

Wir haben je 5 g des Acetates in 12.5 ccm trocknen Chloroforms gelöst und die Lösung auf  $-20^{\circ}$  abgekühlt. Wir versetzten sie dann mit 12.5 ccm einer ebenfalls auf  $-20^{\circ}$  abgekühlten Lösung von 1 g Natrium in 50 ccm Methylalkohol, und schüttelten von Zeit zu Zeit unter dauernder Kühlung. Nach einigen Minuten erstarrte die Flüssigkeit zu einer farblosen Gallerte, die noch 5 Min. im Kältebad belassen wurde. Hierauf versetzten wir mit 25 ccm Eiswasser, schüttelten gut durch, neutralisierten sorgfältig mit verd. Essigsäure, hoben die Chloroform-Schicht ab und dampften die wäßrige Lösung bei sehr niedriger Temperatur im Vakuum ein. Beim Versetzen des rückständigen Sirups mit einem Gemisch von 5 Tln. Alkohol und 1 Tl. Äther fiel ein weißer, leicht absaugbarer Niederschlag aus. Wir sammelten ihn auf einem Filter, verrieben ihn mehrmals mit 90-proz. Alkohol und lösten ihn in siedendem 80-proz. Alkohol. Beim Abkühlen schied sich der Rohrzucker in den bekannten, schönen, monoklinen Kristallen ab.

Genf, Organ. Laborat. d. Universität, 12. April 1929.

## 220. W. Kesting: Über eine charakteristische Farbreaktion von Chinon auf die Atomgruppe $E \begin{smallmatrix} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{smallmatrix} C-CH_2-C \begin{smallmatrix} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{smallmatrix} E^1$ .

(Eingegangen am 3. April 1929.)

Es war früher an anderer Stelle<sup>2)</sup> mitgeteilt worden, daß *p*-Benzochinon und  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthochinon, sowie Derivate dieser Chinone bei geeigneten Bedingungen mit Malonitril unter Bildung intensiv gefärbter Verbindungen reagieren. Inzwischen wurde erkannt, daß dieser Reaktion eine viel allgemeinere Bedeutung zukommt, und daß sie einen Spezialfall darstellt einer sehr charakteristischen Farbreaktion der genannten Chinone auf Verbindungen, welche die Atomgruppe  $E \begin{smallmatrix} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{smallmatrix} C-CH_2-C \begin{smallmatrix} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{smallmatrix} E^1$  enthalten, also Verbindungen, welche eine Methylengruppe gebunden an 2 C-Atome enthalten, die ihrerseits mehrfach an C oder andere mehrwertige Elemente gebunden sind.

Wenn man eine Spur einer Verbindung, welche diese Atomgruppe enthält, zusammen mit einer Spur eines der genannten Chinone in einem für die Reaktion geeigneten Lösungsmittel, etwa Alkohol, löst und dann einige Tropfen Ammoniak oder Alkali zufließen läßt, so färbt sich beim Umschütteln die ganze Lösung augenblicklich kräftig blau. Es genügen schon ganz geringe Substanzmengen, um eine sehr intensive Blaufärbung zu erzielen. Je nachdem, welches Chinon zu der Reaktion verwandt wird, ist die auftretende Färbung etwas verschieden. Bei Verwendung von *p*-Benzochinon und  $\alpha$ -Naphthochinon bildet sich ein schönes reines Blau, welches bei  $\alpha$ -Naphthochinon etwas ins Violette geht. Mit  $\beta$ -Naphthochinon entsteht eine mehr blaurote, mit Chloranil eine grünblaue Färbung. Bei Verwendung desselben Chinons ist die auftretende Färbung aber immer dieselbe. Sie ist also offenbar unabhängig von den weiteren Bestandteilen des Moleküls, welches die reagierende Atomgruppe enthält, und erscheint demnach als ganz spezielle Reaktion auf diese Atomgruppe.

<sup>1)</sup> E = mehrwertiges Element.

<sup>2)</sup> Ztschr. angew. Chem. **41**, 358, 745 [1928].

Die Gruppe muß als offene Kette in dem Molekül vorhanden sein. Mit Fluoren und Diphenyl-methan, welche die beiden in Betracht kommenden Doppelbindungen in einem Benzolring eingeschlossen enthalten, erfolgt die Reaktion nicht. Ebensovienig gibt Inden die Reaktion<sup>3)</sup>. Mit Phloroglucin, welches die genannte Gruppe völlig in cyclischer Bindung enthält, tritt statt der erwähnten Blaufärbung eine intensive Orangerot-Färbung ein. Vermutlich handelt es sich aber bei dieser Färbung überhaupt nicht um dieselbe, sondern um eine prinzipiell andere Reaktion.

Sehr charakteristisch für die Reaktion ist, daß sie nur dann erfolgt, wenn das Lösungsmittel ein Stoff ist, der basische Eigenschaften betätigen kann, wie Wasser, Alkohol, Glycerin, Pyridin, Dimethylamin, Ammoniak, Alkali usw. In einem solchen Lösungsmittel — oder, was schließlich auf dasselbe herauskommt, wenn einem indifferenten Lösungsmittel genügende Mengen eines solchen Stoffes zugesetzt werden — erfolgt die Reaktion aber auch nur dann, wenn ein bestimmter, für die einzelnen Substanzen verschiedener,  $p_H$ -Wert überschritten ist. Ist dieser  $p_H$ -Wert für eine Substanz kleiner als der  $p_H$ -Wert des entsprechenden Lösungsmittels, so erfolgt die Reaktion mehr oder weniger schnell bereits in dem reinen Lösungsmittel, ohne weiteren Zusatz einer stärkeren Base. Ist der erforderliche  $p_H$ -Wert aber größer als der des Lösungsmittels, so muß durch Zusatz geringer Mengen von Ammoniak oder Alkali der  $p_H$ -Wert des Lösungsmittels entsprechend vergrößert werden, um die Reaktion einzuleiten. Z. B. reagieren Malonitril und Cyanessigester bereits in wäßriger oder alkoholischer Lösung mit *p*-Benzochinon und  $\alpha$ -Naphthochinon, Acetessigester und Malonester hingegen erst bei Zusatz geringer Mengen Ammoniak oder Alkali. In indifferenten Lösungsmitteln, wie Äther, Benzol, Benzin usw., die nicht zur Betätigung basischer Eigenschaften befähigt sind, erfolgt die Reaktion auch bei längerem Stehen nicht.

In solchen Lösungsmitteln, die zwar als Basen fungieren, die aber mit Chinon chinhydron-artige Molekülverbindungen bilden, wie Anilin, Toluidin, Phenol, verhindert die Bildung dieser Chinhydron-Komplexe den Eintritt der beschriebenen Reaktion. Die charakteristische Blaufärbung bleibt aus, und es treten dafür andere Färbungen auf.

Mit Anthrachinon, Anthrachinon-Derivaten, sowie mit Phenanthrenchinon und Anthradichinon erfolgt die Reaktion nicht.

Die bei der Reaktion auftretenden lebhaften Blaufärbungen sind in Gegenwart größerer Mengen Ammoniak oder Alkali bei den meisten Substanzen nicht lange beständig, sie gehen über verschieden gefärbte Zwischenstufen allmählich in braun über.

Die allgemeine Gültigkeit der Reaktion fand sich bisher an sämtlichen die genannte Atomgruppe enthaltenden Stoffen bestätigt, welche zum Versuch zur Verfügung standen: Malonitril, Cyan-essigester, Malonsäure-diäthylester, Acetessigester, Benzoyl-essigester, Cyan-acetamid, Acetyl-aceton, Benzoyl-aceton<sup>4)</sup>.

---

<sup>3)</sup> Nach frdl. Mitteilung von Hrn. Prof. E. Ott, Münster i. W., tritt mit Benzylcyanid bei Verwendung von *p*-Chinon die Reaktion nicht ein, wohl aber bei Verwendung von  $\alpha$ -Naphthochinon.

<sup>4)</sup> Mehrere dieser Substanzen stellte mir in liebenswürdiger Weise Hr. Prof. E. Ott, Münster i. W., zu meinen Versuchen zur Verfügung, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank sagen möchte.

## Die Ausführung der Reaktion.

Die Reaktion läßt sich als einfacher Reagensglas-Versuch leicht und schnell ausführen. Am besten eignet sich für die praktische Ausführung die Verwendung von *p*-Benzochinon oder  $\alpha$ -Naphthochinon. Man stellt sich zweckmäßig von einem dieser Chinone eine ca. 1<sup>0</sup>/<sub>100</sub>-alkohol. Lösung auf Vorrat her. Von der Substanz, mit der die Reaktion ausgeführt werden soll, löst man 1–2 Tropfen, bzw. von festen Substanzen eine entsprechende Menge in etwa 2–3 ccm Alkohol, und vermischt diese mit einer gleichen Menge der Chinon-Lösung. Tritt die Reaktion nicht schon beim Zusammengeben der beiden Komponenten ein, so läßt man zu diesem Gemisch langsam am Rande des Reagensglases 1–2 Tropfen Ammoniak zufließen. Es bildet sich dann zuerst am Boden des Reagensglases die tiefblaue Farbe, die sich beim Umschütteln augenblicklich der ganzen Lösung mitteilt. Wenn zuviel Ammoniak zugesetzt wurde, geht die blaue Farbe bei Verwendung von *p*-Chinon meist schnell in rot und dann in braun, bei Verwendung von  $\alpha$ -Naphthochinon zuerst in grün und dann in braun über, wie dieses früher a. a. O. am Beispiel des Malonitrils näher beschrieben worden ist.

An Stelle von Alkohol kann evtl. auch Wasser als Lösungsmittel benutzt werden. Auch mit Äther als Lösungsmittel läßt sich die Reaktion ausführen, und zwar in der Weise, daß man die entsprechenden ätherischen Lösungen zusammen gibt, das Lösungsgemisch mit schwach ammoniakalischem Wasser unterschichtet und dann öfte umschüttelt. Das Wasser färbt sich dann allmählich intensiv blau.

Barmen, den 27. März 1929. Laborat. d. Arti-Akt.-Ges.

## 221. Roland Scholl und Lothar Wanka: Über Anthrahydrochinon-1.5-dicarbonensäure-dilactone.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 18. April 1929.)

Wie Anthrahydrochinon- und 2-Methyl-anthrahydrochinon-1-carbonsäure durch Essigsäure-anhydrid zu Anthrahydrochinon- bzw. 2-Methyl-anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lacton, so wird, wie wir vor kurzem berichtet haben, Anthrahydrochinon-1.5-dicarbonensäure durch Essigsäure-anhydrid zu Anthrahydrochinon-1.5-dicarbonensäure-dilacton anhydriert<sup>1)</sup>. Die gleichen Lactone ließen sich ferner nach einer früheren Mitteilung<sup>2)</sup> durch Reduktion der einfachen und gemischten Anhydride der entsprechenden Anthrachinon-carbonsäuren mit Natriumhydrosulfit erhalten, ohne daß man die Anthrahydrochinon-Zwischenstufe zu isolieren braucht. Weitere Versuche<sup>3)</sup> an den Anthrachinon-1-carbonsäuren haben gezeigt, daß die entsprechenden Lactone auch entstehen, wenn man die Säure-ester, Säureamide und Säurechloride mit Natriumhydrosulfit oder Zinkstaub in Eisessig oder alkalischen Mitteln behandelt. Nach derselben Mitteilung entsteht das Lacton auch aus Anthrachinon-1-carbonsäure-ester mit Kupfer und konz. Schwefelsäure, freilich in recht geringer Menge<sup>4)</sup>, da es unter diesen Bedingungen zu wenig beständig ist.

1) Scholl, Böttger, Hass, B. 62, 619 [1929].

2) Scholl, Hass, Meyer, B. 62, 113 [1929].

3) Scholl, Renner, B. 62, 1278 [1929].

4) a. a. O., S. 1279.