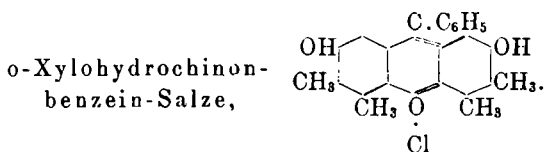


442. F. Kehrman und Th. E. Stiller: Über die Benzene der Xylohydrochinone. (Vorläufige Mitteilung.)

Die ersten von uns angestellten Versuche, die drei isomeren Hydrochinone der Xylole mit Benzaldehyd zu kondensieren, gaben regelmäßig entweder nur Spuren oder gar nichts von den gesuchten Körpern, während gewöhnliches Hydrochinon und besonders Toluhydrochinon, wie früher mitgeteilt¹⁾, leicht unter Bildung der betreffenden Xanthenderivate reagieren, die dann durch Oxydationsmittel in die Benzene übergeführt werden konnten. Arbeitet man z. B. mit *o*-Xylohydrochinon unter den früher mitgeteilten Bedingungen, so bildet sich zwar, wie die rötliche Farbe der Lösung anzeigt, etwas Benzein, und bald scheiden sich farblose Krystalle aus, welche wir zunächst für das gesuchte Xanthderivat hielten, deren nähere Untersuchung jedoch ergab, daß sie mit diesem nichts zu tun hatten. Über ihre wahre Natur können wir noch nichts aussagen; jedoch scheint es, als ob ihre Bildung auf Kosten zuerst entstandenen Benzains erfolgt, denn dieses verschwand regelmäßig nach einigem Stehen aus der Reaktionsmasse.

Schließlich fanden wir, daß ganz befriedigende Ausbeuten erhalten werden, wenn man anstatt mit reinem Hydrochinon mit einem passend gewählten Gemisch von diesem mit dem zugehörigen Chinon arbeitet. Beim *ortho*-Derivat erhielten wir bis 70 %, bei dem *para*-Derivat bis 25 % der Theorie an Benzein, nur mit dem *m*-Xylohydrochinon konnten wir bisher nicht soviel erhalten, daß eine Untersuchung möglich war.

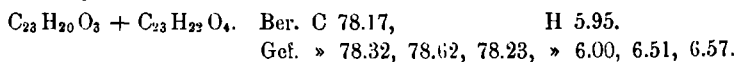


Die besten Ausbeuten wurden erhalten, wenn $\frac{2}{3}$ Mol. Hydrochinon und $\frac{1}{3}$ Mol. Chinon mit etwas Eisessig bis zur Lösung erwärmt, dann abgekühlt, mit $\frac{1}{2}$ Mol. Benzaldehyd und nun tropfenweise mit soviel einer Mischung gleicher Teile Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure versetzt wurden, bis der Beginn der Reaktion durch Rotfärbung der Lösung angezeigt wurde. Nach 12-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur haben sich rotbraune Krystalle ausgeschieden, die abgesaugt und mit etwas Wasser gewaschen wurden.

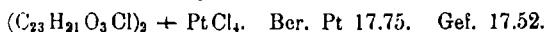
¹⁾ A. 372, 342 [1910].

Sie bestehen aus einem Sulfat des Benzeins und sind in kaltem Wasser wenig löslich. Um den in der Mutterlauge befindlichen Anteil zu gewinnen, wird sie mit der 10-fachen Wassermenge verdünnt, aufgekocht, von harzigen Ausscheidungen abfiltriert, und das rote Filtrat mit Kochsalz ausgesalzen. Zur Darstellung völlig reinen Chlorids werden diese Ausscheidung und das Sulfat zusammen in heißem Wasser gelöst, filtriert und das Filtrat heiß mit etwas starker Salzsäure versetzt. Sofort beginnt das Chlorid entweder in hellbraunroten Nadeln oder in dunkelbraunen Körnchen auszukristallisieren. In kaltem Wasser sehr wenig löslich, besser in siedendem unter geringer Hydrolyse, welche durch eine Spur freier Mineralsäure verhindert wird. Die wäßrige Lösung ist dunkelorange-rot gefärbt und schmeckt deutlich bitter. Konzentrierte Schwefelsäure löst orangerot; mit Wasser keine Farbänderung, dagegen Ausscheidung des Sulfats in roten Flocken. Laugen lösen anfangs mit violetter Farbe, welche jedoch schnell verblaßt. Erhitzt man die entfärbte und verdünnte alkalische Lösung, so wird sie hellviolett und nach dem Abkühlen wieder farblos.

Versetzt man die klare, heiße, ganz schwach salzsaure, wäßrige Lösung des Chlorids mit einer filtrierten, starken Lösung von Natriumacetat, so scheidet sich momentan die Base des Benzeins in Gestalt von dunkelbraunvioletten, etwas grünlich schimmernden Nadelchen so gut wie völlig aus. Sie ist in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlöslich, wird aber durch starke Essigsäure und verdünnte Mineralsäure wieder in die roten Salze zurückverwandelt. Sie wurde nach dem Waschen mit Wasser zunächst im Exsiccator und dann bei 110° getrocknet, wobei sie sich nicht verändert. Die Analyse stimmt auf eine chinhydronartige Verbindung gleicher Moleküle Anhydrid und Carbinol-Base¹⁾.

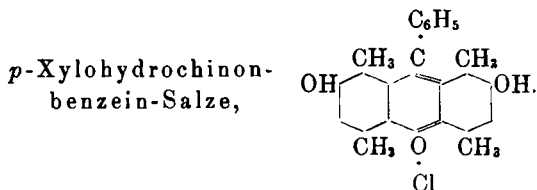


Das Chloroplatineat, wie gewöhnlich aus dem Chlorid dargestellt, bildet ein dunkelrotbraunes, in Wasser unlösliches, kristallinisches Pulver. Wurde zur Analyse bei 105° getrocknet.



Überschichtet man die farblos gewordene, verdünnte, alkalische Lösung des Benzeins mit Äther und säuert dann vorsichtig mit Essigsäure an, indem man gleichzeitig kräftig schüttelt, so geht die Carbinol-Base farblos in den Äther; mehr Essigsäure färbt dann orange-gelb unter Oxoniumsalz-Bildung.

¹⁾ Vergl. A. 372, 343 [1910].



Zur Darstellung des *p*-Xylochinons¹⁾ hat sich folgendes Verfahren gut bewährt.

5 g *p*-Xylidin werden in 500 ccm Wasser gelöst, mit 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt, bis zur Auflösung des ausgeschiedenen Sulfats erwärmt und dann auf Zimmertemperatur abgekühlt. Andererseits wird eine Lösung von 15 g Kaliumbichromat in 300 ccm Wasser und 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure dargestellt und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die Xylidin-Lösung wird dann unter kräftigem Turbinieren in die Bichromat-Lösung in dünnem Strable einfließen gelassen und nun das Gemisch auf dem Drahtnetz rasch bis auf höchstens 80° erwärmt. Die Lösung muß dabei klar bleiben. Man kühlt nun ab und extrahiert zwei- bis dreimal mit Äther, wäscht diesen einmal mit wenig Wasser und destilliert ab. Hierbei krystallisiert das Chinon in schönen, gelben Nadeln. Wir erhielten so bis zu 55 % der theoretischen Ausbeute.

Zur Darstellung des Hydrochinons aus dem Chinon wurde dieses in einer überschüssigen, verdünnt-salzsäuren Zinnchlorür-Lösung suspendiert und bis nahe zum Sieden erwärmt. Das Chinon verschwindet, und das Hydrochinon krystallisiert in farblosen Nadeln, deren Ausscheidung durch Abkühlen vervollständigt wird. Es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zwischen Filtrierpapier getrocknet.

Das Benzein wurde im wesentlichen nach demselben Verfahren dargestellt, wie das isomere *ortho*-Derivat, mit dem Unterschied, daß auf je 1.5 g Xylohydrochinon 3 g Xylochinon genommen wurden. Nach 12-stündigem Stehen wurde das Ganze mit der 10–15-fachen Menge Wasser verdünnt, aufgeköcht, filtriert und das Filtrat mit Kochsalz ausgesalzen. Der Niederschlag wurde mit kleinen Mengen heißen Wassers erschöpft, und die vereinigten filtrierten Auszüge mit etwas konzentrierter Salzsäure versetzt, wodurch das Chlorid in dunkelbraunen Krystallkörnern ausgeschieden wurde. In kaltem Wasser beträchtlich mit rötlich-gelbbrauner Farbe löslich, anscheinend ohne bedeutende Hydrolyse, da die Intensität der Farbe auf Zusatz von etwas Salzsäure nur wenig zunimmt. Mit Alkohol übergossen,

¹⁾ Noelting, Witt, Forel, B. 18, 2667 [1885].

färben sich die Krystalle des Chlorids rotbraun und geben beim Erwärmen eine tief braunrote Lösung. Bisweilen scheidet sich auch aus der konzentrierten, wäßrigen Lösung das Salz in dunkelroten anstatt (wie meistens) in dunkelschwarzbraunen Krystallen aus, wenn man mit etwas konzentrierter Salzsäure versetzt. Natriumacetat fällt die Base in hellgelben Kryställchen, welche sich in verdünnten Laugen mit citronengelber Farbe leicht lösen und durch Säuren wieder in die braunen Salze verwandelt werden. Hierdurch unterscheidet sich das Benzein des *p*-Xylohydrochinons tiefgreifend von den übrigen Benzeinen der Hydrochinone, welche, soweit bekannt, mit Alkalien niemals gelbe, sondern violette, bald farblos werdende Lösungen geben. Es muß demnach das *p*-Xylohydrochinon-benzein in alkalischer Lösung eine von der übrigen abweichende Konstitution besitzen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelblichbraunrot und wird durch Wasser nicht wesentlich verändert.

Das Chloroplatinat, wie gewöhnlich aus dem Chlorid dargestellt, bildet ein gelbbraunes, in Wasser fast unlösliches, krystallinisches Pulver. Es wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

$(C_{73}H_{21}O_3Cl)_2PtCl_4$. Ber. C 50.27, H 3.82.

Gef. » 50.54, » 4.36.

Mülhausen i. Els., August 1910. Städt. Chemie-Schule.

443. Carl Bülow: Zur Kenntnis der Buchnerschen »Pyrazolin-carbonsäuren«, unter besonderer Berücksichtigung der Darapskyschen Publikation¹⁾ über diese Körper.

[Mittteilung aus dem Chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 4. November 1912.)

Im 6. Heft dieser »Berichte« hat Darapsky in die Erörterung über die Konstitution der sogenannten »Pyrazolin-carbonsäuren« eingegriffen und ist zu dem Schlusse gekommen, »daß die von Bülow²⁾ vorgeschlagenen offenen Azinformeln zweifellos im Widerspruch zu den Tatsachen stehen, denen einzig die alte Curtius-Buchnersche Auffassung Rechnung trägt«. Überdies seien ja bereits durch Letzteren selbst meine Ansichten eingehend widerlegt worden.

Mit diesen Behauptungen befindet sich Hr. Darapsky im Widerspruch zur Sachlage; denn Punkt für Punkt wurde die Buchnersche

¹⁾ Darapsky, B. 45, 797 [1912]. ²⁾ Bülow, B. 44, 3710 [1911].