

Mittheilungen.

374. H. Wichelhaus: Ueber die Formel des Chinhydrons.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Gegen meine Chinhydronformel hat sich zuletzt Hr. Nietzki ausgesprochen, indem er Belege für die Formel $C_{12}H_{10}O_4$ beibrachte, welche mich selbst bedenklich machten ¹⁾. Hr. Nietzki theilte nämlich mit, dass Chinon auf schweflige Säure ebenso regelmässig oxydierend wirke, wie Jod, so zwar, dass man die Menge durch schweflige Säure reducirten Chinons aus der Menge des zum Zurücktitriren des Ueberschusses verbrauchten Jods zutreffend berechnen könne. Derselbe schloss dann weiter (loc. cit.): „Chinhydron muss nun durch schweflige Säure ebenso glatt reducirt werden, wie Chinon; denn es tritt bei Reduction des letzteren als Zwischenprodukt auf“ und fand bei bezüglichen Versuchen genügend übereinstimmende Zahlen. Diese Zahlen passten besser auf die Formel $C_{12}H_{10}O_4$ als auf die von mir aufgestellte $C_{18}H_{14}O_6$.

Bei Wiederholung dieser Versuche ergaben sich auch mir solche Zahlen, so lange das Eintreten der Bläuung beim Titriren als Beweis angesehen wurde, dass kein Jod mehr gebraucht werde. Letzteres ist aber nicht richtig: in der chinhydronhaltigen Flüssigkeit tritt zunächst eine Bläuung durch Jod ein, welche nur 10—30 Minuten anhält. Dann wird wieder neues Jod unter Entfärbung aufgenommen, und erst nach wiederholtem Zusatze desselben bleibt die blaue Farbe endlich stehen. Vergleicht man dann die verbrauchten Mengen des Oxydationsmittels, so fehlt denselben jede Uebereinstimmung, und es kann daher in Wirklichkeit keinerlei Schluss auf die Molekulargröße des ins Spiel gebrachten Chinhydrons aus solchen Versuchen gezogen werden; die Unterschiede von angewandter und berechneter Menge desselben betragen, wie die folgenden Zahlen zeigen, bis über 23 pCt.

Angewandte Menge Chinhydron	Zugesetzte schweflige Säure	Entsprechende Menge $\frac{1}{10}$ Jodlösung	Zum Zurücktitriren verbrauchte $\frac{1}{10}$ Jodlösung	Berechnete Menge Chinhydron	Unterschied zwischen angewandter und berechneter Menge
1) 0.3230	300 ccm	31.5 ccm	6.5 ccm	0.2725	15.63 pCt.
2) 0.2200	200 -	21.0 -	5.6 -	0.16786	23.70 -
3) 0.3500	400 -	42.0 -	12.1 -	0.32591	7.17 -
4) 0.2900	300 -	31.5 -	7.0 -	0.26705	7.91 -

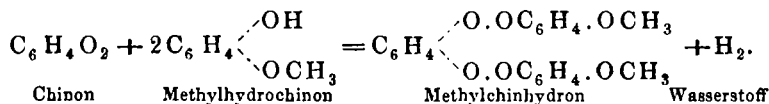
¹⁾ Diese Berichte X, 2003 u. 2005.

Um nun nicht bei der Widerlegung der von verschiedenen Seiten erhobenen Einwände stehen zu bleiben, sondern neue Belege für meine Auffassung bringen zu können, habe ich mich bemüht, dem Chinhydron Substitutionsprodukte an die Seite zu stellen, deren Zusammensetzung die Frage, ob man ein oder zwei Moleküle Hydrochinon bei der Bildung dieser Art von Körpern auf ein Molekül Chinon zu rechnen hat, unzweideutig beantwortet. Die große Anzahl von Fehlversuchen, die in dieser Richtung angestellt wurden, mag es entschuldigen, dass ich erst jetzt auf die Sache zurückkomme.

Als Material für die Herstellung substituierter Chinhydrone boten sich naturgemäß die bekannten Chlor- und Bromderivate des Hydrochinons bez. Chinons, und zwar war auf ein Chinhydron aus ungleichen Bestandtheilen hinarbeiten. In der That tritt in vielen Fällen, wenn ein gechlortes oder gebromtes Hydrochinon mit Chinon oder ein gechlortes Chinon mit Hydrochinon zusammengebracht wird, Chinhydronbildung ein, auf deren Bedeutung für die Frage ich nachher noch zurückkomme; niemals aber hat es gelingen wollen, ein substituiertes Chinhydron aus dem Reactionsprodukte zu erhalten. Zu diesem Ziele führte erst die Verwendung von Aethern des Hydrochinons ¹⁾.

Wenn man Monomethylhydrochinon mit Chinon im molekularen Verhältniss, oder besser noch mit einem Ueberschusse des letzteren zusammenreibt und die Masse auf dem Wasserbade schmilzt, so bildet sich Methylchinhydron und gewöhnliches Chinhydron in ungefähr gleichen Mengen. Zur Trennung beider benutzt man am Besten Ligroin, welches nur das methylierte Produkt aufnimmt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Ligroin erhält man dasselbe rein; es bildet feine, grünlich schwarze, schwach metallisch glänzende Nadeln, oder aus verdünnter Lösung lange, dünne, glänzende Blätter mit gezackten Rändern, welche im durchfallenden Lichte rothbraun erscheinen; in Wasser löst es sich beim Erwärmen, aber nicht ohne Zersetzung; auch in alkoholischer Lösung ist es nicht beständig.

Nach meiner Auffassung bildet sich dieser Körper in folgender Weise:

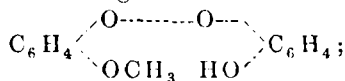


Der während der Reaction allmählig frei gemachte Wasserstoff veranlasst gleichzeitig die Bildung von Hydrochinon, und dieses nimmt

¹⁾ Bezüglich der Darstellung sei bemerkt, dass man, um vorwiegend Monomethyl- oder äthylhydrochinon zu erhalten, nicht wie vorgeschrieben, in zugeschnittenen Röhren, sondern am Rückflusskühler auf dem Wasserbade reagiren lässt. Nachher wird der nebenbei entstandene Dimethyl- oder Diäthyläther durch

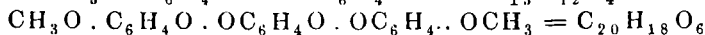
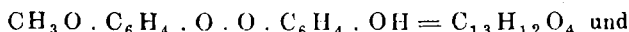
Chinon zur Bildung gewöhnlichen Chinhydrons in Beschlag; sofern daher für die ganze Menge des Methylhydrochinons Material zur Bildung von Methylchinhydron bis zu Ende bleiben soll, muss mindestens noch ein zweites Molekül Chinon für den Nebenvorgang vorhanden sein, d. h. das zweckmässigste Mengenverhältniss ist je ein Molekül oder sogar etwas mehr Chinon auf ein Molekül Methylhydrochinon.

Zunächst erklärt diese Auffassung die gleichzeitige und der Menge nach erhebliche Bildung von Chinhydron, für welche die ältere Formulierung keine Deutung giebt, sei es nun, dass man diese Vorgänge als blosse molekulare Additionen bezeichnet, sei es, dass man unter Annahme der Gräbe'schen Constitutionsformel des Chinhydrons ¹⁾ das Methylchinhydron wie folgt formulirt:



denn auch der letztere Körper würde sich durch einfache Addition von $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ unter Umlagerung der Atome bilden, ohne dass dabei Wasserstoff zur Bildung von Nebenprodukten abgegeben würde.

Ferner konnte zwischen den Formeln



die Analyse wohl entscheiden, und die nachfolgenden Zahlen sprechen unzweideutig für die meiner Auffassung entsprechende Zusammensetzung:

I. 0.3344 g Substanz ergaben 0.1616 Wasser, 0.8302 Kohlensäure.

II. 0.379 g Substanz ergaben 0.1774 Wasser, 0.9422 Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden		Alte Formel	
C_{20}	67.797	67.800	67.709	67.241	C_{13}
H_{18}	5.085	5.201	5.370	5.172	H_{12}
O_6	27.118			27.587	O_4
	100.000			100.000	

Ausserdem liess sich noch auf andere Weise feststellen, ob in dem Methylchinhydron 1 oder 2 methylirte Gruppen auf je ein Chinon vorhanden sind. Reducirt man nämlich mittelst schwefliger Säure,

Destillation mit Wasserdampf entfernt. Als Schmelzpunkte der reinen Produkte ergaben sich:

bei Methylhydrochinon	53°
- Dimethylhydrochinon	55—56°
- Aethylhydrochinon	66—67°
- Diäthylhydrochinon	71—72°.

¹⁾ Gräbe, Ann. Chem. Pharm. 146, 61.

so erhält man ein Gemenge von Hydrochinon und Methylhydrochinon, in welchem das letztere, je nach der Zusammensetzung des Methylchinhydrons, ungefähr ebenso viel oder doppelt so viel als das Hydrochinon betragen muss. Die beiden Gemengtheile lassen sich durch Benzol, in welchem Hydrochinon sehr schwer löslich ist, trennen. Natürlich entstehen Verluste, wenn die Trennung durchgeführt wird, bis beide Körper rein sind; aber da es sich um den Unterschied von eins und zwei handelt, so bekommt man immer noch unmissverständliche Zahlen; es lieferten nämlich:

I. 0.96 g Methylchinhydron 0.258 g Hydrochinon und 0.66 g Methylhydrochinon.

II. 2.01 g Methylchinhydron 0.56 g Hydrochinon und 1.41 g Methylhydrochinon.

III. 1.797 g Methylchinhydron 0.442 g Hydrochinon und 1.21 g Methylhydrochinon.

Das bedeutet in Procent- und Verhältnisszahlen, auf 100 Th. reducirtes Methylchinhydron bezogen:

	Hydrochinon	Methyl- hydrochinon	Verhältniss
I.	26.875	68.750	1 : 2.55
II.	27.862	70.149	1 : 2.51
III.	24.597	67.334	1 : 2.73,

während die Formel $C_{20}H_{18}O_6$: 31 und 70, also 1 : 2.26, die Formel $C_{13}H_{12}O_4$ dagegen: 47.4 und 53.4, also 1 : 1.13 verlangt.

Diese Thatsachen dürften nun wohl genügen, um die Formeln $C_{20}H_{18}O_6$ für Methylchinhydron und $C_{18}H_{14}O_6$ für Chinhydron allen Zweifeln gegenüber festzustellen; doch lassen sich, wie oben erwähnt, noch einige bestätigende Beobachtungen hinzufügen.

Die mit Methylhydrochinon beobachtete Reaction tritt ebenso bei Anwendung von Aethylhydrochinon ein; dagegen sind Dimethyl- und Diäthylhydrochinon ohne alle Einwirkung auf Chinon. Ganz natürlich! Der Vorgang besteht in einem Abstossen von Hydroxylwasserstoffatomen, kann also nur eintreten, wenn solche vorhanden sind.

Diese Wasserstoffatome geben sich bei jeder derartigen Reaction durch Bildung von Reductionsprodukten zu erkennen. Daher entsteht, wie oben erwähnt, gewöhnliches Chinhydron bei Einwirkung von Chinon auf Chlor- oder Bromsubstitutionsprodukte des Hydrochinons; dieser bei Anwendung von Monochlor-, Monobrom-¹⁾, Trichlor- und Tetrachlorhydrochinon durch Bestimmung des Schmelzpunktes des gereinigten Chinhydrons festgestellte Vorgang ist durch blosse Anlagerung oder Atomverschiebung nicht zu erklären. Auch

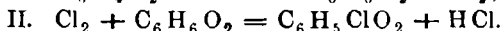
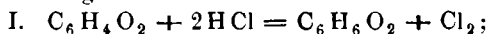
¹⁾ Darstellung s. weiter unten.

bei Einwirkung von Trichlorchinon und Tetrachlorchinon auf Hydrochinon erhält man Chinhydron,

	Gefunden	Berechnet
C	66.15	66.26
H	4.78	4.29,

weil die ersteren oxydierend, d. h. Chinon bildend, wirken und sich selbst in Hydroverbindungen verwandeln (Trichlorhydrochinon und Tetrachlorhydrochinon nachgewiesen).

In entsprechender Weise erklärt sich die von Wöhler beobachtete Bildung des Chlorhydrochinons aus Chinon und Salzsäure durch folgende Gleichungen:



Diese Auffassung lässt erwarten, dass derselbe Vorgang bei Anwendung von Bromwasserstoff stattfindet, dagegen nicht mit Jodwasserstoff oder Schwefelwasserstoff, weil Jod und Schwefel nicht substituierend wirken.

Genauere Beobachtungen haben diese Erwartung vollkommen bestätigt: Jod- und Schwefelwasserstoff bilden nur Hydrochinon, aber keine Substitutionsprodukte desselben; dagegen erzeugt Bromwasserstoff nicht nur Monobromhydrochinon, sondern auch höher gebromte Produkte, zu deren Erklärung die blosse Anlagerung, wie sie Kekulé

durch die Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \nearrow \text{OCl} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$ andeutet (Lehrb. III, S. 199), wiederum nicht ausreicht.

Der Verlauf der Einwirkung ist folgender. Nachdem man Chinon in concentrirte Bromwasserstofflösung eingetragen hat, erstarrt die Masse in 24—48 Stunden zu einem weißen Krystallbrei. Derselbe wird abgenutscht, getrocknet und aus Ligroin umkrystallisirt. Man erhält silberglänzende, sehr feine Nadeln, die nach mehrfachem Umkrystallisiren unter Zurücklassung schwerer löslicher Beimengungen das reine Bromhydrochinon darstellen.

I. 0.3423 g Substanz gaben 0.34245 Ag Br,

II. 0.36 g Substanz gaben 0.361 Ag Br,

entsprechend 42.57 und 42.67 pCt. Br. Die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{BrO}_2$ verlangt 42.33 pCt. Br.

Das Monobromhydrochinon schmilzt bei 110—112°, ist in kleinen Mengen unzersetzt sublimirbar, in Chloroform, Benzol und in heissem Wasser löslich. Die wässrige Lösung bräunt sich an der Luft und setzt braune, undeutliche Krystalle ab.

Die erwähnten, schwerer löslichen Beimengungen zeigten bei wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Benzol einen stetig wachsenden Bromgehalt (48.13 und 56.81 pCt.) bei steigendem Schmelzpunkt.

Zuletzt wurde ein bei 185—186° schmelzendes, in weissen, sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirendes Produkt erhalten, welches 58.71 pCt. Brom enthielt, also nahezu so viel, wie die Formel $C_6H_4Br_2O$ verlangt (berechnet 59.62 pCt.).

375. L. Claisen: Reaction auf Phenylglyoxylsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 21. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im letzten Hefte dieser Berichte (S. 1310) bespricht Baeyer eine charakteristische Reaction des Isatins, darin bestehend, dass man letzteres mit Benzol und Schwefelsäure behandelt, wobei intensive Blaufärbung eintritt. Die Reaction, auch von mir schon vor einiger Zeit beobachtet, ist, wie es scheint, nur ein Glied in einer Reihe ausgezeichnet schöner Farbreactionen, welche die Phenylglyoxylsäure nebst ihren Derivaten kennzeichnen und mit deren Studium ich gegenwärtig noch beschäftigt bin. Fügt man zu einer Lösung von Phenylglyoxylsäure in Benzol concentrirte Schwefelsäure, so nimmt das Gemisch nach kurzem Stehen und Schütteln eine anfänglich tiefrothe, später intensiv blauviolette Färbung an. Auf Zusatz von Wasser geht der Farbstoff mit intensiv carmoisinrother Farbe in die aufschwimmende Benzolschicht über, aus welcher er sich beim Verdunsten oder bei Zusatz von Petroläther abscheidet. Ganz ähnlich verhalten sich die Derivate der Säure, ihre Amide und Aether; selbst Benzoylcyanid zeigt die Reaction in überraschend schöner Weise. Metanitrophenylglyoxylsäure liefert eine prachtvoll carmoisinrothe, Orthonitrobenzoylcyanid eine blaugrüne Färbung, ähnlich derjenigen, wie sie durch Behandeln von Isatin mit Benzol und Schwefelsäure erzeugt wird.

Ueber den Verlauf dieser Reactionen, sowie über die Einwirkung von Phenolen und tertiären Basen (Dimethylanilin) auf Phenylglyoxylsäure und deren Derivate hoffe ich bald Eingehenderes mittheilen zu können; eine kurze Notiz über diese Versuche schien mir schon jetzt zweckmässig, um Collisionen mit den Arbeiten Baeyer's, sowie denjenigen Graebe's und Bungener's ¹⁾ zu vermeiden.

Bonn, 18. Juli 1879.

¹⁾ Graebe und Bungener, Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf Phenylglyoxylsäurechlorid. Diese Berichte XII, 1080.