

501. R. Nietzki: Zur Chinhydronformel.

(Eingegangen am 15. October.)

Vor einiger Zeit ¹⁾ theilte ich, im Anschluss an die zu gleichem Zweck von Liebermann unternommenen Versuche, ein Titirverfahren mit, welches mir genügend schien, über die Formel des Chinhydrons ins Klare zu kommen. Ich suchte diejenige Menge von schwefliger Säure zu ermitteln, welche zur Ueberführung des Chinhydrons in Hydrochinon verbraucht wurde, und gelangte in Uebereinstimmung mit Hrn. Liebermann zu der Ueberzeugung, dass die ältere Chinhydronformel $C_{12}H_{10}O_4$ die richtige sei.

Hr. Wichelhaus zieht in Nummer 13 dieser Berichte ²⁾ die Zuverlässigkeit der angewandten Methode in Zweifel und sagt daselbst: „Bei Wiederholung dieser Versuche ergaben sich auch mir solche Zahlen, so lange das Eintreten der Bläuung beim Titiren als Beweis angesehen wurde, dass kein Jod mehr gebraucht wurde. Letzteres ist aber nicht richtig: in der chinhydronhaltigen Flüssigkeit tritt zunächst eine Bläuung ein, welche nur etwa 10 — 30 Minuten anhält. Dann wird wieder neues Jod unter Entfärbung aufgenommen etc. . . .“ Er erhält auf diese Weise durchaus von einander abweichende Zahlen, und schliesst daraus, dass die Methode für vorliegenden Zweck nicht brauchbar sei. Ich muss die Beobachtungen des Hrn. Wichelhaus vollkommen bestätigen, behaupte jedoch, dass die Zuverlässigkeit der Methode nicht im mindesten durch dieses Verhalten beeinflusst wird. Es handelt sich hier darum, schweflige Säure in einer Flüssigkeit, welche gleichzeitig Hydrochinon enthält, mittels Jod zu titiren. Schweflige Säure entfärbt Jodstärke, jedoch momentan, und man wird deshalb mit fernerm Jodzusatz aufhören müssen, wenn die blaue Färbung stehen bleibt. Ob dieselbe bei längerem Stehen wieder verschwindet, ist nach meiner Ansicht völlig gleichgültig. Wenn ich in meiner früheren Mittheilung schrieb, dass Hydrochinon auf Jod ohne Wirkung sei, so wollte ich damit nur sagen, dass seine Gegenwart die Genauigkeit der Bestimmung nicht beeinflusse. Eine durch eine Spur Jodstärke gebläute, schwach angesäuerte Hydrochinonlösung entfärbt sich, namentlich bei Wintertemperatur, oft erst nach Stunden. unter anderen Umständen jedoch schon nach 10 — 15 Minuten. Eine Zeitdauer von 10 — 30 Minuten wie sie Hr. Wichelhaus beobachtete, dürfte immerhin zur scharfen Erkennung der Endreaction genügend sein.

Ein derartiges nachträgliches Verschwinden der Bläuung tritt übrigens auch bei anderen Titrationen ein, ohne dass darauf besonders

¹⁾ Diese Berichte X, 2003.²⁾ Diese Berichte XII, 1500.

Rücksicht zu nehmen wäre, so namentlich bei Bestimmung des Antimons mittelst Jodlösung in weinsäurehaltigen Flüssigkeiten. Auch kann etwas sauer gewordene Stärkelösung schon ähnliche Erscheinungen bewirken.

Die früher (l. c.) veröffentlichten Belegversuche mit abgewogenen Chinonmengen, sowie unzählige im Laufe der Zeit ausgeführte praktische Chinonbestimmungen sprechen übrigens genügend für die Brauchbarkeit der Methode.

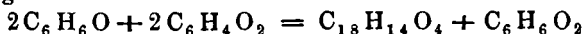
Da nun Hr. Wichelhaus, wenn er bis zum Eintritt der Jodbläuung titirte, dieselben Zahlen erhielt als ich, so glaube ich, dass dieser Einwand gegen die Chinhydronformel $C_{12}H_{10}O_4$ fortfällt.

Hr. Wichelhaus bringt ausserdem noch einige Thatsachen bei, in denen er Stützen für die Formel $C_{18}H_{14}O_6$ zu finden glaubt, und hebt hier namentlich das Verhalten des Chinons gegen Monomethylhydrochinon hervor.

Nach seinen Erfahrungen reagiren beide Körper derart auf einander, dass 2 Mol. Methylhydrochinon sich mit 1 Mol. Chinon unter Austritt von 1 Mol. Wasserstoff condensiren, während letzterer einen Ueberschuss von Chinon zu Hydrochinon resp. Chinhydron reducirt. Den entstehenden Körper fasst Hr. Wichelhaus als Dimethylderivat des gewöhnlichen Chinhydrons auf.

Nach meiner Ansicht gestatten diese Thatsachen jedoch noch eine andere Auslegung. Hr. Wichelhaus selbst hat uns mit einer Körperklasse bekannt gemacht, deren Hauptrepräsentant das Phenochinon ist. Letzteres enthält auf 1 Mol. Chinon 2 Mol. Phenol oder deren Reste. Im Methylhydrochinon ist nun ein Hydroxylwasserstoff durch die Methylgruppe vertreten, sein ganzes Verhalten ist dadurch nicht mehr das eines zweiwerthigen, sondern das eines einwerthigen Phenols. Es wird sich deshalb dem gewöhnlichen Phenol analog verhalten und mit Chinon einen Körper bilden, der in die Reihe des Phenochinons und nicht in die des Chinhydrons gehört.

Die sich immer bestimmter aufdrängende Thatsache, dass das Chinhydron ein blosses Anlagerungsprodukt gleicher Moleküle Chinon und Hydrochinon ist, lässt aber gleichzeitig die von Hrn. Wichelhaus für das Phenochinon aufgestellte Formel $C_{18}H_{14}O_4$ zweifelhaft erscheinen; in seiner ersten Abhandlung ¹⁾ über den Körper bemerkt derselbe, dass die gefundenen analytischen Zahlen der Formel $C_{18}H_{16}O_4$ näher kämen, entscheidet sich jedoch hauptsächlich aus theoretischen Gründen für ersterwähnte, indem er die Bildung des Körpers nach der Gleichung:



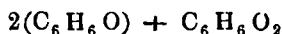
annimmt.

¹⁾ Diese Berichte V, 248.

Da nach Liebermann's Versuchen gleiche Moleküle Chinon und Hydrochinon ohne Wasserstoffaustritt zusammentreten, schien es mir wahrscheinlicher, dass das Phenochinon nur ein Anlagerungsprodukt von 2 Mol. Phenol und 1 Mol. Chinon sei. Ich wiederholte deshalb die Versuche des Hrn. Wichelhaus in etwas modificirter Weise.

1 Th. Chinon und 2 Th. Phenol (also etwas mehr als 2 Mol. auf 1 Mol. des Ersteren) wurden, jedes für sich, in kochendem Lignoïn gelöst und die Lösungen heiss gemischt. Die Lösung färbte sich roth und schied beim Erkalten prachtvoll rothe Nadeln von Phenochinon ab. Denselben war jedoch weder Chinhydron noch Hydrochinon beigemischt, welche durch Gestalt und Farbe leicht zu unterscheiden gewesen wären, bei nochmaligem Auflösen des Körpers in heissem Lignoïn jedoch hätten zurückbleiben müssen, denn beide sind darin so gut wie unlöslich. Die Mutterlauge schied beim Verdunsten noch neue Phenochinonkrystalle ab, und hinterliess schliesslich einige Tröpfchen Phenol. Die Ausbeute an Phenochinon betrug aus 2 g Phenol und 1 g Chinon 2.3 g. Wäre nur die Hälfte des Chinons in Reaction getreten, die andere Hälfte reducirt worden, so hätten im Maximum 1.4 g Phenochinon erzielt werden können.

Ich wandte nun mein Titirverfahren auf das Phenochinon an. Die Formel $C_{18}H_{16}O_4$ verlangt 2, die Formel $C_{18}H_{14}O_4$ 4 Wasserstoffatome um in



überzugehen. Das Penochinon wurde durch schweflige Säure äusserst leicht reducirt. Selbstverständlich überzeugte ich mich, dass auch Phenol ohne wesentlichen Einfluss auf die Jodtitrirung ist.

Versuch	Angewandte Substanz	Zugesetzte H_2SO_3 -Lösung	Entsprechende $\frac{1}{10}$ J-Lösung	Zum Zurücktitriren verbrauchte $\frac{1}{10}$ J-Lösung	Verhältniss d. addirten Wasserstoffmenge zu $C_{18}H_{16}O_4 = 296$
1	0.2185 g	200 ccm	25.0 ccm	10.4 ccm	1.97
2	0.2100	150	18.8	4.3	2.04
3	0.1565	150	18.3	7.9	1.96

Ich glaube, dass nach diesen Thatsachen die Formel $C_{18}H_{16}O_4$ für das Phenochinon ziemlich feststeht.

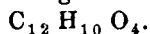
Es scheint sich daraus zu ergeben, dass das Chinon zwei Moleküle eines einwerthigen, dagegen ein Molekül eines zweiwerthigen Phenols zubinden vermag.

Um die Allgemeingültigkeit dieses Satzes zu prüfen, versuchte ich eine Verbindung von Chinon mit Resorcin darzustellen. Ein solcher Körper entsteht leicht, wenn man beide Componenten in nicht zu heisser Benzollösung zusammenbringt.

Auch hier zeigt sich, dass wie beim Chinbydron, die günstigste Ausbeute erzielt wird, wenn gleiche Moleküle der Körper auf einander reagiren. Im anderen Fall bleibt ein Ueberschuss von Chinon in den Mutterlaugen, während ein Ueberschuss von Resorcin mit dem neuen Körper herauskrystallisirt, und durch seine farblosen Krystalle leicht davon zu unterscheiden ist.

Der neue Körper, den man Resochinon nennen könnte, bildet fast schwarze, im durchfallenden Lichte granatrothe Nadeln, mit grünem Flächenschimmer. Er schmilzt gegen 90° C, wie es scheint nicht ohne Zersetzung, ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich, weniger leicht in kaltem Benzol.

Auch hier bestätigte das obige Titirverfahren die Formel:



Versuch	Angewandte Substanz	Zugesetzte H_2SO_3 -Lösung	Entsprechende Menge $\frac{1}{10}$ J-Lösung	Zum Zurücktitriren verbrauchte $\frac{1}{10}$ J-Lösung	Verhältniss d. addirten Wasserstoffs zu $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4 = 218$
1	0.1870 g	350 ccm	24.5 ccm	6.9 ccm	2.05
2	0.2060	300	21.8	3.0	1.98

Vom Monomethylresorcin würden sich wahrscheinlich 2 Mol. mit 1 Mol. Chinon verbinden, weil hier nur eine Hydroxylgruppe frei ist.

In welcher Weise hier übrigens die Hydroxylgruppen wirken, darüber lässt sich für den Augenblick kaum eine Hypothese aufstellen. Es existiren jedoch genug analoge Fälle, in denen eine Hydroxylgruppe einen Körper reactionsfähig macht, ohne selbst in Funktion zu treten. Ich darf hier nur auf die Einwirkung der Phenole auf Diazokörper hinweisen.

Als weitere Stützen seiner Ansicht führt Hr. Wichelhaus das Verhalten von Chinon gegen gechlorte und gebromte Hydrochinone, sowie gegen Chlor- und Bromwasserstoffsäure an.

Bei Erklärung dieser Vorgänge glaube ich mich der Auffassung des Hrn. Wichelhaus anschliessen zu können, ohne seine Ansicht über den Chinbydronbildungsprozess zu theilen.

Chinon ist ein äusserst energisches Wasserstoffentziehungsmittel, es macht aus Jodwasserstoffsäure Jod, aus Salzsäure Chlor frei und wird durch Letzteres substituiert. Diese Eigenschaft tritt bei halogen-

substituirten Chinonen immer mehr zurück. Gechlorte Chinone wirken auf Salzsäure nicht mehr ein. Tetrachlorchinon wird durch schweflige Säure ungleich langsamer reducirt, als Chinon. Es darf daher kaum befremden, dass gechlorte Hydrochinone durch Chinon einfach oxydirt werden, und dieses sich in gewöhnliches Chinhydron verwandelt.

Schliesslich möchte ich noch auf eine schon früher erwähnte Beobachtung¹⁾ hinweisen, welche vielleicht in einigen Fällen, die von Hrn. Wichelhaus beobachtete Chinhydronbildung erklärt. Erhitzt man eine wässerige Chinonlösung einige Zeit auf ihren Kochpunkt, so färbt sie sich braun, und wenn man nach dem Erkalten mit Aether ausschüttelt, hinterlässt dieser reichliche Mengen von Chinhydron. Auch bei längerem Stehen wässriger Lösungen, sowie beim Sublimiren von reinem Chinon, konnte häufig Chinhydronbildung beobachtet werden. Vielleicht condensirt sich das Chinon hierbei unter Wasserstoffaustritt, während gleichzeitig ein Theil davon reducirt wird. Als zweites Produkt entsteht eine braune, amorphe Substanz, welche mir bis jetzt zur Untersuchung wenig geeignet schien.

Biebrich, im October 1879.

502. C. Bodewig: Notiz über die Nitrobenzoësäuren Fittica's.

(Eingegangen am 18. October.)

Die von Fittica dargestellten und im Journal für practische Chemie 1878, S. 184 ff. beschriebenen Nitrobenzoësäuren, sowie die Metanitrobenzoësäure lagen mir zur krystallographischen Untersuchung vor.

Es konnten Krystalle erhalten werden:

1) Aus der Säure von 127°, 2) der Säure von 136°, 3) der citronengelben Säure von 142° und schliesslich aus der gewöhnlichen Metasäure von 142°.

No. 1) setzte aus Keton Krystalle ab, welche bei 141° uncorrectirt schmolzen und eine labile α -Modification der Metasäure darstellen. Sie krystallisiren monosymmetrisch mit den Elementen:

$$a : b : c = 0.8348 : 1 : 1.5043. \beta = 83^{\circ}29'.$$

Die Originalsubstanz schmolz bei 129—131°. Der Rückstand nach dem Absetzen der Krystalle bei 128°.

Die Metasäure setzte aus Aetheralkohol oder Aceton eine labile β -Modification ab, welche monosymmetrisch ist mit den Elementen:

$$a : b : c = 0.76456 : 1 : 0.35006. \beta = 86^{\circ}24'.$$

Weiter eine stabile γ -Modification, monosymmetrisch mit den Elementen: $a : b : c = 0.96556 : 1 : 1.2327. \beta = 88.49.$

¹⁾ Diese Berichte XI, 1108.