

211. Johannes Thiele: Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chinon und auf Dibenzoylstyrol.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 10. Mai.)

Oxyhydrochinontriacetat aus Chinon.

Essigsäureanhydrid wirkt für sich ¹⁾ oder bei Gegenwart von Natriumacetat ²⁾ auf Chinon unter starker Verschmierung und Bildung von Hydrochinondiacetat ein. Ganz anders verläuft die Reaction bei Gegenwart einer geringen Menge Schwefelsäure. Es entsteht dann glatt Oxyhydrochinontriacetat,



Die Reaction ist das vollkommene Analogon der Bildung von Chlorhydrochinondiacetat aus Acetylchlorid und Chinon ³⁾ und der Bildung von Dioxydiphenylsulfon aus Benzolsulfinsäure und Chinon ⁴⁾.

150 g Chinon werden allmählich in 400—450 g käufliches Essigsäureanhydrid eingetragen, welchem etwa 10 ccm concentrirte Schwefelsäure zugesetzt sind. Das Chinon löst sich unter starker Erwärmung sehr schnell auf; man hält die Temperatur durch Kühlung auf 40—50° und giesst, wenn alles Chinon eingetragen ist und keine Wärme mehr entwickelt wird, in viel Wasser. Das Triacetat fällt als rasch erstarrendes Oel aus und wird aus Aethyl- oder besser Methyl-Alkohol umkrySTALLISIRT. Schmp. 96.5—97°, Ausbeute an reinem umkrySTALLISIRTEM Triacetat über 80 pCt. der Theorie. Der Körper ist identisch mit dem von Barth und Schreder ⁵⁾ dargestellten Triacetat des Oxyhydrochinons.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6$. Ber. C 57.14, H 4.76.

Gef. » 56.72, 57.08, » 4.82, 4.81.

Das Acetat zeigt einige charakteristische Farbreactionen, die auf der leichten Abspaltung von Oxyhydrochinon beruhen. Die wässrig-alkoholische Lösung entfärbt Permanganat erst auf Zusatz von Soda; Soda bewirkt in der Lösung eine röthliche, rasch verschwindende Färbung, die beim Schütteln mit Luft wiederkommt und beim Stehen ebenso schnell wieder verschwindet. Alkoholisches Kali giebt eine gelbe Lösung, die beim Kochen und Schütteln mit Luft unter Ausscheidung von Flocken dunkelgrün wird. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz farblos auf, auf Zusatz von wenig Wasser

¹⁾ Sarauw, Ann. d. Chem. 209, 129.

²⁾ Buchka, diese Berichte 14, 1327.

³⁾ H. Schulz, diese Berichte 15, 652.

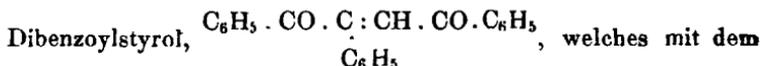
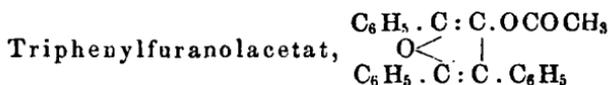
⁴⁾ Hinsberg, diese Berichte 27, 3259.

⁵⁾ Monatsh. f. Chem. 5, 393.

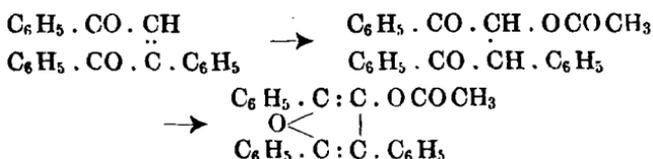
tritt eine rosenrothe Färbung ein, die durch viel Wasser wieder verschwindet. Das Acetat ist hoch über 300° fast vollkommen unzer setzt destillirbar.

Oxyhydrochinon.

Oxyhydrochinontriacetat ist durch Säuren oder Alkalien äusserst leicht verseifbar. Schon kurzes Kochen mit verdünnter Salzsäure spaltet Oxyhydrochinon ab, doch tritt beim Abdestilliren der Essigsäure selbst im Vacuum sehr starke Dunkelfärbung ein. Vortheilhafter kocht man das Acetat (50 g) mit etwa 100 ccm Methyl- oder Aethyl-Alkohol und 10 ccm Salzsäure eine Stunde lang, wobei alle Essigsäure in den Essigester übergeführt wird, und destillirt dann im Vacuum bei möglichst niedriger Temperatur zur Trockne. Das so erhaltene Oxyhydrochinon ist zwar auch noch blaugrau gefärbt, doch ist es schon recht rein, da sein Schmp. bei 137—138° liegt. (Reines Oxyhydrochinon schmilzt bei 140.5°.) Wendet man statt der Salzsäure Schwefelsäure an, so muss mit Wasser verdünnt und nach dem Sättigen mit Natriumsulfat mit Aether extrahirt werden. Man erhält dann ein noch weniger gefärbtes Präparat.



Chinon die Atomgruppierung $\text{CO} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO}$ gemeinsam hat, reagirt mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure ganz analog, indem auch hier Essigsäure angelagert wird. Das entstehende gesättigte γ -Diketon geht natürlich in ein Furanerivat über¹⁾:



5 g Dibenzoylstyrol werden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid übergossen, dem 1—2 ccm concentrirte Schwefelsäure zugesetzt sind. Man lässt einige Stunden in Eis stehen, bis sich aus der dunklen Flüssigkeit reichlich Triphenylfuranolacetat ausgeschieden hat (in höherer Temperatur tritt Sulfurirung ein), fällt mit Wasser und krystallisirt das Acetat aus Alkohol um, in welchem es auch in der Hitze ziemlich schwer löslich ist. Lange glänzende Prismen vom Schmp. 135°.

¹⁾ Vergl. die Bildung von Triphenylchlorfuran aus Dibenzoylstyrol und alkoholischer Salzsäure. Japp und Burton, Chem. Soc. 51, 430.

$C_{24}H_{18}O_3$. Ber. C 81.36, H 5.08.
Gef. » 81.42, 81.21, » 5.20, 5.30.

Die geringsten Spuren des Acetates lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll hellgrüner Fluorescenz, die besonders bei gelindem Erwärmen hervortritt. Alkoholisches Kali verseift das Acetat zu einer alkalilöslichen Verbindung, welche ein Umwandlungsproduct des zu erwartenden Triphenylfuranols zu sein scheint.

Das Gemisch von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure wirkt auch auf zahlreiche andere Körper sehr energisch acetylirend¹⁾, so erhält man aus beiden Naphtochinonen dasselbe 1.2.4-Trioxynaphtalintriacetat, aus Terephtalaldehyd ein Tetraacetat, $C_6H_4(CH \begin{smallmatrix} \text{OCOCH}_3 \\ \text{OCOCH}_3 \end{smallmatrix})_2$, je nach den Umständen in einer labilen und einer stabilen Modification, aus Acetessigester ein Oel, in welchem jedenfalls der schon beschriebene Acetyl- β -oxycrotonsäureester vorliegt.

Ersetzt man bei der Einwirkung auf Chinon die Schwefelsäure durch Chlorzink²⁾, so entsteht Chlorhydrochinondiacetat vom Schmp. 72°³⁾. Ich gedenke die hier angedeuteten Reactionen weiter zu verfolgen und auch das nun leicht zugängliche Oxyhydrochinon näher zu studiren.

212. Johannes Thiele und Robert Howson Pickard: Umlagerung des Benzalphenylhydrazons.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 10. Mai.)

β -Benzalphenylhydrazon.

Das gewöhnliche (α)-Benzalphenylhydrazon wird von Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure nicht acetylirt, sondern glatt in ein labiles Isomeres (β -Benzalphenylhydrazon) umgelagert.

α -Benzalphenylhydrazon wird mit etwa dem vierfachen Gewicht Essigsäureanhydrid übergossen und dann noch unter Eiskühlung mit etwas Anhydrid versetzt, welches eine geringe Menge Schwefelsäure oder Chlorzink enthält.

Man lässt in Eis stehen, bis alles Hydrazon gelöst ist, und fällt das neue Hydrazon durch Eingiessen in Wasser als weissen Nieder-

¹⁾ Eine ähnliche Acetylirung mit Anhydrid, Natriumacetat und Schwefelsäure hat schon Franchimont ausgeführt, diese Berichte 12, 1941.

²⁾ Vergl. Königs, diese Berichte 22, 1464; Cross und Bevan, Chem. Soc. 57, 2.

³⁾ Levy und Schultz, Ann. d. Chem. 210, 140.