

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

II. Bandes zweites Heft.

Untersuchungen über das Chinon; von F. Wöhler;

(Auszug aus dem II. Bd. der Abhandl. der königl. Societät der Wissenschaft zu Göttingen).

Die Thatfachen, die ich im Folgenden mittheilen will und wovon ich bereits im XLV. Bde. dieser Ann. p. 354 eine kurze Anzeige gemacht habe, sind ursprünglich aus einer Untersuchung der Destillationsproducte der Chinasäure hervorgegangen. Pelletier und Caventou waren die einzigen, welche sich vorher mit diesem letzteren Gegenstande beschäftigt hatten *); sie erhielten bei der trocknen Destillation der Chinasäure einen krystallisirten, sauren Körper, der den Namen Brenzchinasäure bekam, der aber nur sehr unvollständig von ihnen untersucht wurde. Das nähere Studium desselben führte mich auf die Entdeckung von sehr merkwürdigen Verwandlungs-Verhältnissen und von Körpern, die zu dem vor 6 Jahren von Woskresensky entdeckten Chinon **) in so naher Beziehung stehen, dafs es natürlich und

*) Annal. de Chim. et de Phys. 15 p. 341.

**) Diese Annal. 27 p. 268. Der von W. für diesen Körper vorgeschlagene Name *Chinoyl* kann nicht beibehalten werden, da man mit der Endigung *yl* ein organisches Radical zu bezeichnen pflegt, was das Chinon nicht ist. Ich gebe daher dem letzteren Namen den Vorzug.

nothwendig war, auch dieses in den Kreis dieser Untersuchung zu ziehen. Im Verfolge derselben ist es zu ihrem eigentlichen Mittelpunkt geworden.

1. *Destillationsproducte der Chinasäure.* Erhitzt man krystallisirte Chinasäure in einer Retorte, so schmilzt sie und fängt bei ungefähr 280° an gelb und braun zu werden, unter beständigem Kochen, herrührend theils von Wasser, theils von der Entwicklung eines blafsblau brennenden Gases. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur erscheint im Halse der Retorte ein gelbliches Sublimat, welches aus einer Verwebung von ziemlich langen, durchsichtigen Prismen besteht, die allmählig wieder schmelzen und in öligen Streifen als Liquidum überdestilliren, das in der Vorlage zu einer blafsgelben, undurchsichtigen, körnigen, sehr leicht schmelzbaren Masse erstarrt. Der Rückstand in der Retorte wird zuletzt braunschwarz und bläht sich so stark auf, daß die Operation nicht ganz bis zu Ende getrieben werden kann.

Das so erhaltene Destillat ist ein Gemenge von mehreren Körpern; es enthält, außer einer nicht näher untersuchten theerartigen Substanz, *Benzoësäure*, *Carbolsäure*, *salicylige Säure*, *Benzol* und als Hauptbestandtheil einen neuen, krystallisirenden Körper, den ich unter dem Namen *farbloses Hydrochinon* weiter unten näher beschreiben werde.

Die Trennung dieser Stoffe wurde auf folgende Weise bewirkt: Das Destillat wurde mit Hülfe von Wärme in wenigem Wasser gelöst, wobei sich ein riechender, dunkelbrauner Theer abschied, der abfiltrirt wurde. Beim Erkalten setzte sich aus der Lösung eine krystallinische, undurchsichtige Substanz in Menge ab, die abfiltrirt, ausgepresst und durch wiederholtes Umkrystallisiren in farblosen, dünnen Blättchen und Nadeln krystallisirt erhalten wurde. Es war *Benzoësäure*, wie noch zum Ueberflus durch die Analyse bestätigt wurde.

Die von der Benzoësäure abfiltrirte Flüssigkeit roch stark

emphysematisch und schmeckte süß. Sie wurde der Destillation unterworfen, so lange als noch ein Oel überging und das Destillat noch sauer reagierte und brennend süßlich schmeckte. Das übergegangene Oel war gelb und schwerer als Wasser. Das ganze Destillat wurde mit Kalilauge versetzt, worin sich das Oel fast ganz löste, und die ganze Flüssigkeit abermals der Destillation unterworfen, bis das Wasser nicht mehr milchig überging. Das Destillat war nun neutral; das darin enthaltene Oel hatte alle Eigenschaften vom *Benzol*.

Die zurückgebliebene Kalilösung war braun. Sie wurde mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt, wobei sie milchig wurde, und so lange destillirt, als noch ein mit Oel beladenes milchiges Wasser überging. Dieses Wasser reagierte stark sauer, schmeckte süßlich brennend und roch wie Carbonsäure und zugleich deutlich bittermandelartig. Es enthielt in der That *Carbonsäure*, vermischt mit einer kleinen Menge *salicyliger Säure*. Durch Erwärmen löste sich die in Oelform abgeschiedene Portion dieser Säuren wieder klar auf. Diese Auflösung wurde mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, wodurch ein sehr dicker, geronnener, blafs gelblicher Niederschlag entstand, der beim Trocknen nach Carbonsäure zu riechen anfang. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit gab nun auf Zusatz von Ammoniak abermals einen starken, schweren, aber ganz weissen Niederschlag, der beim Trocknen stark nach Carbonsäure roch. Er war, wie die Analyse zeigte, basisches carbonsaures Bleioxyd. Der erste Bleiniederschlag dagegen mußte salicylgsaures Bleioxyd enthalten, wie aus seiner Analyse, seiner gelben Farbe und dem mehr bittermandelartigen Geruch der daraus abgeschiedenen Säure offenbar hervorzugehen schien. Mit **Eisenchlorid** gab sie eine schön schwarzblaue Färbung. Das **weiße** Bleisalz dagegen bildete mit Schwefelsäure eine purpurrothe, bald smaragdgrün werdende Masse, und die mit verdünnter Schwefelsäure daraus abgeschiedene Carbonsäure hatte vollkom-

men den dieser Säure eigenen, castoreumartigen Geruch, sie färbte ein mit Salzsäure benetztes Tannenholz sehr schön blau, mit Chromsäure wurde sie schwarz, und sowohl beim raschen Verdunsten ihrer Aetherlösung, als auch bei Behandlung mit Chlorcalcium konnte sie in farblosen Prismen krystallisirt erhalten werden.

Die braune Flüssigkeit, aus der ursprünglich diese öligen Säuren abdestillirt worden waren, gab bei weiterer Concentration noch mehr Benzoösäure in braunen Krystallwarzen. Die letzte Mutterlauge davon wurde beim Vermischen mit Wasser milchig und setzte eine braune, schmierige, empyreumatische Substanz ab, die abfiltrirt wurde. Nun gab die Lösung nach abermaligem Verdunsten eine beträchtliche Menge eines in langen Prismen krystallisirenden Körpers, der durch Umkrystallisiren gereinigt wurde. Diefs war das *farblose Hydrochinon*. Bevor ich es näher beschreibe, ist es nothwendig, von der Zusammensetzung des Chinons zu reden.

2. *Chinon*. Für das Gelingen seiner Darstellung müssen die von Woskresensky vorgeschriebenen Gewichtsverhältnisse von Chinasäure, Braunstein und Schwefelsäure genau beobachtet werden. Die Masse darf keine dünne Consistenz haben, sie steigt sonst unvermeidlich über. Mehr als 100 Grm. Chinasäure oder deren Kalksalz auf ein Mal zu nehmen, ist nicht rathsam, weil sich die Masse sonst zu stark erhitzt und trotz der besten Abkühlung viel Chinon von dem starken, heißen Kohlensäurestrom fortgeführt wird. Die Bereitung gelang auch ganz gut mit einem aus einer Chininfabrik erhaltenen syrupförmigen, chinasäuren Kalk, aus dem auf keine Weise weder das Salz noch die Säure krystallisirt zu erhalten war. Man nimmt am besten einen sehr geräumigen Kolben in Verbindung mit einem weiten, 6 bis 8 Fufs langen Glasrohr, an dessen unteres Ende ein Glaskolben angelegt wird. Dieser und das Rohr müssen möglichst gut abgekühlt erhalten werden. Sobald durch einige untergelegte

Kohlen die Reaction einzutreten anfängt, nimmt man das Feuer sogleich wieder weg, weil nun die Masse sich hinreichend von selbst erhitzt. Das Chinon setzt sich großentheils im Rohr in sehr schönen, gelben Krystallnadeln ab. In die Vorlage geht eine gesättigte Lösung desselben über, stark sauer von Ameisensäure. Mit dieser Flüssigkeit spült man die Krystalle aus dem Rohr heraus, bringt sie auf ein Filtrum, läßt noch einige Mal kaltes Wasser hindurchlaufen, preßt die Masse und läßt sie über Chlorcalcium unter einer Glocke trocknen.

In Betreff der allgemeinen Eigenschaften dieses merkwürdigen Körpers habe ich Woskresensky's Angaben darüber nichts Wesentliches hinzuzufügen. Es giebt wohl wenige Stoffe, die eine so große Krystallisationsfähigkeit haben, wie dieser. Bei der Sublimation erhält man selbst mit kleinen Mengen zolllange Krystalle. Nach dem Schmelzen erstarrt es sehr krystallinisch. In siedendem Wasser ist es mit gelbrother Farbe in Menge löslich und krystallisirt dann beim Erkalten in langen, aber weniger durchsichtigen Prismen, die auch etwas dunkler und weniger schön gelb sind, als die durch Sublimation gebildeten. Diefes beruht wahrscheinlich auf einer Veränderung, welche es allmählig in Auflösung erleidet, wobei diese immer dunkler wird und zuletzt eine schwarzbraune, huminartige Substanz absetzt. Seine Auflösung färbt die Haut unabwaschbar braun. Es ist so flüchtig, daß es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur von einer Seite des Gefäßes zur andern sublimirt. Sein starker, Nase und Augen reizender Geruch hinterläßt noch lange eine ähnliche Wirkung wie Jod oder Chlor.

Aus drei sehr gut übereinstimmenden Analysen berechnet Woskresensky die relative Atomzusammensetzung des Chinons zu $C_6 H_2 O_4$, und nach späteren Untersuchungen *) scheint er als

*) Journ. für prakt. Chemie Bd. 18 p. 419.

den Ausdruck des absoluten Atomgewichts die Formel $C_{12} H_4 O_4$ anzunehmen. Allein der gefundene Kohlenstoffgehalt war bei allen Analysen größer, als der nach jener Formel berechnete. Dieser Umstand, so wie die mit dieser Formel weniger gut in Einklang zu bringende Zusammensetzung der folgenden Verbindungen, machte es mir wahrscheinlich, daß für das Chinon eine andere Formel berechnet werden müsse. Zunächst machte ich selbst noch eine Analyse davon, und zwar, um die durch seine Flüchtigkeit möglicherweise entstehenden Fehler zu vermeiden, auf die Art, daß 0,5155 Chinon, in einem kahnförmigen Platingefäß geschmolzen, mit Hilfe von noch heiß eingefülltem Kupferoxyd in einem Strom von wasser- und kohlenstoffsaurem Sauerstoffgas verbrannt wurden. Diese Methode schien mir auch für die Analyse der folgenden Körper die zweckmäßigste zu seyn.

Die Resultate dieser Analyse stimmen mit den aus Woskresensky's Analysen berechneten Mittelzahlen (nach $C = 75,12$ umgerechnet) sehr nahe überein, gaben indessen noch 0,28 pCt. Kohlenstoff mehr. Sie entsprechen am besten der Formel $C_{25} H_8 O_8$, die, wie ich glaube, als der richtigere Ausdruck für die Zusammensetzung des Chinons angenommen werden muß. Zur Uebersicht will ich die gefundenen und die berechneten Zahlen nebeneinander stellen:

	Woskres.		Wr.		$C_{25} H_8 O_8$.
Kohlenstoff	67,09	—	67,37	—	67,61
Wasserstoff	3,70	—	3,70	—	3,59
Sauerstoff	29,21	—	28,93	—	28,80.

3. *Farblofes Hydrochinon.* Dieser Körper ist, wie bereits erwähnt, das Hauptproduct von der trocknen Destillation der Chinasäure. Mit der größten Leichtigkeit kann es aber auch aus Chinon hervorgebracht werden, wenn man diesem Wasserstoff zuführt.

Es entsteht, wenn man eine gesättigte Chinonlösung mit Jod-

wasserstoffsäure vermischt, wobei sich die Flüssigkeit durch Abscheidung von Jod sogleich braun färbt. Beim Verdunsten bleibt es in farblosen Krystallen zurück.

Es entsteht ferner, wenn man in eine Chinonlösung Tellurwasserstoffgas leitet, wobei sogleich reines Tellur als graue, schwammige Masse gefällt wird. Aus der abfiltrirten, farblosen Flüssigkeit krystallisirt beim Verdunsten das Hydrochinon.

Am besten bereitet man es, indem in eine warmgesättigte Chinonlösung, worin noch ungelöstes Chinon suspendirt seyn kann, schwefligsaures Gas leitet, bis die Lösung entfärbt oder alles Chinon aufgelöst ist. Nach dem Verdunsten in gelinder Wärme krystallisirt das Hydrochinon, ohne dafs die schwefelsäurehaltige Mutterlauge zersetzend darauf einwirkt. Uebrigens kann man auch die Schwefelsäure durch fein geriebenen, kohleisigen Baryt wegnehmen. Man bringt die Krystalle auf ein Filtrum, läfst sie auf Löschpapier trocknen und reinigt sie durch Umkrystallisiren. — Trocknes, schwefligsaures Gas ist ohne Wirkung auf Chinon.

Das Hydrochinon krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, sehr regelmäfsigen, sechseitigen Prismen mit schief angesetzter Endfläche; es ist ohne Geruch, es schmeckt süßlich, reagirt nicht sauer, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, und bedeutend mehr in der Wärme. Es ist leicht schmelzbar und erstarrt sehr krystallinisch. In einem Rohr erhitzt, zieht es sich an den Wänden hinauf, aber zwischen zwei Schalen geschmolzen; sublimirt es sich in glänzenden Krystallblättern ganz wie Benzoësäure. Plötzlich über seinen Verflüchtigungspunkt erhitzt, zersetzt es sich partiell in Chinon und in grünes Hydrochinon.

Mit Ammoniak färbt sich seine Lösung sogleich von der Oberfläche an braunroth. Beim Verdunsten bleibt eine braune, huminähnliche Masse, die ich nicht untersucht habe. Essigsäures Bleioxyd wird von der Hydrochinonlösung nicht gefällt; mischt man aber allmählig verdünntes Ammoniak hinzu, so entsteht ein

sehr voluminöser, blafsgelber Niederschlag, der nach kurzer Zeit sehr zusammensinkt und sich in ein gelbgrünes, schweres Pulver verwandelt. Es besteht nicht aus Krystallen, sondern aus mikroskopischen, durchscheinenden Kügelchen. Es war nicht ohne Veränderung zu erhalten; beim Trocknen wurde es tief braun und roch nach Chinon. Bei der Auflösung in verdünnter Salpetersäure hinterliess es eine huminähnliche Substanz. Mit salpetersaurem Silberoxyd übergossen, bedeckte es sich mit Krystallblättchen von reducirtem Silber, ein Umstand, der zu beweisen scheint, dafs es noch einen Antheil unverändertes Hydrochinon enthielt.

Eine Lösung von essigsäurem Kupferoxyd färbt sich mit Hydrochinonlösung sogleich tief safrangelb. Beim Erhitzen scheidet sich daraus rothes Kupferoxydul ab, unter Verflüchtigung von Chinon.

Die Analysen dieses Körpers gaben folgende Zusammensetzung:

	I *)		II.	berechnet nach $C_{25} H_{12} O_8$
Kohlenstoff	65,80	—	66,02	— 66,41
Wasserstoff	5,55	—	5,51	— 5,30
Sauerstoff	28,65	—	28,47	— 28,29.

Dieser Körper ist also Chinon plus 4 Aeq. Wasserstoff.

4. *Grünes Hydrochinon.* Diese schöne Substanz entsteht, wenn man dem vorhergehenden Wasserstoff entzieht oder wenn man dem Chinon auf die unten anzugebende Weise Wasserstoff im Ausscheidungszustand zuführt. In allen Fällen, wo das grüne entsteht, scheidet es sich krystallisirt ab, indem sich die Flüssigkeit vorübergehend schwarzroth färbt und dann auf ein Mal mit den prachtvollsten grünen, metallglänzenden Prismen erfüllt, die selbst bei kleinen Mengen nicht selten zolllang werden.

*) Die mit * bezeichneten Analysen sind von Hrn. Schnedermann.

Sind die auf einander wirkenden Flüssigkeiten zu verdünnt, so scheidet es sich nicht ab, es zersetzt sich dann und man bemerkt den Geruch des Chinons. Man filtrirt die Krystallmasse ab, wäscht sie aus und läßt sie über Schwefelsäure oder auch an der Luft trocknen. Ich habe folgende Arten seiner Bildung beobachtet:

Aus dem farblosen Hydrochinon entsteht es am leichtesten und sichersten, wenn man seine Lösung mit Eisenchlorid vermischt. Es entsteht ferner, wenn man in diese Lösung Chlorgas leitet oder sie mit Salpetersäure, salpetersaurem Silberoxyd oder chromsaurem Kali vermischt. Aus dem Silbersalz wird dabei das Silber metallisch gefällt, aus dem chromsauren Salz grünes Chromoxyd abgeschieden. Es entsteht sogar, wenn man mit jener Lösung Platinschwamm oder Thierkohle benetzt und der Luft aussetzt.

Aus dem Chinon erhält man es, wenn man seine gesättigte Lösung mit schwefliger Säure vermischt, die man, zur Bildung von größeren Krystallen, auf ein Mal, jedoch nur in solcher Menge zusetzen muß, daß noch etwas Chinon unverändert bleibt, weil sonst die Wirkung weiter geht bis zur Bildung des farblosen Hydrochinons. Die Ameisensäurehaltige Chinonlösung, die man bei der Bereitung des Chinons erhält, verwendet man sehr zweckmäßig zu dieser Darstellung des grünen Hydrochinons; das farblose ist damit weniger leicht rein zu bekommen.

Es bildet sich ferner, wenn man die Chinonlösung allmählig mit Zinnchlorür vermischt, oder wenn man Krystalle von schwefelsaurem Eisenoxydul hineinlegt, oder wenn man, nachdem man sie mit Schwefelsäure sauer und leitend gemacht hat, Zink hineinstellt oder den galvanischen Strom hindurchleitet.

Die merkwürdigste Bildungsweise des grünen Hydrochinons ist die durch wechselseitige Einwirkung des farblosen und des Chinons. Vermischt man ihre Lösungen mit einander, so vereinigen sich beide Körper augenblicklich zu den grünen Kry-

stallen, ohne Bildung eines anderen Products. Aehnlich wirkt Alloxantin, welches dabei in Alloxan umgewandelt wird.

Das grüne Hydrochinon ist einer der schönsten Stoffe, welche die organische Chemie aufzuweisen hat. Es ist dem Murexid sehr ähnlich, übertrifft es aber noch an Glanz und Schönheit der Farbe. Am ähnlichsten ist es hierin dem metallischen Grün der Goldkäfer oder der Colibrifedern. Die Krystalle sind meist sehr dünn, aber oft sehr lang. Bei starker Vergrößerung zeigen sich die feineren mit einer rothbraunen Farbe durchsichtig. Es hat einen stechenden Geschmack und einen schwachen Geruch nach Chinon. Es ist leicht schmelzbar zu einem braunen Liquidum und sublimirt sich dabei partiell in grünen Blättchen, zum Theil aber zersetzt es sich und entwickelt Chinon, welches sich in seinen gelben Krystallen sublimirt. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, in heissem in bedeutender Menge und mit braunrother Farbe; beim Erkalten krystallisirt es wieder heraus. Kocht man aber diese Lösung, so wird es ganz zersetzt, es destillirt Chinon über und es bleibt eine dunkel rothbraune Flüssigkeit zurück, die als Hauptbestandtheil farbloses Hydrochinon enthält. Zugleich enthält sie aber noch, ohne Zweifel als secundäres Zersetzungsproduct, eine braune, theerartige Substanz, die sich theils beim Erkalten, theils beim Vermischen mit Wasser abscheidet und die mit derjenigen identisch zu seyn scheint, die man in dem rohen Destillationsproduct von der Chinasäure findet. — In Alkohol und in Aether ist das grüne Hydrochinon mit gelber Farbe leicht löslich; beim Verdunsten bleibt es mit seinem grünen Metallglanz unverändert und krystallinisch zurück, was besonders auf weissem Porzellan eine sehr auffallende und schöne Erscheinung darbietet.

In Ammoniak löst es sich mit tief grüner Farbe, die aber an der Luft sogleich in eine dunkel rothbraune überzugehen anfängt. Beim Verdunsten bleibt dann eine braune, ganz amorphe Masse.

Seine Alkohollösung wird nicht durch essigsäures Blei gefällt. Auf Zusatz von Ammoniak entsteht ein lebhaft grüngelber Niederschlag, der aber rasch schmutzig grau wird. Von Silbersalz wird die Lösung nicht gefällt, aber bei Zusatz von Ammoniak wird sogleich das Silber reducirt.

Von schwefliger Säure wird das grüne Hydrochinon leicht aufgelöst und in farbloses verwandelt. Dieselbe Verwandlung erleidet es unter allen den Umständen, unter denen aus dem Chinon das farblose Hydrochinon gebildet werden kann. Nur Jod- und Tellurwasserstoff machen hiervon eine Ausnahme, die das Chinon unmittelbar in farbloses Hydrochinon überführen.

Die Analysen dieses Körpers haben folgende Zusammensetzung gegeben:

	I *).		II.	berechnet nach $C_{25} H_{10} O_8$
Kohlenstoff	66,20 —	66,32 —	67,00	
Wasserstoff	4,62 —	4,64 —	4,45	
Sauerstoff	29,18 —	29,04 —	28,55.	

Wiewohl der gefundene Kohlenstoffgehalt nicht ganz gut stimmt, so geht doch aus dem ganzen Verhalten und der Bildungsweise dieses Körpers wohl mit Sicherheit hervor, daß seine Zusammensetzung durch die obige Formel ausgedrückt werden muß. 11 Aeq. Wasserstoff würden 4,87 pCt. ausmachen. Er ist also Chinon plus 2 Aeq. Wasserstoff. Es ist klar, daß man ihn auch als eine Verbindung von Chinon mit farblosem Hydrochinon $= C_{50} H_{20} O_{16}$, betrachten könnte.

5. Chlorhydrochinon. Chinon, mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen, wird sogleich grünlich schwarz und löst sich dann auf zu einer anfangs röthlich braunen, nachher farblos werdenden Flüssigkeit. Es entwickelt sich hierbei kein Gas und der Geruch des Chinons verschwindet. Beim Verdunsten in gelinder Wärme bleibt eine farblose, strahlig krystallinische Masse zurück. Diese ist das Chlorhydrochinon. Es bildet

sich auch mit gasförmigem Chlorwasserstoff. Es ist schwer, dasselbe vollkommen farblos zu erhalten, gewöhnlich bekommt es einen Stich ins Braune, denn schon während des Abdampfens pflegt sich die Flüssigkeit bräunlich zu färben.

Das Chlorhydrochinon bildet farblose, strahlig vereinigte Prismen, es riecht schwach, eigenthümlich, und schmeckt süßlich und zugleich brennend. Es ist sehr leicht schmelzbar und erstarrt sehr krystallinisch. Etwas weiter erhitzt, verflüchtigt es sich und sublimirt sich in farblosen, glänzenden Blättern, jedoch stets unter partieller Zersetzung und Verkohlung, selbst in einem Strom von Kohlensäuregas. In Wasser, Alkohol und Aether ist es sehr leicht löslich, in letzterem so leicht, daß es schon in seinem Gase zerfließt. Seine Lösung in Wasser, mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, reducirt sogleich metallisches Silber, welches sich theils als Spiegel, theils in Krystallfittern abscheidet; zugleich bemerkt man den Geruch des Chinons. Mit Eisenchlorid färbt sich seine Lösung dunkelbraunroth, wird dann milchig und setzt dunkelbraunrothe Oeltropfen ab, die sich nach kurzer Zeit in schwarzgrüne Krystallprismen verwandeln. In kaustischem Ammoniak löst es sich mit tiefblauer Farbe, die jedoch sogleich in grün, gelb und zuletzt in braunroth übergeht.

Die Analysen dieses Körpers gaben folgende Zusammensetzung:

	I *).	II.	berechnet nach: $C_{25}H_{10}O_8Cl_2$
Kohlenstoff	50,42 —	50,21 —	50,92
Wasserstoff	3,60 —	3,61 —	3,38
Chlor	23,82 —	24,31 —	24,00
Sauerstoff	22,16 —	21,87 —	21,70.

Es ist also grünes Hydrochinon plus 2 Aeq. Chlor.

Ich habe bereits angeführt, daß eine analoge Verbindung mit Jod nicht hervorgebracht werden kann. *Cyanwasserstoffsäure* und *Bittermandelöl* sind ohne Wirkung auf Chinon.

6. *Sulfohydrochinon*. Mit diesem allgemeinen Namen will ich zwei Körper bezeichnen, deren Bildungsweise deutlich zeigt, daß sie auch hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zu den vorhergehenden in einer sehr einfachen Beziehung stehen, die aber so leicht in einander übergehen, daß es mir nicht gelang, sie völlig unvermengt und unverändert zu erhalten. Dieß halte ich für den Grund der schlechten Uebereinstimmung der Analysen mit der berechneten wahrscheinlichen Zusammensetzung dieser Körper.

Braunes Sulfohydrochinon. Es entsteht, wenn man in eine gesättigte Lösung von Chinon in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoffgas leitet. Durch die ersten Blasen färbt sich die Flüssigkeit roth, dann entsteht eine bräunliche Trübung, die bald bis zum starken, flockigen, rein braunen Niederschlag zunimmt. Man filtrirt ihn sogleich ab, wäscht ihn aus und trocknet ihn. Durch weitere Einwirkung des Gases würde er in die folgende Verbindung überzugehen anfangen. — Trocknes Chinon wird durch trocknes Schwefelwasserstoffgas nicht verändert.

Es ist eine dunkelbraune, pulverige, ganz amorphe Substanz, ohne Geschmack und Geruch. Es ist sehr leicht schmelzbar, es verbrennt unter Bildung von schwefliger Säure. In Alkohol ist es sehr leicht löslich mit einer tief gelbrothen Farbe; beim Verdunsten bleibt es amorph, glänzend und durchscheinend zurück.

Der Schwefelgehalt in diesen Körpern wurde durch Erhitzen derselben mit einem Gemenge von Kalk und Salpeter bestimmt. Die Anwendung von Kalk hat vor der von kohlensaurem Natron den Vorzug, daß die Masse nur zusammensintert, nicht schmilzt, und daher weniger Neigung zum Explodiren hat. Die Substanz wurde zuerst mit ihrem etwa zwölffachen Gewicht reinem gebrannten Marmor, und diese Masse alsdann mit ungefähr $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts Salpeter sehr innig vermischt, in einen Platintiegel geschüttet, noch mit einer Lage Kalkpulver bedeckt und

über der Spirituslampe allmählig bis zum schwachen Glühen erhitzt. Nach dem Erkalten wurde sie in eine gröfsere Masse Wasser geschüttet, allmählig Salpetersäure zugemischt, bis sie klar aufgelöst war, die Lösung von den kleinen Quarzkrystallen, die der cararische Marmor zu enthalten pflegt, klar abgegossen und Siedendheifs durch Barytsalz gefällt. Der so gefällte schwefelsaure Baryt mufs bekanntlich sehr lange mit siedendem Wasser ausgewaschen werden.

Die Analyse III. geschah mit einer Substanz, die aus Chinon und dem gelben Schwefelkörper bereitet war, zuletzt in Sauerstoffgas.

	I.	II.	III.	Berechnet nach $C_{25}H_{11}O_7S_4$
Kohlenstoff	53,08	— 52,55	— 54,37	— 53,35
Wasserstoff	3,39	— 4,05	— 3,32	— 3,98
Schwefel	21,12			22,86
Sauerstoff	22,41			19,90.

Ist diese Zusammensetzung die richtige, so entsteht dieser Körper dadurch, dafs zu 1 Aeq. Chinon 4 Aeq. Schwefelwasserstoff hinzutreten und 1 Aeq. Wasserstoff mit 1 Aeq. Sauerstoff als Wasser ausgeschieden werden. Er ist so zusammengesetzt, als wäre er eine Verbindung von 3 Aeq. Schwefelwasserstoff mit einem Chinon, worin $\frac{1}{8}$ des Sauerstoffs durch Schwefel vertreten ist, $= C_{25}H_8O_7S + 3HS$.

Gelbes Sulfohydrochinon. Es entsteht, wenn man das braune in Wasser suspendirt, dieses bis etwa 60° erhitzt und Schwefelwasserstoffgas hineinleitet. Es verwandelt sich dann rasch in ein unbestimmt blafs-gelbliches Pulver, indem die ganze Flüssigkeit das Ansehen von Schwefelmilch annimmt. Eine partielle Verwandlung beginnt selbst schon bei gewöhnlicher Temperatur, daher es so schwer ist, die braune Schwefelverbindung frei von der gelben zu erhalten. Leitet man das Gas in eine fast siedende Chinonlösung, so tritt im ersten Augenblick eine braune

Trübung ein, die dann rasch in die gelblichweisse übergeht, während sich zugleich ein Theil der hellen Schwefelverbindung in Gestalt einer bräunlichen, halbgeschmolzenen, klebenden Masse absetzt.

Diese milchige Flüssigkeit läßt sich nicht filtriren, sie läuft milchig hindurch. Unter starker Vergrößerung sieht man, daß der gefällte Körper aus Kügelchen besteht, die in ungewöhnlich hohem Grade die sogenannte Molecularbewegung zeigen. Mischt man aber zu der Flüssigkeit einige Tropfen Salzsäure, so gerinnt sie gleichsam und läßt sich nun vollkommen klar filtriren, die Molecularbewegung hat nun ganz aufgehört und man sieht, daß die kleinen Theilchen sich nun gruppenweise an einander gelegt haben. Es sieht also fast aus, als ob der Zustand von Bewegung die Ursache seyn könne, warum die kleinsten Theilchen gewisser Substanzen durch die Poren von Papier dringen.

Die so dargestellte Schwefelverbindung ist nach dem Trocknen ein unbestimmt gelbliches Pulver, das an der Luft gewöhnlich einen Stich ins Graugrüne annimmt. Sie ist bei ungefähr 100° schmelzbar, und erstarrt zu einer braunen, amorphen Masse. Beim Verbrennen riecht sie nach schwefliger Säure. In Alkohol, Aether und Essigsäure ist sie ohne Rückstand mit röthlichgelber Farbe löslich; beim Verdunsten bleibt sie amorph zurück. Auch in Wasser ist sie löslich; beim Erkalten trübt sich diese Lösung milchig, indem sich der größte Theil der Verbindung wieder abscheidet. Beim Verdunsten dieser Lösung erleidet sie aber bald eine Zersetzung, es scheidet sich ein grünlicher, schwefelhaltiger Körper ab und man bekommt zuletzt farbloses Hydrochinon.

Aufgelöst in Wasser ist dieser Körper ausgezeichnet durch die Eigenschaft, sich mit einer Chinonlösung in das braune Sulfohydrochinon zu verwandeln, welches sich beim Vermischen der beiden Auflösungen in Gestalt eines voluminösen, flockigen Niederschlags von rein brauner Farbe abscheidet.

Das gelbe Sulfohydrochinon wird auch gebildet, wenn man Chinon mit gesättigtem farblosen Ammonium-Sulfhydrat übergießt, womit es sich, unter Erhitzung, in eine gelbe Masse verwandelt, die sich in ausgekochtem heißem Wasser mit tief rothgelber Farbe auflöst. Aus dieser Auflösung wird es durch Salzsäure als gelblichweißer, flockiger Niederschlag gefällt. Es entsteht ferner, wenn man in grünes Hydrochinon, in Wasser suspendirt, Schwefelwasserstoffgas leitet.

Die Analysen dieses Körpers, angestellt mit Substanz von verschiedener Bereitung, gaben folgende Zusammensetzung:

	I *).	II.	berechnet nach $C_{25}H_{12}O_7S_5$
Kohlenstoff	49,18	— 49,85	— 50,30
Wasserstoff	4,37	— 3,60	— 4,01
Schwefel	28,09	— 25,52	— 26,94
Sauerstoff	18,36	— 21,03	— 18,75.

Die Annahme dieser Formel gründet sich auf die Bildungsweise dieses Körpers aus dem braunen durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas in der Wärme, wobei der letztere die Elemente von noch 1 Aeq. Schwefelwasserstoff aufnehmen würde. Auch ist mit keiner anderen Formel die Bildung des braunen Körpers aus dem gelben und Chinon in Einklang zu bringen. Es vereinigen sich hierbei die Elemente von 4 Aeq. des gelben Körpers mit denen von 1 Aeq. Chinon und bilden unter Ausscheidung von 1 Aeq. Wasser, 5 Aeq. der braunen Verbindung. Die gelbe kann also betrachtet werden als eine Verbindung von 4 Aeq. Schwefelwasserstoff mit dem Chinon, worin $\frac{1}{8}$ Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist, $= C_{25}H_8O_7S + 4HS$.

7. *Chlorsulfochinon*. Es giebt zwei Verbindungen dieser Art, die außer den Elementen des Chinons, noch Schwefel und Chlor enthalten. Die eine ist braun, die andere orangeroth.

Das braune Chlorsulfochinon entsteht als brauner, flockiger Niederschlag, wenn man die Auflösung des gelben Sulfohydro-

chinons oder die Flüssigkeit, die nach seiner Fällung durch Schwefelwasserstoff übrig bleibt, mit Eisenchlorid vermischt, oder wenn man bis zu einem gewissen Grade Chlorgas hineinleitet. Nach dem Trocknen ist es ein hellbraunes Pulver, leicht schmelzbar und mit rothgelber Farbe löslich in Alkohol, nach dessen Verdunstung es amorph zurückbleibt. Eine Schwefelbestimmung gab 20,0 pC. Schwefel.

Das *orangerothe* Chlorsulfochinon sieht ganz wie gefälltes Schwefelantimon aus. Es entsteht aus dem vorigen, wenn man Chlorgas im Ueberschufs in die Flüssigkeit hineinleitet, wobei sich die braune Farbe des Niederschlags allmählig in eine orangerothe umändert, ohne dafs es nachher durch überschüssiges Chlor eine weitere Veränderung erleidet. In Wasser ist es mit bräunlichgelber Farbe etwas löslich, die Lösung reagirt sauer, ohne Schwefelsäure zu enthalten. In Alkohol löst es sich mit gelber Farbe und bleibt amorph zurück. Beim Erhitzen schmilzt es und verkohlt sich, unter Entwicklung eines starken Geruchs der an den gewisser organischer Chlorverbindungen erinnert.

Der Chlor- und der Schwefelgehalt in dieser Verbindung wurden durch Glühen derselben mit Kalk und Salpeter bestimmt, indem, nach Ausfällung des Chlors durch Silbersalz, die Schwefelsäure durch salpetersauren Baryt gefüllt wurde. Es wurde dafür folgende Zusammensetzung gefunden:

berechnet nach $C_{25}H_6O_8S_4Cl$			
Kohlenstoff	47,26	—	46,94
Wasserstoff	1,83	—	1,87
Schwefel	18,28	—	20,11
Chlor	8,92	—	11,06
Sauerstoff	23,71	—	22,02.

Schwefel- und Chlorgehalt stimmen freilich sehr schlecht mit dieser Formel; es kann dieß aber in einem bei der Analyse statt gehaltenen Verlust seinen Grund haben, denn die Masse ver-

brannte zu rasch, weil zu wenig Kalk genommen war. Indessen sieht man deutlich, daß die Verbindung nach dieser oder einer ähnlichen Formel zusammengesetzt seyn muß. Ihre Bildung ist dann leicht erklärbar, wenn man berücksichtigt, daß sich dabei, wie der Versuch zeigte, etwas Schwefelsäure bildet.

Ich habe bereits angeführt, daß *Tellurwasserstoffgas* mit Chinon keine ähnliche Verbindungen hervorbringt, sondern daß es dasselbe, unter Abscheidung von Tellur, in farbloses Hydrochinon verwandelt. *Phosphor-* und *Arsenikwasserstoffgas* sind ohne alle Wirkung auf Chinon.

Zur Uebersicht der Zusammensetzung der in dem Vorhergehenden abgehandelten Gruppe von Körpern will ich zum Schlufs ihre Formeln unter einander aufstellen und auch das von Woskresensky entdeckte ebenfalls in diese Reihe gehörende *Chlorchinon* *) mit aufnehmen.

Chinon	$C_{25} H_8 O_8$
Grünes Hydrochinon	$C_{25} H_{10} O_8$
Farbloses Hydrochinon	$C_{25} H_{12} O_8$
Chlorhydrochinon	$C_{25} H_{10} O_8 Cl_2$
Chlorchinon	$C_{25} H_2 O_8 Cl_6$
Braunes Sulfohydrochinon	$C_{25} H_{11} O_7 S_4$
Gelbes Sulfohydrochinon	$C_{25} H_{12} O_7 S_5$
Braunes Chlorsulfochinon	$C_{25} H_8 O_8 S_4 Cl$
Orangerotheres Chlorsulfochinon	$C_{25} H_6 O_8 S_4 Cl$

Auf die Namen, die ich gebraucht habe, lege ich wenig Werth, ich sehe sie nur als provisorische an, denn ich glaube nicht, daß man das grüne und das farblose Hydrochinon als

*) Journ. für pract. Chemie Bd. 18. pag. 419. Nach seiner Analyse giebt W. dafür die Formel $C_{12} H_2 O_4 Cl_6$; allein eben so gut stimmt damit die obige Formel. Was die Analyse, nach $C = 75,12$ berechnet, an Kohlenstoff zu wenig giebt, hat gewiß auch hier in einer nicht ganz vollständigen Verbrennung dieser nicht leicht verbrennbaren Körper seinen Grund.

Wasserstoffverbindungen, als Hydreta vom Chinon betrachten darf, so sehr auch die Art, wie sie sich bilden und wie sie in einander verwandelt werden, für eine solche Vorstellung sprechen mag. Gewiß ist es, daß in allen drei Körpern das relative Verhältniß zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff unverrückt bleibt und nur das des Wasserstoffs sich ändert, von dem 2 oder 4 Aequivalente hinzugefügt oder herausgenommen werden können. Aber dieser hinzukommende Wasserstoff fügt sich dem übrigen in derselben Bedeutung hinzu, die dieser hat, er tritt zu diesem in dieselbe Atomgruppierung, es ist ein jeder dieser Körper eine Verbindung seiner Art, sie sind nicht ungleiche Wasserstoffverbindungsstufen von einem und demselben zusammengesetzten Körper. Oder, um mich einer anderen Ausdrucksweise zu bedienen, Chinon und die beiden Hydrochinone sind die Oxyde von drei verschiedenen Radicalen, Chinon = $C_{25} H_8 + 8 O$, grünes Hydrochinon = $C_{25} H_{10} + 8 O$, farbloses Hydrochinon = $C_{25} H_{12} + 8 O$.

Zersetzung der Knochenerde durch kohlensaure Alkalien.

(Aus einem Schreiben des Prof. Wackenroder an J. L.)

Das Vorkommen des phosphorsauren Kalks in den Pflanzenaschen hat mich veranlaßt, neuerdings einige Versuche über die Zersetzbarkeit der Knochenerde durch kohlensaures Kali anzustellen. Obgleich die Resultate dieser Versuche meine früheren Untersuchungen über phosphorsauren Kalk vollkommen bestätigen, so könnten dieselben doch einiges Interesse für Sie haben,