

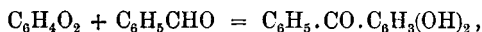
Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der
Albertus-Universität zu Königsberg i. Pr.

I. Über Synthesen durch Sonnenlicht;

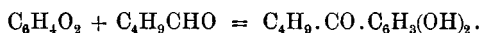
von H. Klinger.

(Eingelaufen am 8. Mai 1911).

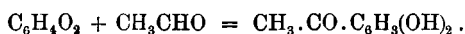
Im Jahre 1891 beobachteten Standke und ich¹⁾ die ersten Kernsynthesen aromatischer Verbindungen durch Sonnenlicht; aus *Benzochinon* und *Benzaldehyd* entstand *Benzohydrochinon*:



aus *Isovaleraldehyd* und *Benzochinon* *Isovalerohydrochinon*:



Später erhielten W. Kolvenbach und ich²⁾ durch Insolatation von *Benzochinon* und *Acetaldehyd* das *Acetohydrochinon*



Neue Beispiele dafür, hob ich damals hervor, wie durch das Sonnenlicht spielend Verbindungen erzeugt werden, die wir auf chemischem Wege nur durch gewaltsame und raffinierte Methoden darzustellen vermögen. Derart hatten Nencki und Schmid³⁾ das *Acetohydrochinon* durch Erhitzen von Hydrochinon und Eisessig mit Chlorzink gewonnen. Ich will ganz kurz bemerken, daß sich ähnlicher Weise auch *Valerohydrochinon* und *Benzo-hydrochinon* mit Hilfe von Chlorzink aus Hydrochinon und den betreffenden Säuren erhalten läßt — allerdings nicht in guter Ausbeute, neben dunkelgefärbten Stoffen; aus Benzoesäure und Hydrochinon entsteht auch nebenher das *Hydrochinondibenzoat* $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O}\cdot\text{COC}_6\text{H}_5)_2$, wie aus Schmelzsp. (199°) und Analyse hervorgeht.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1341 (1891).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1214 (1898).

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **23**, 547 (1881).

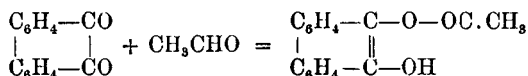
0,1715 g gaben 0,4748 CO₂ und 0,0719 H₂O.

0,1766 g „ 0,4889 CO₂ „ 0,0721 H₂O.

	Ber. für C ₂₀ H ₁₄ O ₄	Gef.	
C	75,44	75,49	75,52
H	4,44	4,31	4,57

Die Acidohydrochinone sind in Äther und Ligroin leicht löslich, wodurch sie ziemlich leicht rein erhalten werden konnten; durch Farbe, Schmelzpunkt, Überführung in die Chinhydrone waren sie leicht zu kennzeichnen.¹⁾

Das *Phenanthrenchinon* verhält sich Aldehyden gegenüber wesentlich anders als das Benzochinon, wie ich früher gezeigt habe²⁾; aus ihm entstehen Monoester des Phenanthrenhydrochinons; z. B.



Ähnlich mit Benzaldehyd und Isovaleraldehyd. Diese Lichtsynthese hat *ausgleichend* gewirkt, insofern das Chinon reduziert, der Aldehyd oxydiert erscheint.

Gemeinschaftlich mit Hrn. Walter Roerdansz habe ich diese Versuche fortgesetzt, allerdings schon vor geraumer Zeit und damals im pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Königsberger Universität.³⁾ *Phenanthrenchinon* wurde mit *Salicylaldehyd*, *Zimtaldehyd*, *Anisaldehyd*, *Furfurol* und *Chloral* insoliert. Als Lösungsmittel diente wasserfreies Benzol. Oft habe ich beobachtet, daß die Ergebnisse der Belichtung von der Natur des Lösungsmittels abhängen; so wirken z. B. Kohlenwasserstoffe wie Äthylbenzol auf Chinone ein. Bei Anwendung von Chloroform färbten sich die Insolationsprodukte gewöhnlich dunkler, auch Äther, Alkohol, Schwefelkohlenstoff beteiligten sich an der Reaktion.⁴⁾

¹⁾ Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1341 (1891).

²⁾ Diese Annalen **249**, 138 (1888).

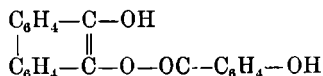
³⁾ Roerdansz, Beitrag zur Kenntnis durch Sonnenlicht bewirkter chemischer Synthesen, Inaug.-Dissert. Königsberg i. Pr., 1901.

⁴⁾ Vgl. diese Annalen **249**, 137 ff. (1888). Auch Berichte der niederrhein. Gesellschaft für Natur- und Heilkunde 1888, 31.

Die Versuche wurden in 70 cm langen Glasröhren von 2 cm lichter Weite ausgeführt. Sie waren bis zu zwei Drittel gefüllt und beim Zuschmelzen zu einer Kapillare ausgezogen, um die Sonnenwirkung an dünnen Schichten beobachten zu können. In die Röhren wurden Glasstäbe mit plattgedrückten Enden eingelegt, um die Insolationsprodukte, die sich an den Wandungen als feste Schichten ansetzen, beim Schütteln leichter entfernen zu können.

I. Besonnung von Phenanthrenchinon und Salicylaldehyd.

An einem sonnigen Maitage wurden mehrere Röhren mit je 10 g Phenanthrenchinon, 6 ccm Salicylaldehyd (spez. Gew. 1,173 bei 17°) und 50 ccm wasserfreiem Benzol dem Sonnenlichte ausgesetzt; ungefähr die Hälfte des Phenanthrenchinons ging anfangs in Lösung. Bereits nach einer halben Stunde war in der Kapillare die gelbrote Lösung entfärbt, nach einer Stunde zeigten sich an der am stärksten belichteten Seite weiße Krystallnadelchen, die sich rasch vermehrten; nach 2 Stunden war — bei öfterem Umschütteln — der Röhreninhalt zu einem Brei von gelblichen Krystallen erstarrt. Die Röhren wurden ungefähr 20 Tage insoliert; das Phenanthrenchinon war dann ganz verschwunden. Nach dem Öffnen der Röhren wurden die Benzollösungen, die tief burgunderrot aus sahen, von den Krystallen abgesaugt und diese mit Benzol nachgewaschen. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heißem Benzol oder Alkohol gewinnt man seidenglänzende, zu Büscheln oder sternförmig geordnete, schließlich weiße Nadeln, die an der Luft glanzlos erscheinen und einen Stich ins Gelbliche annehmen. Sie schmelzen bei 188° zu einer fast farblosen Flüssigkeit, lösen sich leicht in Äther, in heißem Chloroform, Benzol und Eisessig; in Ligroin und Petroläther sind sie fast unlöslich. Zur Analyse wurden sie bei 105° getrocknet; sie bestehen aus *Monosalicylphenanthrenhydrochinon*,



I.	0,2004 g	gaben	0,5576 CO ₂	und	0,0777 H ₂ O.
II.	0,2063 g	„	0,5731 CO ₂	„	0,0792 H ₂ O.
III.	0,2260 g	„	0,6273 CO ₂	„	0,0866 H ₂ O.
IV.	0,2770 g	„	0,7768 CO ₂	„	0,1132 H ₂ O.

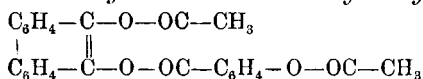
	Ber. für		I	II	III	IV
	C ₂₁ H ₁₄ O ₄					
C	76,33		75,86	75,74	75,70	76,36
H	4,28		4,37	4,30	4,29	4,32

Über die Natur dieser Verbindung gibt ihr Verhalten gegen wäßrige Alkalien und Ammoniak Aufschluß; sie löst sich darin beim Erwärmen rasch auf; die Lösung ist schmutzig braungrün gefärbt, grüne Flocken scheiden sich aus ihr ab — beim Schütteln an der Luft entfärbt sich die Lösung und die Flocken werden braun. Sie bestehen aus Phenanthrenchinon, durch Oxydation des zuerst gebildeten Hydrochinons entstanden; in der Lösung befindet sich salicylsaures Salz.

Um den quantitativen Verlauf der Insolations festzustellen, wurden 5 g Phenanthrenchinon mit 25 ccm, also einem großen Überschusse von Salicylaldehyd, und 50 ccm trockenem Benzol ungefähr 5 Wochen insoliert. Die Ausscheidung von Monosalicylphenanthrenhydrochinon betrug 4,5 g, aus den Benzollaugen wurden deren noch 2,6, im ganzen also 7,1 g gewonnen, was der theoretischen Ausbeute entspricht.

Die folgenden Versuche zeigen, daß es sich hier tatsächlich um eine Wirkung des direkten Sonnenlichtes handelt. Ein Rohr, mit 3 g Phenanthrenchinon, 1,8 ccm Salicylaldehyd und 8 ccm Benzol beschickt, blieb 6 Wochen im zerstreuten Tageslichte stehen, ohne daß eine Veränderung seines Inhalts eingetreten wäre; auch mehrstündiges Erhitzen, erst im siedenden Wasserbade, dann auf 130°, schließlich auf 180° blieb ohne Wirkung.

Phenanthrenhydrochinonacetat-acetylsalicylat,



Aus dem Insolationsprodukte durch Erwärmen mit Acetylchlorid am Rückflußkühler unter lebhafter Ent-

wicklung von Chlorwasserstoff erhalten; der Ester löst sich dabei mit braunroter Farbe. Aus der Lösung wird das Acetat durch Wasser abgeschieden und nach dem Trocknen aus wenig heißem Alkohol umkrystallisiert. Sternförmig gruppierte, weiße, seideglänzende Nadeln, die bei 151° zu einer stark lichtbrechenden, farblosen Flüssigkeit schmelzen. Das Diacetat ist in Eisessig leicht löslich; aus Benzol-Alkohol setzt es sich in gut ausgebildeten, stark lichtbrechenden, oktaederförmigen Krystallen ab. Dieselben schmolzen bei 143° , unterschieden sich aber der Zusammensetzung nach nicht von den bei 151° schmelzenden Nadeln. Wir haben diese Verhältnisse nicht weiter verfolgt.

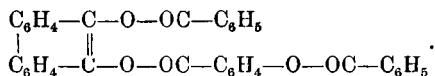
Zur Analyse wurde im Vakuum getrocknet.

0,1878 g gaben 0,4982 CO_2 und 0,0742 H_2O .

0,2718 g „ 0,7191 CO_2 „ 0,1076 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_6$	Gef.	
C	72,43	72,33	72,14
H	4,39	4,42	4,42

Phenanthrenhydrochinonbenzoat-benzoylsalicylat,



Durch Benzoylchlorid wird Salicylphenanthrenhydrochinon nur bei höheren Temperaturen angegriffen. Wir erhielten in üblicher Weise ein Rohprodukt, das beim Umkrystallisieren aus Eisessig weiße, bei 183° schmelzende Nadeln lieferte, die sich leicht in Chloroform und Benzol, weniger leicht in Alkohol und Petroläther lösten. Ihre Zusammensetzung entspricht ungefähr der des *Mono-benzoat's*, mehr aber noch der des unveränderten Hydrochinons. Ich gebe hier nur die Endzahlen der Analysen verschiedener Präparate.

	Ber. für		Gef.			
	$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_4$	$\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{O}_4(\text{COC}_6\text{H}_5)$	I	II	III	IV
C	76,33	77,38	76,81	77,36	76,53	76,13
H	4,28	4,18	4,15	4,17	4,10	4,24

Dagegen gelangt man leicht zum Dibenzoat, wenn man das Salicylphenanthrenhydrochinon mit der 5fachen Menge Benzoesäureanhydrids ungefähr eine halbe Stunde lang auf 150—160° erhitzt. Nachdem man das überschüssige Anhydrid mit Sodalösung entfernt und das Zurückbleibende aus Eisessig und Benzol umkrystallisiert hat, erhält man rein weiße, flache Krystallnadeln, die bei 216—217° zu einer hellgelben Flüssigkeit schmelzen. Sie bestehen aus dem *Benzoyl-benzoylsalicylphenanthrenhydrochinon*, dessen Formel oben gegeben wurde. In Benzol und in heißem Eisessig leicht, in Alkohol und in Petroläther schwer löslich.

0,0923 g gaben 0,2720 CO₂ und 0,0361 H₂O.

	Ber. für C ₃₅ H ₂₂ O ₆	Gef.
C	80,42	80,37
H	4,25	4,27

Nitrierung von Phenanthrenhydrochinonmonosalicylat.

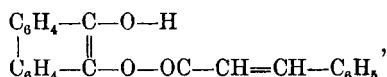
2,2 g desselben wurden mit 20 ccm Eisessig gemischt und dann unter Kühlung langsam mit 5 ccm gekühlter wasserfreier Salpetersäure (spez. Gew. 1,56) versetzt. Die entstandene rotgelbe Lösung blieb nun 8 Tage in einer Glocke über Wasser stehen; da keine Krystallisation erfolgte, wurde mit Wasser gefällt. Die gelben Flocken, die sich hierbei ausschieden, ließen sich leicht als Phenanthrenchinon erkennen; aus der Lösung konnte durch Eindampfen und Umkrystallisieren des Rückstandes aus heißem Wasser die von Hübner beschriebene *3,5-Dinitrosalicylsäure* vom Schmelzp. 172—173° erhalten worden.

Der Monosalicylester des Phenanthrenhydrochinons war also bei diesem Nitrierversuch unter Entstehung von Phenanthrenchinon und Dinitrosalicylsäure gespalten worden.

II. Besonnung von Phenanthrenchinon und Zimtaldehyd.

In den Vormittagsstunden eines klaren Junitages wurden 6,3 g Phenanthrenchinon (wie immer, fein gepulvert), 6,8 g Zimtaldehyd und 30 ccm wasserfreies

Benzol in oben angegebener Weise belichtet. Nach dreistündiger Belichtung schieden sich aus der rotbraunen Lösung gelbweiße, sternförmig gruppierte Nadeln aus, so massig, daß die Lösung breiig wurde. Nach 14tägiger Belichtung wurden sie abgesaugt und mehrmals mit Benzol gewaschen. Aus heißem Chloroform, Benzol oder Eisessig krystallisiert diese Verbindung, das *Phenanthrenhydrochinonmonocinnamat*,



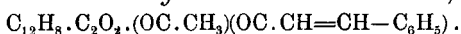
in seideglänzenden, weißen Krystallen vom Schmelzpunkt 193° . Aus Alkohol krystallisieren dendritisch angeordnete kanariengelbe Nadeln, die beim Umkrystallisieren aus Chloroform wieder rein weiß werden. In Petroläther schwer löslich; durch Natronlauge bei Luftzutritt in Zimtsäure und Phenanthrenchinon zerlegt.

0,1969 g gaben 0,5856 CO_2 und 0,0855 H_2O .

0,3590 g „ 1,0680 CO_2 „ 0,1609 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_3$	Gef.	
C	81,13	81,11	81,15
H	4,75	4,85	5,01

Phenanthrenhydrochinonacetatcinnamat,



Aus voriger Verbindung leicht mittelst Acetylchlorid zu erhalten. Aus verdünntem Eisessig in farblosen Prismen, aus Äther-Alkohol in stark lichtbrechenden Nadeln. Am besten aus einem Gemisch von 1 Tl. Chloroform und 4 Tln. Petroläther in großen, farblosen, flachen Nadeln vom Schmelzp. 154° krystallisierend.

0,2214 g gaben 0,6362 CO_2 und 0,0964 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_4$	Gef.
C	78,49	78,35
H	4,75	4,87

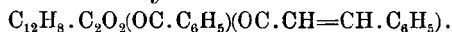
Durch Eintragen der berechneten Menge Brom in die Chloroformlösung dieses Esters wurde das *Dibromid* $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}_4$ in weißen feinen Nadeln vom Schmelzp. 211° erhalten.

0,1617 g gaben 0,3292 CO₂ und 0,0530 H₂O.

0,2130 g „ 0,3522 AgBr.

	Ber. für C ₂₅ H ₁₈ O ₄ Br ₂	Gef.
C	55,54	55,52
H	2,99	3,64
Br	29,62	28,83

Phenanthrenhydrochinonbenzoatcinnamat,



Aus dem Zimtsäureester des Phenanthrenhydrochinons (2 g) durch Erhitzen mit Benzoylchlorid (8 g) und Benzol (10 ccm) auf dem Wasserbade erhalten. Rein weiße Krystalle vom Schmelzp. 218°. Aus Eisessig, Chloroform oder Benzol-Alkohol umzukrystallisieren. Ausbeute fast quantitativ.

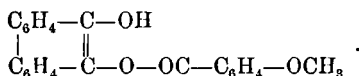
0,1280 g gaben 0,3787 CO₂ und 0,0583 H₂O.

	Ber. für C ₃₀ H ₂₀ O ₄	Gef.
C	81,04	80,65
H	4,54	4,63

III. Belichtung von Phenanthrenchinon und Anisaldehyd.

Ende Juni wurde eine Röhre, die 10 g Phenanthrenchinon, 8 g Anisaldehyd und 30 ccm wasserfreies Benzol enthielt, belichtet. Die Lichtwirkung war ganz überraschend. Die rötlichbraune Lösung, in der sich noch ungelöstes Chinon befand, war innerhalb 10 Minuten zu einer breiigen Masse rötlichgelber Krystallnadeln erstarrt; an der Seite, die der Sonne zugekehrt war, zeigte sich bereits eine weiße Krystallschicht. Die Röhre wurde bis in den September belichtet; an ihren Wandungen lagerte dann eine bröcklige Schicht, je nach der Dicke braungelb, rosarot oder weiß. Nach dem Waschen mit Benzol bleiben rötlichweiße lockere Krystallmassen zurück, die von den üblichen Lösungsmitteln nur schwer aufgenommen werden. Aus Benzol, Chloroform, besonders aus Aceton erhält man glänzende weiße Krystallfitter, aus Eisessig violettweiße Nadeln. In Alkohol und in Äther ist die Verbindung schwer, in Ligroin, Petroläther und Xylol fast nicht löslich. Sie schmilzt bei 232° zu

einer hellgelben, stark lichtbrechenden Flüssigkeit. Der Analyse nach besteht sie aus Anisylphenanthrenhydrochinon

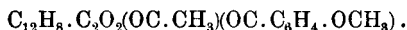


0,2164 g gaben 0,6054 CO₂ und 0,0912 H₂O.

0,1859 g „ 0,5213 CO₂ „ 0,0770 H₂O.

	Ber. für C ₂₂ H ₁₈ O ₄	Gef.	
C	76,72	76,30	76,48
H	4,69	4,71	4,64

Phenanthrenhydrochinonacetatanisat,

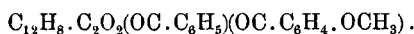


2 g des Phenanthrenhydrochinonanisats wurden mit 10 g Acetylchlorid und 50 ccm wasserfreiem Benzol 8 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Die Entwicklung von Chlorwasserstoff tritt nur langsam ein; nach Verlauf der angegebenen Zeit sieht die Lösung rotweinfarben aus und der Ester hat sich vollständig gelöst. Das daraus gewonnene Acetat ist sehr leicht in Chloroform, leicht in Benzol und Eisessig löslich, schwerer in Alkohol, beinahe unlöslich in Petroläther und in Ligroin. Durch mehrfaches Umkrystallisieren erhält man farblose, schön ausgeprägte, rhombische Tafeln, die an den Ecken abgestumpft sind. Bei 175° zu farbloser Flüssigkeit schmelzend.

0,1366 g gaben 0,3729 CO₂ und 0,0584 H₂O.

	Ber. für C ₂₄ H ₁₈ O ₅	Gef.	
C	74,58	74,45	
H	4,71	4,78	

Phenanthrenhydrochinonbenzoatanisat,



Aus dem Anisester durch 1/2 stündiges Erhitzen mit Benzol und überschüssigem Benzoylchlorid auf 150°. Weiße Nadeln, in Chloroform, Benzol, Eisessig, Alkohol leicht löslich. Schmelzp. 193°.

0,2169 g gaben 0,6120 CO₂ und 0,0877 H₂O.

0,1685 g „ 0,4774 CO₂ „ 0,0680 H₂O.

	Ber. für C ₂₀ H ₂₀ O ₅	Gef.	
C	77,64	76,92	77,27
H	4,52	4,52	4,52

IV. Belichtung von Phenanthrenchinon mit Furfurol.

Auf ein Gemisch von Phenanthrenchinon (10 g), Furfurol (6 g) und wasserfreiem Benzol wirkte das Sonnenlicht sehr träge ein. Die gelbrote Flüssigkeit färbt sich nur langsam dunkel; erst nach fünftägiger Belichtung bildete sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine schwärzlichgraue Schicht, die sich allmählich verdickte; auch an den Wandungen des Rohres setzten sich solche Krusten ab. Nach 53 tägiger Belichtung (Juli, August) mußten sie gewaltsam mit einem Glasstabe von der Röhre getrennt werden. Im Innern dieser Krusten fanden sich sehr feine, filzig verwobene, gelblichweiße Krystallnadeln. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Benzol erhielten wir — allerdings nicht von Phenanthrenchinon zu trennen und in nur geringer Menge — schön ausgebildete prismatische Säulen, rubinrot, luftbeständig, bei 193° schmelzend, ferner orangefarbene Krystalle, gleichfalls bei 193° schmelzend und ihrer Zusammensetzung nach durch Vereinigung gleicher Moleküle Phenanthrenchinon und Furfurol entstanden.

0,1034 g gaben 0,2823 CO₂ und 0,0370 H₂O.

	Ber. für C ₁₉ H ₁₂ O ₄	Gef.
C	74,97	74,43
H	3,99	4,02

Krystallographische Messungen dieses *Monofurfurylphenanthrenhydrochinons* verdanken wir Hrn. Professor Dr. A. Johnson.

Krystallsystem: tetragonal, holoedr. Habitus. $a:c = 1:0,3111$; berechnet aus (110):(111). Beobachtete Formen $\{110\} \infty P$, $\{111\} P$.

Gemessen	Berechnet
(110):(1 $\bar{1}$ 0) = 90° 2'	
(110):(111) = 63° 34'	63° 53'
(111):(1 $\bar{1}$ 1) = 36° 13'	36° 42'
(111):(1 $\bar{1}$ 1) = 52° 13'	

Orangefarbig; durchsichtig; Pleochroismus ziemlich schwach, ω = rötlichgelb, ϵ = grünlichgelb. Doppelbrechung sehr stark und positiv $\alpha_N = 1,660$ [aus (111):(11 $\bar{1}$)].

Von den vielen Belichtungsversuchen, die noch nicht zum Abschluß gekommen sind, möchte ich folgende erwähnen.

1. Aus *Phenanthrenchinon* und *Aceton* setzten sich harzige Krusten ab, woraus wir analysierbare Verbindungen nicht erhalten konnten.

2. Aus *Phenanthrenchinon* und *Chloral* entstand in sehr geringer Menge ein chlorfreier, bei 114—116° schmelzender, in hellgelben Nadeln krystallisierender Körper.

3. Aus *Benzil* und *Benzaldehyd* entstand in einer Röhre Benzoin (Schmelzp. 134°; Schmelzpunkt vom Benzoat 125°), in einer anderen Krystalle, die bei 140° schmolzen und sich dabei in Benzil und Benzaldehyd spalteten; ebenso beim Umkrystallisieren aus Alkohol.

4. Chloranil wurde durch absol. Alkohol im Sonnenlichte zu Tetrachlorhydrochinon reduziert. (Schmelzp. 230°; Schmelzpunkt vom Diacetat 244—246°.)

Königsberg, Mai 1911.
