

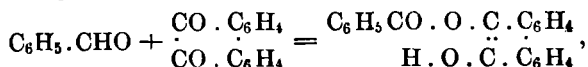
welche nur geringe Schmelzpunktdifferenzen zeigten; indessen konnten wir mit Hilfe des Mikroskopes hauptsächlich bei der am leichtesten löslichen Portion neben den vierseitigen gerundeten Blättchen der  $\psi$ -Tropylaminverbindung die beerenförmigen Aggregate des Tropylaminderivats beobachten, während sich die schwerer löslichen Fractionen hauptsächlich aus den eigenthümlichen trapezförmigen Täfelchen des  $\psi$ -Tropylamindithiocarbamats zusammensetzten.

**205. Heinr. Klinger und Wilh. Kolvenbach:**  
**Die Bildung von Acetohydrochinon aus Acetaldehyd und Benzochinon im Sonnenlicht.**

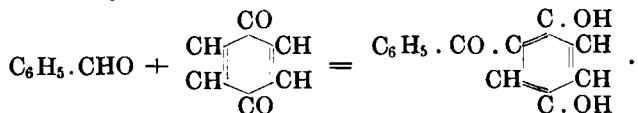
[Mittheilung aus dem pharmaceutisch-chemischen Laboratorium der Universität Königsberg.]

(Eingegangen am 2. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Ueber die durch Sonnenlicht bewirkte Vereinigung von Aldehyden und Chinonen ist bereits früher berichtet worden<sup>1)</sup>. Aus Phenanthrenchinon und Aldehyden bilden sich bei der Belichtung Ester des Phenanthrenhydrochinons, z. B.:



während bei Anwendung von Benzochinon Kernsynthesen stattfinden, also aus Benzaldehyd und Benzochinon nicht Hydrochinonbenzoat sondern Benzohydrochinon entsteht:



Für diesen Verlauf der Reaction haben wir im vorigen Sommer ein neues Beispiel kennen gelernt, welches ganz besonders beweisend ist, da es zu einem bereits bekannten, auf andere Weise dargestellten Körper führt.

Fein gepulvertes Benzochinon (5 g) wurde mit frisch destillirtem Acetaldehyd (30 ccm), im Rohre eingeschlossen, lange Zeit hindurch der directen Sonnenstrahlung ausgesetzt. Das Chinon löst sich schnell; die hellgelbe Lösung färbt sich bald dunkel; nach einigen sonnigen Tagen setzen sich Krusten von Benzochinhydrone ab, die schliesslich die Innenwand der Röhre ganz umkleiden und durch Schütteln nur schwer zu entfernen sind. Um dies zu erleichtern, ist es angebracht, ein Stück dicken Glasstabes in die Röhre mit einzuschliessen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 249, 237; Diese Berichte 24, 1340.

Nach dreimonatlicher Belichtung wurde der Röhreninhalt in eine Schale gegossen, das an den Wänden haftende Chinhydron mit warmem Alkohol heraus gelöst und das Ganze gemeinsam auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Der braungrüne, canthariden-glänzende, etwas klebrige Rückstand wurde, zerrieben, zuerst mit Aether, dann mit wässriger, schwefliger Säure behandelt, um die klebrigen Stoffe Cbinon und Chinhydron zu entfernen. Hierbei blieb schliesslich ein braungelbes, sandiges Pulver zurück, woraus man am schnellsten durch Sublimation

Acetohydrochinon,  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ ,

in leidlich guter Ausbeute gewann.

Acetohydrochinon sublimirt in langen, grüngelben Nadeln, die bei  $202^\circ$  zu einer hellgelben Flüssigkeit schmelzen. Durch Umkrystallisiren ist es gleich rein, wie durch Sublimation, nur schwierig zu erhalten, sein Schmelzfluss ist dann bräunlich gefärbt. In Alkohol löst es sich sehr leicht, in Benzol und in Aether nur sehr wenig. Wenn man es in Benzol mit Hülfe von Alkohol auflöst und dann dieser Lösung durch Wasser den Alkohol entzieht, scheidet es sich in kleinen Prismen und Tafeln ab. In kaltem Wasser löst es sich sehr schwer, in heissem leichter, doch scheidet es sich daraus beim Erkalten nur langsam wieder ab. Von Natronlauge wird es mit kräftig gelber Farbe aufgenommen, ebenso von Ammoniak- und Soda-Lösung; durch Säuren wird es aus diesen Lösungen wieder gefällt.

0.1580 g Substanz: 0.3652 g  $\text{CO}_2$ , 0.0778 g  $\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ ). Ber. C 63.13, H 5.30.  
 Gef. » 63.04, » 5.51.

Das nämliche Acetohydrochinon haben Nencki und Schmid durch Erhitzen von Hydrochinon und Eisessig mit Chlorzink erhalten<sup>2)</sup>. Die Angabe, dass es sich in Aether und in Benzol leicht löst, beruht auf einem Versehen; das von uns nach ihrer Vorschrift dargestellte Präparat glich in allen Stücken dem durch Belichtung erhaltenen. Mit Eisenchlorid färbt sich seine wässrige Lösung indigblau; lässt man seine ätherische Lösung nach Zusatz von etwas Benzochinon auf Filtrirpapier verdunsten, so erscheint plötzlich ein tiefrother Fleck, der von einem sich leicht wieder spaltenden Chinhydron herrührt, wie man sehr gut unter dem Mikroskope beobachten kann. Aehnliches ist auch beim Valerohydrochinon und beim Benzohydrochinon beschrieben worden<sup>3)</sup>.

Da Nencki und Schmid das Acetohydrochinon nur sehr kurz behandelt haben, fügen wir hier noch bei, was für seinen Bau bezeichnend ist.

<sup>1)</sup> O = 16; H = 1.008.

<sup>2)</sup> Journ. prakt. Chem 23 (1881) 547.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 1340.

Acetohydrochinondibenzoat,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ , mit Hilfe von Benzoylchlorid dargestellt, krystallisirt aus Alkohol-Benzol in farblosen, gut ausgebildeten Prismen, die bei  $113^\circ$  schmelzen. Leicht löslich in Benzol, Aether, Alkohol; wird von verdünnter heisser Natronlauge unschwer verseift.

0.1430 g Sbst.: 0.3836 g Kohlensäure, 0.0568 g Wasser.

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_5$ . Ber. C 73.31, H 4.48.

Gef. » 73.18, » 4.44.

Das diesem Ester entsprechende Phenylhydrazon krystallisirt aus verdünntem Alkohol in strohgelben, glänzenden Nadelchen, die bei  $148^\circ$  schmelzen.

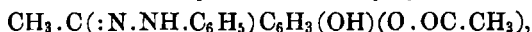
Acetohydrochinonmonacetat,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot (\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)$ , bildet sich beim Kochen einer Lösung von Acetohydrochinon in Essigsäureanhydrid. Aus verdünnter Essigsäure krystallisirt es in breiten, schwach gelblich gefärbten Nadeln, die bei  $91^\circ$  schmelzen. Es löst sich in Aether, Alkohol und Benzol leicht, in heissem Wasser schwer. Durch verdünnte kalte Natronlauge wird es unter Verseifung mit gelber Farbe gelöst.

0.2452 g Sbst.: 0.5550 g Kohlensäure, 0.1144 g Wasser.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Ber. C 61.83, H 5.19.

Gef. » 61.73, » 5.22.

Das diesem Acetat entsprechende Phenylhydrazon,



in essigsaurer Lösung dargestellt, krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder aus Benzol in beinahe farblosen Nadeln, die bei  $147^\circ$  schmelzen.

0.1076 g Sbst.: 0.2666 g Kohlensäure, 0.0602 g Wasser.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ . Ber. C 67.56, H 5.67.

Gef. » 67.57, » 6.26.

Das Acetohydrochinondiacetat,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$ , entsteht, wenn man Acetohydrochinon mit Hilfe von Essigsäureanhydrid in Acetylchlorid auflöst und diese Lösung einige Zeit kocht. Es krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in schönen klaren Nadeln vom Schmp.  $68^\circ$ . Durch Natronlauge wird es leicht verseift.

Noch wollen wir bemerken, dass wir aus dem Acetohydrochinon selbst ein Phenylhydrazon nicht gewinnen konnten, was ja den Erfahrungen bei anderen Oxyketonen entspricht.