. für	$C_{16}H_7(O CO CH_3)_5$	Procente: $CO CH_3$	43.52.
»	»	»	»
»	$C_{10}H_5O(O CO CH_3)_4$	»	» 38.05.
	Gef.	»	» 36.46.

Die alkaliunlösliche Benzoylverbindung bildet weisse Nadeln vom Schmp. 203—205°; schwer löslich in Alkohol, Eisessig, leicht löslich in Essigester.

Bei der Destillation des Aethers mit Zinkstaub wurde eine kleine Menge eines festen, mit Wasserdampf flüchtigen Körpers gewonnen, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt des β -Phenylnaphtalins (98—100°) zeigte und auch bei der Oxydation eine Verbindung von den Eigenschaften des β -Phenylnaphtochinons ergab¹⁾.

Die Menge der Substanz war indessen selbst bei Verarbeitung von 20 g eine zur Analyse nicht ausreichende, und wir halten es nicht für berechtigt, aus der Bildung der Verbindung, selbst wenn β -Phenylnaphtalin vorliegt, einen Schluss auf die Constitution des Condensationsproductes zu ziehen, da es sich hier um eine pyrogene Reaction handeln kann.

Naphtalin trat bei der Destillation nicht auf.

Condensation mit α -Naphtol: Dioxydinaphtyläther,



Die Darstellung wird in eisessigsaurer Lösung in der oben beschriebenen Weise vorgenommen. Die zunächst dunkelrothe Lösung wird fast farblos und scheidet bei Wasserzugabe farblose Nadelchen ab, welche sich an der Luft leicht braun färben und den Schmelzpunkt 240—245° haben. In Alkohol, Eisessig schwer löslich, leicht in Aether, unlöslich in Wasser, Ligroin, Chloroform. In Natronlauge löst sich der Aether mit schwachgrüner Farbe.

Diacetylderivat. Zur Gewinnung desselben wurde der Aether längere Zeit mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat gekocht und das Reactionsproduct aus viel Eisessig umkrystallisirt. Im Capillarröhrchen erhitzt, wird es gegen 240° weich, schmilzt aber bei 300° noch nicht. Sehr schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester. Unlöslich in der Kälte in verdünnter Natronlauge. Beim Erhitzen tritt Verseifung ein.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_5(\text{O} \cdot \text{COCH}_3)_2$.

Procente: C 74.63, H 4.66, COCH_3 22.27.

» Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{10}(\text{O} \cdot \text{COCH}_3)_3$.

Procente: C 72.89, H 4.67, COCH_3 30.21.

Gef. » » 74.21, » 5.13, » 21.16.

¹⁾ Ann. d. Chem. 224, 24.

β -Naphtochinon.

Condensation mit Pyrogallol: Dioxynaphthyl-dioxyphenyl-
 äther, $C_{10}H_5(OH)(OH) \cdot O \cdot C_6H_3(OH)(OH)$.

Unter Beibehaltung derselben Bedingungen wie beim α -Naphtochinon erhält man auch das Condensationsproduct von β -Naphtochinon und Pyrogallol. Dasselbe zeigt nach dem Umkrystallisiren den Schmp. 242—245°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigester; unlöslich in Wasser, Ligroin, Chloroform. Die im ersten Momente farblose Lösung in conc. Natronlauge färbt sich an der Luft zunächst bläulich rosaroth, dann braun. Die Zinkstaubdestillation gab kein positives Resultat.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}O_5$.

Procente: C 67.60, H 4.23.

Gef. » » 67.95, » 4.37.

Acetylderivat. Dasselbe erhält man beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Aus Eisessig umkrystallisirt zeigt es den Schmp. 184—188°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig, Essigester.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_8O(OCOCH_3)_4$.

Procente: C 63.71, H 4.42.

» Ber. für $C_{16}H_7(OOCOCH_3)_5$.

Procente: C 63.16, H 4.45.

Gef. » » 63.90, » 4.94.

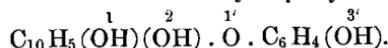
Condensation mit α -Naphtol: Dioxynaphthyläther,



Derselbe bildet sich sehr leicht aus den Componenten in eisessigsaurer Lösung bei Zugabe von etwas verdünnter Schwefelsäure. Umkrystallisirt zeigt er keinen scharfen Schmelzpunkt; gegen 140° tritt Schwärzung und bei 220° Zersetzung ein. Löslich in Alkohol, Aether, Eisessig; unlöslich in Ligroin, Chloroform. In conc. Natronlauge löst sich der Aether anfangs farblos, hierauf färbt sich die Lösung grün.

Acetylderivat. Kocht man den Aether längere Zeit mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat, so bildet sich das Acetylproduct, das, aus Eisessig umkrystallisirt, unter Zersetzung gegen 220° schmilzt. Löslich in Alkohol, Eisessig. Unlöslich in verdünnter Natronlauge.

Condensation mit Resorcin: Dioxynaphthyl-oxyphenyl-äther,



Die Condensation verläuft sehr glatt in eisessigsaurer Lösung, und scheidet sich der Aether bei Zugabe von Wasser quantitativ aus.

Umkrystallisirt zeigt er den Schmp. 236—240°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig. In conc. Natronlauge löst er sich erst rosa, worauf die Farbe in sehr kurzer Zeit in ein Blaugrün übergeht.

Acetylderivat. Dasselbe wird nach der allgemeinen Methode gewonnen und zeigt nach dem Umkrystallisiren den Schmp. 169°—170°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig. Unlöslich in verdünnter Natronlauge.

Benzochinon.

Besonders leicht und glatt verläuft die Vereinigung von Benzochinon mit Resorcin und α -Naphthol unter den oben angegebenen Bedingungen. Das Resorcinccondensationsproduct ist sehr leicht löslich in Wasser und kann nur aus sehr conc. Lösung in weissen amorphen resp. mikrokrySTALLINISCHEN Massen durch Kochsalz abgetrennt werden.

Das α -Naphtholderivat, weisse Flocken, ist schwer löslich; es bietet grosse Schwierigkeiten, es in krystallisirter Form zu erhalten.

Aus erster Verbindung, die wir als

Trioxydiphenyläther, $C_6H_3(OH)(OH) \cdot O \cdot C_6H_4(OH)$, auffassen, liess sich durch Behandeln mit Benzoylchlorid eine Benzoylverbindung erhalten, die aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 188—191° krystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{33}H_{23}O_7$.

Procente: C 74.71, H 4.15.

Gef. » » 73.92, » 4.63.

Wien, Technologisches Gewerbemuseum.

455. Jacob Meyer: Notiz über die Umwandlung von Aminen in Phenole.

(Eingegangen am 6. November.)

Die Beobachtung, dass bei der Methylierung von *m*-Phenylendiamin merkliche Mengen von Ammoniak und Methylaminen gebildet werden, veranlasste mich, das Verhalten einiger aromatischer Amine gegen saure Lösungen bei höherer Temperatur zu untersuchen.

Die Basen wurden mit 1—15-procentiger Salzsäure, 20-procentiger Schwefelsäure, Lösungen von Chlorzink, Zinnchlorür u. a. m. auf 160—250° im Rohr erhitzt. Je höher die Temperatur, um so weitgehender war die Abspaltung der Amidogruppen, aber auch die Bildung von Harz. Von letzterem wurde abfiltrirt, aus dem Filtrat