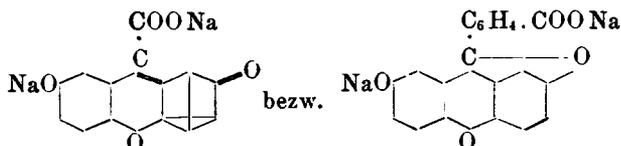


Eine gewisse Unklarheit herrscht auch noch über das Oxim des Phenolphthaleins und sein Reduktionsprodukt. Hierauf denken wir noch zurückzukommen.

Was schließlich die Salze des Hydrochinonphthaleins betrifft, so scheint uns die metachinoide Formulierung derselben



gegenwärtig der beste Ausdruck der Tatsachen zu sein; insbesondere nach den Ergebnissen der vorstehenden Abhandlung, welche die Existenz eines wahren Metachinons, wie wir glauben, wenigstens wahrscheinlich gemacht haben.

Braunschweig, Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule.

416. Richard Meyer und Karl Witte: Kondensationsprodukte des Hydrochinons.

(Eingegangen am 22. Juni 1908.)

Vor kurzem hat P. Schorygin¹⁾ eine Mitteilung gemacht über die Kondensation der Aldehyde mit Phenolen, insbesondere von Hydrochinon mit Benzaldehyd¹⁾. Die letztere Reaktion haben wir schon vor mehr als zwei Jahren studiert, kamen aber, vermutlich in Folge abweichender Versuchsbedingungen, zu wesentlich andern Ergebnissen²⁾. Über diese soll im Folgenden kurz berichtet werden.

10 g Hydrochinon wurden in 100 ccm Wasser gelöst, mit 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt, auf dem Wasserbade erwärmt und zunächst nur wenige Tropfen Benzaldehyd zugefügt. Die Lösung färbte sich nach kurzer Zeit rot und es begann die Ausscheidung feiner Krystallnadelchen. Sie wurden abgesaugt, der Lösung wieder einige Tropfen Benzaldehyd zugefügt, erwärmt, abgesaugt, und diese Operation mehrmals wiederholt, bis sich harzige Massen abschieden. Setzt man die theoretische Menge Benzaldehyd — 1 Mol auf 2 Mol Hydrochinon — auf einmal zu, so erhält man nur eine harzige Masse, aus der sich keine Krystalle isolieren lassen. In jedem Falle waren

¹⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Gesellsch. **39**, 1094; Chem. Zentralbl. **1908**, I, 824.

²⁾ K. Witte, Dissert. Braunschweig 1906.

die Ausbeuten gering, so daß es oft wiederholter Operationen bedurfte, um die zur Untersuchung erforderliche Substanzmenge zu gewinnen. Mehrfache Abänderungsversuche ergaben keine besseren Resultate.

Zur Reinigung wurde das Rohprodukt gründlich mit heißem Wasser gewaschen, darauf in Alkohol gelöst, längere Zeit mit Tierkohle gekocht und nach dem Abfiltrieren der Tierkohle mit Wasser gefällt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Reinigung erhielt man den Körper in feinen, farblosen, glänzenden Nadeln. Er läßt sich auch noch aus Eisessig, Benzol, Toluol oder Xylol umkrystallisieren.

In geringer Menge entstehen bei der Kondensation Nebenprodukte, so ein brauner, in Alkali unlöslicher, in Alkohol mit gelbroter Fluorescenz löslicher Körper, der aber nicht weiter charakterisiert werden konnte.

Das nach der beschriebenen Methode gewonnene, reine Kondensationsprodukt schmilzt bei 259° unter Zersetzung und Rotfärbung.

0.1690 g Sbst.: 0.4881 g CO₂, 0.0750 g H₂O. — 0.2351 g Sbst.: 0.6670 g CO₂, 0.1050 g H₂O.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in Alkohol.

0.2450 g Sbst.; 7.60 g Alkohol; $\Delta = 0.130^\circ$.

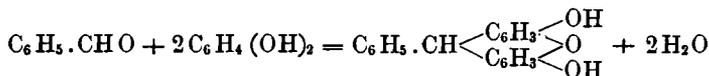
0.4786 g » ; 8.40 g » ; $\Delta = 0.225^\circ$.

C₁₉H₁₄O₃. Ber. C 78.6, H 4.8.

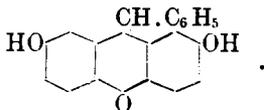
Gef. » 78.8, 78.5, » 4.9, 5.0.

Ber. M 290. Gef. M 290, 295.

Die Kondensation war also erfolgt im Sinne der Gleichung:



und das Produkt mußte als ein 2.7-Dioxy-phenyl-xanthen betrachtet werden:



Diese Formel wurde durch Darstellung der folgenden Derivate bestätigt.

Acetat, C₁₉H₁₂O₃(C₂H₃O)₂. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in der üblichen Weise erhalten und aus Eisessig oder Essigester krystallisiert. Feine, glänzende, weiße Nadeln. Schmilzt bei 200° unter Zersetzung und Bildung eines rötlichen Sublimats.

0.1430 g Sbst.: 0.3886 g CO₂, 0.0590 g H₂O. — 0.1461 g Sbst.: 0.3960 g CO₂, 0.0596 g H₂O.

Acetylbestimmung: 0.4112 g Sbst.: 24.7 ccm Barytlauge (25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl = 27.75 ccm Barytlauge). — 0.3851 g Sbst.: 23.5 ccm Barytlauge (25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl = 27.85 ccm Barytlauge; in Abzug gebracht 0.2 ccm wegen des Kohlensäuregehaltes des Waschwassers).

$C_{19}H_{12}O_2(C_7H_5O)_2$. Ber. C 73.7, H 4.85, C_7H_5O 23.0.
Gef. » 74.1, 73.9, » 4.60, 4.5, » 23.3, 23.4.

Benzoat, $C_{19}H_{12}O_2(C_7H_5O)_2$, dargestellt nach Schotten-Baumann, umkrystallisiert aus Eisessig oder Essigester. Feine Nadeln. Schmilzt bei 237°, wobei sich, ebenso wie beim Schmelzen des Acetats ein röthliches Sublimat bildet.

0.1346 g Sbst.: 0.3917 g CO_2 , 0.0522 g H_2O .

Benzoylbestimmung: 0.3365 g Sbst.: 16.0 ccm Barytlauge (25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl = 26.0 ccm Barytlauge; Korrektion 0.25 ccm, also verbraucht: 16.0—0.25 = 15.75 ccm). — 0.3246 g Sbst.: 16.0 ccm Barytlauge (10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl = 12 ccm Barytlauge; Korrektion 0.2 ccm, also verbraucht 16.0—0.2 = 15.8 ccm).

$C_{19}H_{12}O_2(C_7H_5O)_2$. Ber. C 79.5, H 4.5, C_7H_5O 42.2.
Gef. » 79.4, » 4.3, » 42.6, 43.7.

Dimethyläther, $C_{19}H_{12}O(OCH_3)_2$. 0.5 g des reinen Kondensationsproduktes in Alkali gelöst und unter kräftigem Schütteln allmählich mit überschüssigem Dimethylsulfat versetzt. Die Reaktion ging unter gelinder Erwärmung vor sich und der Dimethyläther schied sich als weiße Masse aus. Die Ausbeute war quantitativ. Aus Alkohol wurde der Äther in farblosen Kryställchen erhalten. Schmp. 132°.

0.1054 g Sbst.: 0.3038 g CO_2 , 0.0530 g H_2O .

$C_{19}H_{12}O(OCH_3)_2$. Ber. C 79.3, H 5.6.
Gef. » 78.7, » 5.6.

Diäthyläther, $C_{19}H_{12}O(O_2C_2H_5)_2$. 0.5 g Substanz in überschüssiger alkoholischer Kalilauge gelöst und mit einem Überschuß von Äthylbromid 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Zusatz von Wasser ging das gebildete Bromkalium in Lösung, während der Äther ausfiel. Das überschüssige Bromäthyl wurde mit Wasserdampf abdestilliert. Aus Alkohol schoß der Äther in feinen, weißen Nadeln an. Schmp. 100—101°. Ausbeute quantitativ.

0.1432 g Sbst.: 0.4203 g CO_2 , 0.0786 g H_2O .

$C_{19}H_{12}O(O_2C_2H_5)_2$. Ber. C 79.76, H 6.35.
Gef. » 79.97, » 6.11.

Dibenzyläther, $C_{19}H_{12}O(O_2C_7H_7)_2$. Dargestellt mittels Benzylchlorid, entsprechend dem Äthyläther. Das Reaktionsprodukt wurde in Benzol gelöst und daraus durch Alkohol in kleinen, sternförmig gruppierten Nadeln ausgefällt. Schmp. 190°.

0.0946 g Sbst.: 0.2930 g CO_2 , 0.0540 g H_2O .

$C_{19}H_{12}O(O_2C_7H_7)_2$. Ber. C 84.2, H 6.5.
Gef. » 84.4, » 6.4.

Oxydation.

Das 2,7-Dioxyphenylxanthen ist ein Triphenylmethanderivat. Es war daher zu erwarten, daß es sich zu einem entsprechenden Triphenylcarbinol oxydieren läßt. Nur mußten dabei die Hydroxylgruppen, bezw. die hydroxylierten Benzolkerne geschützt werden. Deshalb wurde das Acetat und das Benzoat für die Oxydationsversuche benutzt.

1 g Acetat wurde in Eisessig gelöst und mit einem Überschuß an Chromsäure, etwa 1.8 g gekocht. Es erfolgte ein Aufschäumen und Farbenumschlag, worauf durch Zusatz von Wasser ein voluminöser gelber Niederschlag fiel. Er wurde, nach gründlichem Auswaschen, mehrere Male aus Alkohol krystallisiert. Schmp. 171—172°.

0.1860 g Sbst.: 0.4853 g CO₂, 0.0780 g H₂O. — 0.1740 g Sbst.: 0.4526 g CO₂, 0.0656 g H₂O. — 0.1560 g Sbst.: 9.2 ccm Barytlauge (10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl = 11.3 ccm Barytlauge).

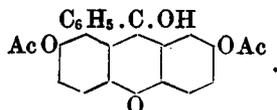
C₁₉H₁₂O₄(C₂H₅O)₂. Ber. C 70.8, H 4.65, C₂H₅O 22.0.
Gef. » 71.1, 70.9, » 4.70, 4.25, » 22.4.

Das Benzoat wurde in derselben Weise oxydiert wie das Acetat; das Produkt aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 209°.

0.1178 g Sbst.: 0.3346 g CO₂, 0.0460 g H₂O. — 0.1024 g Sbst.: 0.2898 g CO₂, 0.0414 g H₂O. — 0.1948 g Sbst.: 8.8 ccm Barytlauge (der obigen Stärke).

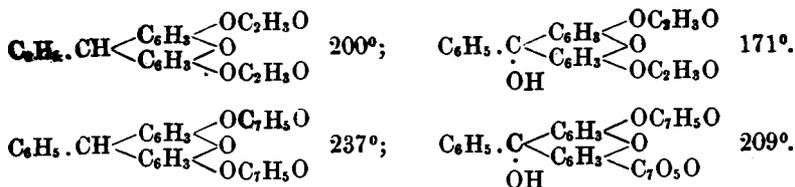
C₁₉H₁₂O₄(C₇H₅O)₂. Ber. C 77.1, H 4.3, C₇H₅O 40.8.
Gef. » 77.5, 77.2, » 4.4, 4.5, » 42.0.

Die Oxydationsprodukte des Acetats und des Benzoats hatten also die erwartete Zusammensetzung:



Bei der Verseifung sollten sie entweder das freie Carbinol geben, oder unter Abspaltung von Wasser ein chinoides Anhydrid. Der Versuch führte aber nur zu einer zähen, gelbbraunen Masse, aus der nichts Krystallinisches isoliert werden konnte.

Die Schmelzpunkte der beschriebenen Verbindungen sind etwas auffällig. Im allgemeinen wird der Schmelzpunkt durch Eintritt von Hydroxylgruppen erhöht: Triphenylmethan schmilzt bei 92°, Triphenylcarbinol bei 159°. Die Leukobase des Malachitgrüns bei 102° (die andere Modifikation bei 93—94°); die Carbinolbase bei 132°. Dagegen:



Eine Erklärung für diese Abweichung vermögen wir nicht zu geben.

Es wurden nun einige weitere Versuche angestellt, Hydrochinon mit anderen Aldehyden zu kondensieren: Formaldehyd bezw. Methylal, Acetaldehyd, Chloral usw. Aber entweder trat gar keine Reaktion ein, oder man erhielt nur schmierige, dunkelgefärbte Produkte, aus denen keine reinen Verbindungen zu isolieren waren. Auch mit Tetrachlorphthalsäure wurde nichts Brauchbares erzielt. Besser gelang nach einigen Mißerfolgen die Synthese eines Succineins. Bei Anwendung von Kondensationsmitteln, wie Zinntetrachlorid, Chlorzink, Schwefelsäure, wurden nur dunkle Massen erhalten, die sich nicht mit Erfolg verarbeiten ließen. Dagegen vereinigen sich die Komponenten beim Zusammenschmelzen direkt.

1 Mol. Bernsteinsäureanhydrid und 2 Mol. Hydrochinon wurden verschmolzen und 15 Minuten im Sieden gehalten. Es wurde Wasserabspaltung bemerkt, welche schließlich aufhörte. Dann zog man die erkaltete Schmelze wiederholt mit heißem Wasser aus, um unverändertes Hydrochinon und Bernsteinsäureanhydrid zu entfernen, und krystallisierte den Rückstand aus Alkohol oder Eisessig um. So erhielt man feine, weiße Nadeln vom Schmp. 217°.

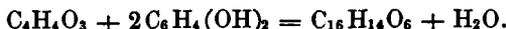
Die Analyse führte zu der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6$.

0.2438 g Sbst.: 0.5734 g CO_2 , 0.1005 g H_2O . — 0.2155 g Sbst.: 0.5045 g CO_2 , 0.0890 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6$. Ber. C 63.6, H 4.6.

Gef. » 64.1, 63.8, » 4.6, 4.7.

Die Kondensation erfolgte also im Sinne der Gleichung

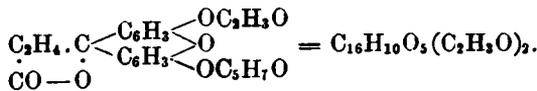
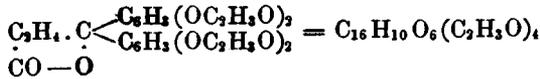


Das Produkt aber konnte entweder ein Succinein (I) sein oder ein saurer Hydrochinonester (II):

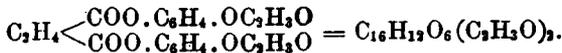


Durch einen Verseifungsversuch konnte zwischen beiden Formeln nicht entschieden werden, da der Körper gegen Alkali sehr empfindlich ist. Es wurde deshalb die Acetylierung ausgeführt. Von einem

Succinein I konnte entweder ein Tetraacetat, oder unter Wasserabspaltung ein Diacetat erhalten werden:



II dagegen konnte nur ein Diacetat liefern:



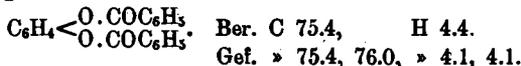
Der Versuch entschied für das Succinein: man erhielt ein Acetat $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_5 (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$. Es wurde mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus Eisessig in feinen, weißen Kryställchen erhalten. Schmp. 161—162°.

0.1436 g Sbst.: 0.3412 g CO_2 , 0.0577 g H_2O . — 0.1394 g Sbst.: 0.3334 g CO_2 , 0.0489 g H_2O . — 0.2315 g Sbst.: 0.5504 g CO_2 , 0.0909 g H_2O . — 0.6685 g Sbst.: 44.3 ccm Baryt (10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl = 11.5 ccm Baryt).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6 (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$.	Ber. C 62.2,	H 4.7,	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ 22.3.
$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_6 (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4$.	» » 61.3,	» 4.7,	» 36.4.
$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_5 (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$.	» » 65.2,	» 4.3,	» 23.4.
Gef. »	64.8, 65.2, 64.9,	» 4.5, 3.9, 4.4,	» 24.7.

Ein Versuch, das Succinein nach Schotten-Baumann in ein Benzoat überzuführen, ergab statt dessen das neutrale Hydrochinonbenzoat. Es wurde aus Eisessig krystallisiert und schmolz bei 200°.

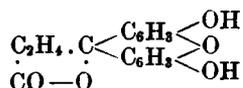
0.1190 g Sbst.: 0.3326 g CO_2 , 0.0438 g H_2O . — 0.1919 g Sbst.: 0.5384 g CO_2 , 0.0721 g H_2O .



Es war also, offenbar durch Einwirkung der Natronlauge, das Succinein in seine Komponenten gespalten und dann das abgespaltene Hydrochinon benzoiliert worden. Auch als das Succinein mit Benzoesäureanhydrid verschmolzen wurde, erhielt man wieder nur das bei 200° schmelzende Hydrochinonbenzoat. Zum Vergleiche wurde noch das Hydrochinondibenzoat nach Döbner durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Hydrochinon dargestellt¹⁾. Alle drei Benzoate schmolzen bei 200°, alle drei waren in kochendem Alkohol sehr schwer löslich und krystallisierten daraus in identischen, mikroskopischen, langgezogenen, rhombischen Tafeln. Alle drei waren in heißem Eisessig viel leichter löslich und krystallisierten daraus in schillernden Blättchen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 210, 263 [1881].

Der Zerfall des Succineins bei den unter verschiedenen Bedingungen angestellten Benzoylierungsversuchen ist an sich auffällig; er ist es noch mehr, da die Acetylierung gelingt ohne Abspaltung von Hydrochinon. Man könnte deshalb meinen, daß auch bei der Acetylierung nur Hydrochinonacetat gebildet wäre, womit aber Eigenschaften und Zusammensetzung des Acetylierungsproduktes im Widerspruch sind. Unerwartet ist ferner, daß bei der Kondensation von Bernsteinsäureanhydrid und Hydrochinon nur 1 Mol. Wasser austritt, da die Stellung der Hydroxylgruppen die Bildung des Pyronringes begünstigt. Diese erfolgt aber erst bei der Acetylierung. Bei dem Versuche, durch Verseifung des Acetats zu dem Körper



zu gelangen, trat wieder Zerfall des Moleküls ein. Auch gelang es nicht, den Pyronkörper durch wasserabspaltende Mittel aus dem Succinein zu gewinnen.

Braunschweig, Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule.

417. Richard Meyer und Karl Marx: Zur Tautomerie des Succinylchlorids.

(Eingegangen am 22. Juni 1908.)

Vor längerer Zeit ist im hiesigen Laboratorium eine Reihe von Estern der Phthalsäure und Tetrachlorphthalsäure dargestellt worden, einerseits aus den Silbersalzen dieser Säuren, andererseits aus ihren Chloriden¹⁾. Beide Reihen von Estern erwiesen sich als identisch; die Bildung isomerer Ester war in keinem Fall beobachtet worden. Da die Silbersalze und die aus ihnen entstehenden Ester wohl unzweifelhaft symmetrisch konstituiert sind, das Phthalylchlorid aber bei einer ganzen Reihe anderer Umsetzungen im Sinne der unsymmetrischen Formel reagiert, so konnten diese Feststellungen wohl als Beweis für den tautomeren Charakter des Phthalylchlorids gelten²⁾.

Wir haben nun das dem Phthalylchlorid in seinem Verhalten so ähnliche Succinylchlorid in der gleichen Richtung untersucht³⁾. Bei der Einwirkung von Succinylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Alu-

¹⁾ R. Meyer und A. Jugilewitsch, diese Berichte 30, 780 [1897].

²⁾ Vergl. dagegen V. Meyer-Jacobsons Lehrbuch der organ. Chem. Bd. II, T. I, S. 584. ³⁾ K. Marx, Dissertat., Braunschweig 1907.