

(unkorr.), ab 150° in gelbe Form übergehend. Ziemlich leicht löslich in Essigester, Aceton, Eisessig, Benzol, schwerer in Alkohol, unlöslich in Petroläther, Wasser.

Die kristallographische Untersuchung wurde von H. Fiedler unter der Leitung des Hrn. Prof. R. Groß ausgeführt, wofür ihm auch an dieser Stelle verbindlichst gedankt sei. Der kristallographische Befund ergab:

Die gelbe Substanz zeigt langgestreckte, nadlige Krystalle von prismatischem Habitus, Doppelbrechung, gerade Auslöschung, schwachen Dichroismus (rhombische Symmetrie), Brechungsexponenten:  $n_1 = 1.678$ ,  $n_2 = 1.702$ .

Die rote Substanz zeigt tafelige Krystalle, meist verzwilligt wie Gips, Doppelbrechung, starken Dichroismus von gelb nach rot, schiefe Auslöschung, Winkel der Auslöschungsschiefe gemessen gegen die Zwillingsnaht 17° 25' (wahrscheinlich monokline Symmetrie), Brechungsexponenten:  $n_1 = 1.636$ ,  $n_2 = 1.667$ .

Aus diesem Befund ergibt sich physikalischer Dimorphismus der Substanz.

Analysen: 0.1072 g Sbst. (rote Form): 0.2968 g CO<sub>2</sub>, 0.0565 g H<sub>2</sub>O. — 0.0862 g Sbst. (gelbe Form): 0.2385 g CO<sub>2</sub>, 0.0480 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 75.83, H 5.79. Gef. C 75.61, 75.48, H 5.90, 6.23.

Die Molekulargewichts-Bestimmungen sprachen alle für den monomolekularen Wert. In Benzol und Eisessig ergaben sich weniger genaue Werte, da die Erniedrigung des Gefrierpunktes bei den geringen Substanzmengen, die sich bei den niederen Temperaturen lösen, zu klein ist; gut waren die Werte in Phenol, *p*-Toluidin und Naphthalin.

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>. Ber. Mol.-Gew. 348.16. — 1. In Phenol: L = 27.2 g; K = 73;  $s_1 = 0.116$  g;  $\Delta_1 = 0.087^\circ$ ;  $s_2 = 0.210$  g;  $\Delta_2 = 0.164^\circ$ ; M<sub>1</sub> = 357.8; M<sub>2</sub> = 343.6; Mittelwert = 350.2.

2. In *p*-Toluidin: L = 19.43 g; K = 53, Außentemperatur 38°.  $s = 0.035$  g;  $\Delta = 0.043^\circ$ ; M = 319.

3. In Naphthalin: L = 28.28 g; K = 69, Außentemperatur 77°.  $s_1 = 0.0471$  g;  $\Delta_1 = 0.03^\circ$ ; M<sub>1</sub> = 357.5. —  $s_2 = 0.0946$  g;  $\Delta_2 = 0.07^\circ$ ; M<sub>2</sub> = 329.7; Mittelwert = 343.5.

Phenochinon: 0.100 g Sbst.: 0.277 g CO<sub>2</sub>, 0.0553 g H<sub>2</sub>O. — 0.0719 g Sbst. verloren bei 110° (5 mm) 0.0248 g Phenol (ber. für 2 Mol. 0.0252).

C<sub>34</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 76.09, H 5.98. Gef. C 75.81, H 6.19.

## 259. Rudolf Pummerer und Georg Huppmann:

### Die Kondensation von Chinonen mit Phenolen.

#### (3. Mitteilung über Diarylchinone.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 26. April 1927.)

#### Theoretischer Teil.

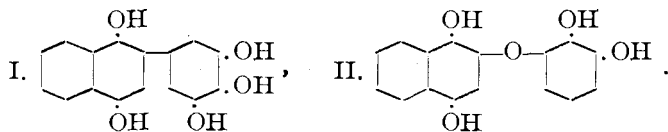
I. Allgemeines: In der ersten Mitteilung wurde bereits gezeigt, daß aus der Nebenvalenz-Verbindung Phenochinon durch die Wirkung von Aluminiumchlorid ein Kondensationsprodukt entstehen kann, das ebenfalls 2 Phenol-Reste auf 1 Chinon enthält: das *p, p'*-Dioxy-2,5-diphenyl-chinon, das auf dem Wege über sein Hydrochinon entsteht. Hier haben die 2 Phenol-Moleküle also wie die bisher untersuchten Phenoläther im Kern, und zwar in der 4-Stellung reagiert. Der scharfe Konstitutions-Beweis, daß es die von uns ohne weiteres angenommene 4-Stellung und nicht etwa die 2-Stellung ist, wurde inzwischen von Kögl erbracht, der im Rahmen

der Aufklärung von nahe verwandten Pilz-Farbstoffen<sup>1)</sup> auch das Dibenzooat unseres Dioxy-diphenyl-chinons oxydativ abgebaut und dabei Benzoyl-*p*-oxy-benzoesäure erhalten hat.

Die Tatsache der Kern-Kondensation des Phenols steht in einem gewissen Gegensatz zu älteren Angaben von Friedländer und Blumenfeld, die mehrere Fälle der Bildung von Oxy-phenol-äthern aus Chinonen und Phenolen unter der Wirkung von Säure betreffen. Diese Reaktionsweise, bei der also die Hydroxylgruppe der Phenole mit dem Chinon in Reaktion treten soll, würde durchaus der Reaktion des Anilins bei der Bildung des Anilino-hydrochinons und Dianilino-chinons ähneln.

Wir können heute, gestützt auf ein umfassendes Material, und nach Nacharbeitung der Versuche von Friedländer und Blumenfeld sagen, daß sich diese Autoren geirrt haben. In allen bis jetzt bekannten Fällen reagiert, wenn überhaupt eine irreversible Anlagerung stattfindet, der Kern des Phenols mit dem Chinon. Der Eintritt von Phenoxygruppen ist uns nie begegnet.

II. Derivate des Naphthochinons: Friedländer und Blumenfeld kondensierten gewöhnlich unter leichter Erwärmung in Eisessig mit Zusatz von etwas Schwefelsäure. Der Körper, auf dessen Untersuchung sich ihre Auffassung stützt, ist das Kondensationsprodukt aus  $\alpha$ -Naphthochinon und Pyrogallo<sup>2)</sup>, für das folgende zwei Formeln möglich sind:



Die Zinkstaub-Destillation gab den Autoren kein befriedigendes Ergebnis. Dagegen stellten sie ein Acetylderivat ihres Kondensationsproduktes her, dessen von Weidel nach seinem Verfahren ausgeführte Acetylbestimmung die Anwesenheit von nur 4 Acetylgruppen ergab, wie es von Formel II verlangt wird.

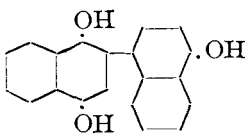
Wir haben das Friedländersche Kondensationsprodukt mit den von den genannten Autoren beschriebenen Eigenschaften erhalten, aber gefunden, daß es 5 Hydroxylgruppen enthält. Die Bestimmung der Hydroxylzahl in diesem, wie in den anderen Fällen haben wir meistens durch Acetylierung nach der Methode von Verley und Bölsing<sup>3)</sup> mit Pyridin-Essigsäure-anhydrid und Rücktitration des unverbrauchten Essigsäure-anhydrids ausgeführt. Diese Methode hat sich auch bei Polyhydroxylverbindungen sehr bewährt. Wir konnten ferner den Friedländerschen Körper, der nach II als Pyrogalloxy $\alpha$ -naphthohydrochinon anzusprechen wäre, in das zugehörige Chinon verwandeln, indem wir Benzochinon in Eisessig als Oxydationsmittel benutzten. Dieses Chinon enthält dann noch 3 Hydroxyle, wie die Bestimmung nach Verley und Bölsing ergab, muß also der Konstitution I entsprechen.

<sup>1)</sup> Polyporsäure, A. 447, 78 [1926], ist ebenfalls ein Terphenyl-Derivat, nämlich das isomere 3,6-Dioxy-2,5-diphenyl-chinon. Auch gehört vermutlich in diese Gruppe das Atromentin, A. 440, 19 [1924].

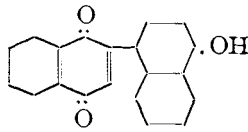
<sup>2)</sup> B. 30, 2563 [1897]; vergl. a. ebenda S. 1464.

<sup>3)</sup> B. 34, 3354 [1901].

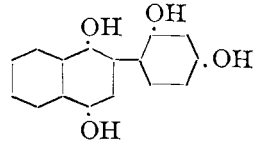
Von Friedländer und Blumenfeld wird auch die Kondensation von  $\alpha$ -Naphthol mit  $\alpha$ -Naphthochinon kurz beschrieben und das entstehende Produkt — ohne Acetylierung — als Naphthoxylderivat des  $\alpha$ -Naphthohydrochinons angesprochen. Wir konnten zeigen, daß ihm Formel III zukommt, daß also auch hier Kern-Kondensation eingetreten



III.



IV.



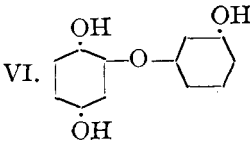
V.

ist. Die Verbindung enthält 3 Hydroxylgruppen und läßt sich zu einem Chinon (IV) oxydieren, in dem noch ein freies Hydroxyl durch Darstellung eines Monoacetylderivats nachgewiesen wurde. Resorcin reagiert, wie wir feststellten, analog unter Bildung der noch unbekanntenen Verbindung V.

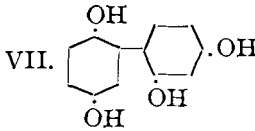
### III. Derivate des Benzochinons.

#### 1. Benzochinon und Resorcin.

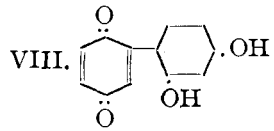
In dem Dtsch. Reichs-Pat. 96565 von Friedländer und Blumenfeld ist ein Beispiel zur Kondensation von Chinon mit Resorcin angeführt, indem man äquimolekulare Mengen der Komponenten auf 250° erhitzt und im Vakuum das Reaktionsprodukt abdestilliert. Es hat den Schmp. 131°, entspricht nach einer Anmerkung von Friedländer<sup>4)</sup> der Zusammensetzung  $C_{12}H_{10}O_4$  und soll die Konstitution VI eines Trioxy-diphenyläthers



VI.



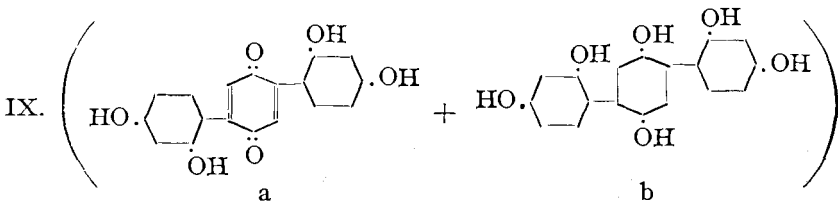
VII.



VIII.

besitzen. Auch hier zeigte die Nacharbeitung, daß Resorcin im Kern reagiert und somit ein 2,5,2',5'-Tetraoxy-biphenyl (Resorcyloxyhydrochinon) entsteht. Das Tetraacetat und die Oxydation zum Resorcyloxychinon (VIII), das noch zwei freie Hydroxylgruppen hat, beweisen die Richtigkeit dieser Auffassung.

Chinon und Resorcin reagieren überraschenderweise schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man sie in verdünnter (10-proz.) Schwefelsäure kondensiert. Das anfangs ausfallende, die Lösung intensiv violettrot färbende Chinon-Resorcin-Anlagerungsprodukt verwandelt sich unter dem Einfluß der Säure rasch in ein schwarzes Kondensationsprodukt, das Chinhydron des Di-resorcyloxychinons (Fiedler):



<sup>4)</sup> Fortschr. Teerfarben-Fabrikat. 5, 671.

wobei sich die Lösung entfärbt. Reduziert man diese Verbindung mit Zinnchlorür in kochendem Eisessig, so erhält man das krystallisierte Di-resorcylohydrochinon (IXb) oder Hexaoxy-terphenyl, das in heißem Wasser leicht löslich ist und daraus mit 1 Mol. fest haftenden Krystall-Wassers krystallisiert, das erst im Vakuum in der Wärme entweicht. Die Hexaoxyverbindung ist sehr luft-empfindlich.

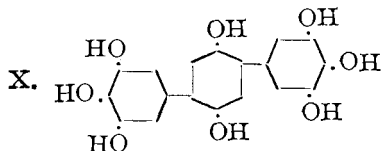
Die Oxydation des Chinhydrons zum Diresorcylochinon (IXa) wollte lange nicht gelingen, weil sehr leicht braune, schwerlösliche Stoffe durch andersartigen (am Resorcinrest?) Eingriff der Oxydationsmittel wie Eisenchlorid oder Bleioxyd entstehen. Schließlich führte auch hier Benzochinon als Oxydationsmittel in kochender wäßriger Lösung des Chinhydrons zum Ziel. Die Hydroxyl-Bestimmung des Diresorcylochinons zeigte, daß auch hier zweimal Kern-Kondensation eingetreten ist, da vier freie Hydroxyle vorhanden sind.

Die Kondensationsmethode mit kalter verd. Schwefelsäure läßt sich auch auf den Resorcin-monomethyläther anwenden, wo sie aber nicht so rasch zum Ziel führt. Auch bei Phenol und Chinon konnte erst nach mehrtägigem Schütteln die Bildung von *p,p'*-Dioxy-2,5-diphenylchinon nachgewiesen werden. Es ist sehr bemerkenswert, daß Resorcin derartig leicht mit Chinon reagiert, obwohl andere *m*-Derivate des Benzols, wie *m*-Xylol oder *m*-Kresol, viel schwerer als Toluol bzw. Phenol reagieren. Die hemmende Wirkung der zur Kondensationsstelle *o*-ständigen Methylgruppe kommt somit der zweiten Hydroxylgruppe im Resorcin keineswegs zu.

## 2. Benzochinon und Pyrogallol.

Wir haben das Verhalten von Benzochinon gegen Pyrogallol besonders deshalb untersucht, weil Willstätter und Heiss<sup>5)</sup> bei der Purpurogallin-Bildung aus Pyrogallol in zweiter Phase eine Reaktion annehmen, die unserer Reaktion analog ist, nämlich die Kondensation von Oxy-*o*-chinon (aus Pyrogallol gebildet) mit Pyrogallol zu Hexaoxy-biphenyl.

Unsere Versuche mit Resorcin zeigen, daß sehr wohl in wäßriger Lösung unter ganz gelinden Kondensations-Bedingungen solche Reaktionen zwischen Chinon und Phenolen stattfinden können. Mit Pyrogallol ließ sich Benzochinon aber in verd. Schwefelsäure nicht kondensieren, weil Chinon dabei lediglich als Oxydationsmittel wirkt und Purpurogallin bildet. Dagegen gelang es mittels Aluminiumchlorids in Schwefelkohlenstoff-Lösung, Chinon mit 2 Mol. Pyrogallol in Reaktion zu bringen. Das Di-pyrogallylhydrochinon (X) entsteht dabei in Form seines violetten Chinhydrons. Reduktion



und gleichzeitige Acetylierung mit [Zinkstaub, Eisessig und Essigsäureanhydrid liefert das Oktaacetat des Di-pyrogallylhydrochinons. Auch hier reagiert also Pyrogallol im Kern mit dem Benzochinon.

<sup>5)</sup> A. 433, 17 [1923].

Willstätter und Heiss haben aus Gallussäure unter Abspaltung von Kohlensäure Purpurogallin-carbonsäure erhalten<sup>6)</sup> und nehmen deshalb mit Recht an, daß Pyrogallol in der *p*-Stellung zum mittleren Hydroxyl und nicht vicinal reagiert. Die gleiche Auffassung liegt unseren Formulierungen zugrunde.

Die beschriebenen Oxy-chinone sind meist gelbbraune bis schwarzbraune Beizenfarbstoffe, bei einigen Chinonen und Leukoverbindungen wurden auch Gerbwirkungen festgestellt.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1. Chinon und Resorcin.

##### a) Monoresorcy-l-chinon.

Monoresorcy-l-hydrochinon: 22 g Resorcin und 21.6 g Benzochinon werden in einer Retorte geschmolzen und im Vakuum bei 250° überdestilliert. Ausbeute 15.52 g. Das Kondensationsprodukt krystallisiert aus Benzol in langen, farblosen Nadeln, welche bei 131° unter CO<sub>2</sub> schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther; mäßig löslich in Benzol, Ligroin; schwer löslich in Schwefelkohlenstoff. Natronlauge löst olivgrün.

0.4497 g Sbst.: 1.0860 g CO<sub>2</sub>, 0.1991 g H<sub>2</sub>O. — 0.3103 g Sbst.: 0.7493 g CO<sub>2</sub>, 0.1284 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 66.05, H 4.59. Gef. C 65.86, 65.86, H 4.92, 4.60.

Acetylbestimmungen: 15 ccm Pyridin-Acetat-Gemisch angew. entsprechen 79.3 ccm *n*/<sub>2</sub>-NaOH. — 0.7119 g Sbst. verbr. zur Rücktitration 53.15 ccm *n*/<sub>2</sub>-NaOH. — 0.5516 g Sbst. verbr. zur Rücktitration 59.1 ccm *n*/<sub>2</sub>-NaOH.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>. Ber. CH<sub>3</sub>.CO 44.56. Gef. CH<sub>3</sub>.CO 44.64, 44.47.

Acetylderivat: 2 g der Leukoverbindung werden in einer Mischung aus 10 g Essigsäure-anhydrid und 10 g Pyridin gelöst und 1/4 Stde. im kochenden Wasserbade erwärmt. Die mit Wasser gefällte Acetylverbindung (1.8 g) wird durch Umkrystallisieren aus Ligroin gereinigt; lange, farblose Nadeln vom Schmp. 120° (unter CO<sub>2</sub>). Leicht löslich in Essigester, Chloroform und Benzol; mäßig löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und in kochendem Wasser. Unlöslich in kalter Natronlauge, beim Kochen tritt Verseifung ein.

0.1914 g Sbst.: 0.4349 g CO<sub>2</sub>, 0.0832 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 62.17, H 4.66. Gef. C 61.97, H 4.83.

Monoresorcy-l-chinhydrone und -chinone: Durch Oxydation einer konz. wäßrigen Lösung des Monoresorcy-l-hydrochinons mit Ferrichlorid kann das Monoresorcy-l-chinhydrone erhalten werden. Es ist von schwarzbrauner Farbe, löslich in Wasser und kann mit Ferrichlorid weiter zum Chinone oxydiert werden. Die Oxydation der Leukoverbindung zum Chinone gelingt rascher mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung bei ca. 50°, wobei sich die Flüssigkeit stark erwärmt. Die Substanz wird durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigt, krystallisiert in braunen Nadelchen und zersetzt sich bei 280°.

Das Chinone ist in kochendem Wasser etwas, in kochendem Chloroform nur spureweise löslich; löslich in Aceton, Pyridin, Natronlauge, Eisessig und Alkohol; in Schwefelkohlenstoff, Äther, Benzol unlöslich; in Ligroin in der Kälte und in der Hitze unlöslich. In Eisessig gelöst, kann die Substanz

<sup>6)</sup> a. a. O.

mit Zinkstaub durch schwaches Anwärmen wieder zu der Leukoverbindung reduziert werden. Da letztere in den gewöhnlichen Solvenzien sehr leicht löslich ist, kann sie durch Zusatz von Essigsäure-anhydrid in ihr Acetyl-derivat übergeführt werden, welches dann mit Wasser fast quantitativ ausgefällt werden kann. Das Chinon färbt chromgebeizte Wolle braun.

0.1913 g Sbst.: 0.4655 g CO<sub>2</sub>, 0.0661 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 66.67, H 3.70. Gef. C 66.37, H 3.84.

Acetylbestimmungen: 20 ccm Pyridin-Acetat-Gemisch angew. entsprechen 93.85 ccm  $n/2$ -NaOH. — 0.4845 g Sbst. verbr. zur Rücktitration 84.9 ccm  $n/2$ -NaOH. — 0.3676 g Sbst. verbr. zur Rücktitration 86.95 ccm  $n/2$ -NaOH.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Ber. CH<sub>3</sub>.CO 28.67. Gef. CH<sub>3</sub>.CO 28.61, 29.09.

### b) Diresorcyl-chinon.

Diresorcyl-chinhydrone (Herta Fiedler): 10.8 g Benzochinon ( $1/10$  Mol.) werden in 10-proz. Schwefelsäure suspendiert (500 ccm), 55 g Resorcin ( $1/2$  Mol.) werden in 200 ccm verd. Schwefelsäure gelöst und langsam zum Chinon gegossen. Es tritt sofort Rotfärbung ein; in wenigen Minuten beginnt ein dichter Niederschlag auszufallen, der nach etwa 1 Stde. abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wird. Ausbeute an Rohprodukt 17.5 g = 58% d.Th. an Chinhydrone. Die Mutterlauge darf kaum mehr gefärbt sein.

Das Diresorcyl-chinhydrone löst sich in heißem Wasser braunrot, mit Soda starke Farbvertiefung nach rotbraun, mit Natronlauge olivbraun, Wolle wird aus kochendem Bade rotbraun angefärbt; Äther löst ziemlich schwer braun, konz. Schwefelsäure im ersten Augenblick mit blaugrünem Stich, dann mißfarben gelb.

Das aus Wasser wiederholt umkrystallisierte Produkt kam zur Analyse: 0.1165 g Sbst.: 0.2840 g CO<sub>2</sub>, 0.0464 g H<sub>2</sub>O.

Chinhydrone C<sub>36</sub>H<sub>24</sub>O<sub>12</sub>. Ber. C 66.44, H 4.29. Gef. C 66.51, H 3.98.

Diresorcyl-chinon (Huppmann): 1.1 g Chinhydrone werden in 100 g kochendem Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0.2 g Benzochinon in 50 g kochendem Wasser oxydiert. Die Substanz wird durch Lösen in Aceton und Fällen mit Benzol gereinigt. Sie krystallisiert aus Wasser in kleinen, dunkelbraunen Nadeln, schmilzt bei 345° (unter CO<sub>2</sub>). Ausbeute 0.8 g. Das Chinon färbt chromgebeizte Wolle intensiv dunkelbraun.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Alkalien, unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

0.1173 g Sbst.: 0.2859 g CO<sub>2</sub>, 0.0400 g H<sub>2</sub>O. — 0.0118 g Sbst.: 0.1991 g CO<sub>2</sub>, 0.0301 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 66.67, H 3.70. Gef. C 66.47, 66.38, H 3.79, 4.08.

Acetylbestimmung: 15 ccm Pyridin-Acetat-Gemisch angew. entsprechen 70.2 ccm  $n/2$ -NaOH. — 0.2852 g Sbst. verbr. zur Rücktitration 63.1 ccm  $n/2$ -NaOH.

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>. Ber. CH<sub>3</sub>.CO 34.96. Gef. CH<sub>3</sub>.CO 35.36.

Molekulargewichts-Bestimmung nach der kryoskopischen Methode: 0.1023 g Sbst. in 23.79 g Anilin:  $\Delta = 0.08^\circ$ . — C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Ber. M.-G. 324. Gef. M.-G. 315.5.

Durch längeres Ausziehen des Chinhydrone mit kochendem Benzol im Soxhlet-Apparat können die beiden Komponenten erhalten werden; das Diresorcyl-chinon bleibt in der Hülse zurück, das Di-resorcyl-hydrochinon krystallisiert im Benzol schon während des Kochens aus. Letzteres enthält noch Krystall-Benzol und schmilzt deshalb schon bei 120°.

Diorescyl-hydrochinon (Herta Fiedler): Das Chinhydron wird in Eisessig gelöst und mit Zinnchlorür-Lösung kurze Zeit gekocht; beim Abkühlen fällt ein fast farbloser Körper aus. Durch Umkrystallisieren aus verd. Salzsäure mit etwas Zusatz von Zinnchlorür oder schwefliger Säure erhält man das Hydrochinon rein in mikroskopischen Nadelchen. Schmp. unt. Zers. 193—195° (unkorr.). Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, heißem Wasser, in Natronlauge mit gelbbrauner Farbe, in Soda rot, unlöslich in Äther.

Die Analyse stimmt genau auf die Formel mit 1 Mol. Krystall-Wasser.

0.1380 g Sbst.: 0.3173 g CO<sub>2</sub>, 0.0645 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. C 62.77, H 4.67. Gef. C 62.72, H 5.24.

Im Vakuum bei Wasserbad-Temperatur zur Gewichtskonstanz getrocknet, wird der Körper wasser-frei.

0.0988 g Sbst.: 0.2393 g CO<sub>2</sub>, 0.0386 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 66.24, H 4.32. Gef. C 66.07, H 4.37.

### 2. Dipyrogallyl-hydrochinon (Oktacetylderivat).

2.7 g Benzochinon, in 270 g Schwefelkohlenstoff gelöst, werden mit 6.3 g Pyrogallol (in 100 g Schwefelkohlenstoff suspendiert) und 7.5 g Aluminiumchlorid versetzt und 3 Stdn. in einer Glasstöpsel-Flasche in einer Schüttelmaschine kräftig geschüttelt. Das schwarze Chinhydron wird abgesaugt; es kann nicht vom überschüssigen Aluminiumchlorid durch Aufgießen auf Eis-Salzsäure befreit werden da es selbst sowohl in Wasser als auch in Salzsäure sehr leicht löslich ist. 2 g Chinhydron werden zur Reduktion und Acetylierung unter Zusatz von etwas wasser-freiem Natriumacetat in 20 g Essigsäure-anhydrid gelöst, vom ungelösten Aluminiumchlorid abfiltriert, einige Tropfen Essigsäure zugefügt und mit Zinkstaub längere Zeit gekocht. Die braune Lösung wird fast farblos; nach dem Abkühlen wird in kaltes Wasser gegossen. Durch Umkrystallisieren aus 10-proz. Essigsäure wird das Acetylderivat in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 158° erhalten. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Alkohol, Benzol; schwer löslich in kochendem Wasser und Äther; unlöslich in Natronlauge.

0.0583 g Sbst.: 0.1252 g CO<sub>2</sub>, 0.0237 g H<sub>2</sub>O. — 0.1034 g Sbst.: 0.2222 g CO<sub>2</sub>, 0.0426 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>34</sub>H<sub>30</sub>O<sub>16</sub>. Ber. C 58.79, H 4.32. Gef. C 58.57, 58.61, H 4.52, 4.58.

Acetylbestimmung: 0.3415 g Sbst. verbr. zur Neutralisation 39.25 ccm n/10-NaOH.

C<sub>34</sub>H<sub>30</sub>O<sub>16</sub>. Ber. CH<sub>3</sub>.CO 49.57. Gef. CH<sub>3</sub>.CO 49.42.

### 3. Resorcyl- $\alpha$ -naphthochinon.

a) Resorcyl- $\alpha$ -naphthohydrochinon: 1.58 g  $\alpha$ -Naphthochinon, in 15 g Eisessig gelöst, werden mit 1.1 g Resorcin in 5 g Eisessig versetzt. Durch Zusatz von 20 Tropfen verd. Schwefelsäure (1:1) und schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Lösung dunkelbraun. Verdünnt man nach dem Erkalten mit Wasser, so scheidet sich das Kondensationsprodukt in farblosen Nadeln ab, welche sich an der Luft braun färben. Durch Umkrystallisieren aus Benzol läßt sich die Substanz reinigen. Ausbeute 90% d. Th. Schmp. 167° (unter CO<sub>2</sub>, uncorr.). Leicht löslich in Essigester, Alkohol, Aceton, mäßig löslich in Chloroform, Äther, schwer in Benzol und Wasser. Alkalien lösen mit mattgrüner Farbe, allmählich geht die Farbe in braun über; die Lösung schäumt.

0.0976 g Sbst.: 0.2556 g CO<sub>2</sub>, 0.0404 g H<sub>2</sub>O. — 0.1162 g Sbst.: 0.3041 g CO<sub>2</sub>, 0.0489 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 71.64, H 4.48. Gef. C 71.42, 71.37, H 4.60, 4.68.

Acetylbestimmungen: 15 ccm Pyridin-Acetat-Gemisch angew. entsprechen 76.20 ccm n/2-NaOH. — 0.5349 g Sbst. verbr. zur Rücktitration 60.20 ccm n/2-NaOH. — 0.6518 g Sbst. verbr. zur Rücktitration 56.80 ccm n/2-NaOH.

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>. Ber. CH<sub>3</sub>.CO 39.45. Gef. CH<sub>3</sub>.CO 39.55, 39.33.

b) Resorcyll- $\alpha$ -naphthochinon: 3 g des Hydrochinons werden in 40 g Eisessig gelöst und mit Eisenchlorid im Überschuß versetzt. Beim Verdünnen mit Wasser fällt das Chinon in braunen Nadeln aus, Schmp. aus Benzol 218°. Sehr leicht löslich in Aceton; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol; schwer in Schwefelkohlenstoff; sehr schwer in Ligroin und Wasser. Ausbeute fast quantitativ.

0.1462 g Sbst.: 0.3860 g CO<sub>2</sub>, 0.0524 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 72.18, H 3.75. Gef. C 72.01, H 3.98.

Acetylbestimmungen: 15 ccm Pyridin-Acetat-Gemisch angew. entsprechen 76.2 ccm n/2-NaOH. — 0.7862 g Sbst. verbr. zur Rücktitration 64.45 ccm n/2-NaOH. — 0.4375 g Sbst. verbr. zur Rücktitration 69.70 ccm n/2-NaOH.

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>. Ber. CH<sub>3</sub>.CO 24.57. Gef. CH<sub>3</sub>.CO 24.42, 24.31.

#### 4. Pyrogallyl- $\alpha$ -naphthochinon.

a) Pyrogallyl- $\alpha$ -naphthohydrochinon: Eine Lösung von 1.58 g  $\alpha$ -Naphthochinon in 10 g Eisessig wird unter Kohlensäure mit 1.26 g Pyrogallol in 5 g Eisessig versetzt. Durch Zufügen von 20 Tropfen verd. Schwefelsäure (1 : 1) wird die rotbraune Lösung dunkler. Nach schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade scheiden sich beim Erkalten farblose Nadeln ab, welche auf Zusatz von Wasser in fast quantitativer Ausbeute erhalten werden. Die Substanz muß unter Kohlensäure aufbewahrt werden, da sie sich sehr leicht oxydiert. Aus Eisessig Schmp. 245° (unter CO<sub>2</sub>). Der Körper ist leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol, Chloroform, sehr schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Wasser. Natronlauge löst zuerst grün, die schäumende Lösung wird aber bald mißfarben.

0.1946 g Sbst.: 0.4845 g CO<sub>2</sub>, 0.0733 g H<sub>2</sub>O. — 0.1155 g Sbst.: 0.2859 g CO<sub>2</sub>, 0.0455 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 67.60, H 4.23. Gef. C 67.90, 67.51, H 4.18, 4.37.

Acetylbestimmungen: 15 ccm Pyridin-Acetat-Gemisch angew. entsprechen 73.15 ccm n/2-NaOH. — 0.4913 g Sbst. verbr. zur Rücktitration 55.95 ccm n/2-NaOH. — 0.5524 g Sbst. verbr. zur Rücktitration 53.80 ccm n/2-NaOH.

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>. Ber. CH<sub>3</sub>.CO 43.52. Gef. CH<sub>3</sub>.CO 43.23, 43.30.

Das Acetylderivat, unter Zusatz von etwas Zinkstaub und Eisessig in üblicher Weise mit Essigsäure-anhydrid gewonnen, krystallisiert aus Eisessig in farblosen Nadelchen vom Schmp. 167°. Schwer löslich in Eisessig, Essig-ester und Alkohol.

0.0983 g Sbst.: 0.2271 g CO<sub>2</sub>, 0.0408 g H<sub>2</sub>O. — 0.1386 g Sbst.: 0.3199 g CO<sub>2</sub>, 0.0587 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>. Ber. C 63.16, H 4.45. Gef. C 63.00, 62.95, H 4.61, 4.70.

b) Pyrogallyl- $\alpha$ -naphthochinon: 1.42 g der Leukoverbindung, in 10 g Eisessig gelöst, werden mit einer Lösung von 0.53 g Benzochinon in 5 g Eisessig versetzt. Nach einiger Zeit scheiden sich schwarze Nadeln ab. Durch Zufügen von Wasser kann der Körper in 85-proz. Ausbeute erhalten werden. Aus Eisessig umkrystallisiert, Schmp. 270°. Sehr leicht löslich in



Aceton, mäßig in Äther, Alkohol, Chloroform, schwer in kochendem Benzol, sehr schwer in Wasser und Ligroin. In Alkali schäumende Lösung.

0.1112 g Sbst.: 0.2781 g CO<sub>2</sub>, 0.0340 g H<sub>2</sub>O. — 0.1248 g Sbst.: 0.3105 g CO<sub>2</sub>, 0.0422 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 68.08, H 3.54. Gef. C 68.21, 67.85, H 3.40, 3.76.

Acetylbestimmungen: 20 g Pyridin-Acetat-Gemisch angew. entsprechen 104.9 ccm  $n/2$ -NaOH. — 0.5177 g Sbst. verbr. zur Rücktitration 93.9 ccm  $n/2$ -NaOH. — 0.3566 g Sbst. verbr. zur Rücktitration 96.5 ccm  $n/2$ -NaOH. — 30 ccm Pyridin-Acetat-Gemisch angew. entsprechen 157.35 ccm  $n/2$ -NaOH. — 0.9581 g Sbst. verbr. zur Rücktitration 137.1 ccm  $n/2$ -NaOH.

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>. Ber. CH<sub>3</sub>.CO 31.62. Gef. CH<sub>3</sub>.CO 31.59, 31.24, 31.42.

Acetylderivat: Hellbraune Nadelchen aus Benzol, Schmp. 194<sup>0</sup> unt. Zers. Aceton und Chloroform lösen sehr leicht, Äther, Alkohol, Benzol mäßig, Ligroin schwer, Wasser nicht.

0.1797 g Sbst.: 0.4253 g CO<sub>2</sub>, 0.0598 g H<sub>2</sub>O. — 0.2013 g Sbst.: 0.4793 g CO<sub>2</sub>, 0.0748 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 64.70, H 3.92. Gef. C 64.54, 64.93, H 3.69, 4.13.

### 5. $\alpha$ -Naphtholyl- $\alpha$ -naphthochinon.

a) Hydrochinon: 1.58 g  $\alpha$ -Naphthochinon, in 10 g Eisessig gelöst, werden mit einer Lösung von 1.44 g  $\alpha$ -Naphthol in 5 g Eisessig versetzt. Die rotbraune Flüssigkeit scheidet auf Zusatz von 20 Tropfen verd. Schwefelsäure (1 : 1) nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade farblose Nadeln ab, welche sich an der Luft nach einiger Zeit violett färben. Die Substanz wird durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von 10% Benzol und 90% Ligroin gereinigt. Schmp. bei 243<sup>0</sup> (unter CO<sub>2</sub>) unt. Zers. Aceton und Äther lösen sehr leicht, Chloroform Alkohol, Benzol leicht, kochendes Ligroin schwer. Konz. Alkalien lösen schwer, verdünnte leicht, die schäumende Lösung ist zuerst grün, später braun.

0.1925 g Sbst.: 0.5598 g CO<sub>2</sub>, 0.0832 g H<sub>2</sub>O. — 0.1025 g Sbst.: 0.2979 g CO<sub>2</sub>, 0.0452 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 79.47, H 4.63. Gef. C 79.31, 79.26, H 4.80, 4.90.

Acetylbestimmungen: 15 ccm Pyridin-Acetat-Gemisch angew. entsprechen 75.35 ccm  $n/2$ -NaOH. — 0.3826 g Sbst. verbr. zur Rücktitration 67.85 ccm  $n/2$ -NaOH. — 0.5172 g Sbst. verbr. zur Rücktitration 64.95 ccm  $n/2$ -NaOH.

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>. Ber. CH<sub>3</sub>.CO 30.14. Gef. CH<sub>3</sub>.CO 29.74, 30.49.

Acetylderivat: Farblose Nadeln aus Eisessig, Schmp. 336<sup>0</sup> (unter CO<sub>2</sub>) unt. Zers. Chloroform, Benzol lösen leicht, Äther, Alkohol schwer.

0.1745 g Sbst.: 0.4650 g CO<sub>2</sub>, 0.0763 g H<sub>2</sub>O. — 0.1161 g Sbst.: 0.3091 g CO<sub>2</sub>, 0.0514 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 72.89, H 4.67. Gef. C 72.67, 72.61, H 4.86, 4.92.

b)  $\alpha$ -Naphtholyl- $\alpha$ -naphthochinon: Die Oxydation gelingt sowohl bei Anwendung von Benzochinon als Oxydationsmittel als auch von Ferrichlorid. 2 g der Leukoverbindung werden in 30 g Eisessig gelöst und mit Eisenchlorid-Lösung im Überschuß versetzt. Beim Verdünnen mit Wasser fällt das schokoladebraune Chinon aus. Aus 20-proz. Essigsäure umkrystallisiert: feine Nadelchen, Schmp. 175<sup>0</sup> unter gleichzeitiger Zersetzung. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Chloroform und Essigester, schwer in Ligroin, sehr schwer löslich in Wasser. Lösung in Alkalien anfangs moosgrün, später hellbraun.

0.1023 g Sbst.: 0.2993 g CO<sub>2</sub>, 0.0386 g H<sub>2</sub>O. — 0.1201 g Sbst.: 0.3512 g CO<sub>2</sub>, 0.0457 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 80.00, H 4.00. Gef. C 79.79, 79.75, H 4.19, 4.23.

Acetylbestimmungen: 15 ccm Pyridin-Acetat-Gemisch angew. entsprechen 75.35 ccm *n*/<sub>2</sub>-NaOH. — 0.6345 g Sbst. verbr. zur Rücktitration 71.05 ccm *n*/<sub>2</sub>-NaOH. — 0.3530 g Sbst. verbr. zur Rücktitration 73.1 ccm *n*/<sub>2</sub>-NaOH.

C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. CH<sub>3</sub>.CO 12.57. Gef. CH<sub>3</sub>.CO 12.77, 12.03.

Acetylderivat: 2 g des Chinons werden mit 25 g Pyridin-Acetat-Gemisch  $\frac{1}{4}$  Stde. im kochenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten fällt das Acetylderivat auf Zusatz von Wasser als gelbe Nadelchen aus. Aus Hexahydro-toluol Schmp. 221°. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin.

0.2122 g Sbst.: 0.5990 g CO<sub>2</sub>, 0.0856 g H<sub>2</sub>O. — 0.1631 g Sbst.: 0.4600 g CO<sub>2</sub>, 0.0621 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 77.19, H 4.09. Gef. C 76.99, 76.92, H 4.48, 4.23.

## 260. H. Hünecke: Lichtabsorption einiger aromatischer Amino-säuren im Ultraviolett.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster.]

(Eingegangen am 5. Mai 1927.)

Die vorliegende Arbeit<sup>1)</sup> knüpft an eine kürzlich<sup>1a)</sup> veröffentlichte Untersuchung über die Absorption einfacher Carbonsäuren im Ultraviolett, sowie frühere Messungen bei Amino-säuren<sup>2)</sup> an. In der erstgenannten Arbeit wurde u. a. Folgendes festgestellt: Durch Salzbildung (mit durchlässigen Kationen) verschiebt sich die Absorption der aliphatischen Carbonsäuren nach Ultraviolett; die gleiche Verschiebung erleidet die Absorption der Phenyl-essigsäure infolge Salzbildung, falls man die zum kurzwelligen Ultraviolett liegende Absorption berücksichtigt. Die Esterbildung ist bei den einfachen aliphatischen Carbonsäuren nicht als optisch indifferenten Vorgang aufzufassen; in allen Fällen wird durch Einführung von Alkylen die Absorptionskurve der Säuren in spezifischer Weise geändert, in einigen Fällen absorbiert die Säure stärker als der Ester.

In der vorliegenden Untersuchung sind die Absorptionsverhältnisse einiger aromatischer Amino-säuren quantitativ untersucht, um etwa Beziehungen zu ihrer Konstitution aufzufinden. Vorher scheint es notwendig, eine aromatische Carbonsäure von unveränderlicher Konstitution in der gleichen Richtung zu untersuchen. Als Beispiel wählten wir die Salicylsäure, die eine verhältnismäßig einfache Absorptionskurve aufweist; es ist auch nicht wahrscheinlich, daß durch Salz- und Esterbildung die phenolische Hydroxylgruppe wesentlich verändert wird.

<sup>1)</sup> Die vorliegende, sowie die frühere Arbeit (B. 59, 510 [1926]) bilden den wesentlichen Inhalt der Dissertation des Verfassers, Münster 1926.

<sup>1a)</sup> H. Ley und H. Hünecke, B. 59, 510 [1926].

<sup>2)</sup> H. Ley und Zschacke, B. 51, 1700 [1924].