Das Chinon vom Standpunkt des Entropiegesetzes und der Partialvalenzhypothese;

von

Arthur Michael.

Nach der jetzt allgemein angenommenen Ansicht über die Konstitution des Chinons enthält es zwei verschiedenartige, ungesättigte Systeme, nämlich die CO- und CH=CH-Gruppen. Diese Verbindung sollte daher sowohl die Eigenschaften eines diacylierten Äthylens, als auch die eines Ketons aufweisen. Es läßt sich jedoch nicht verkennen, daß die eigenartigen Eigenschaften des Chinons keineswegs von einem solchen Gesichtspunkte aus sich erklären lassen; in der Tat liegt in der Substanz ein Energiefaktor vor, durch den gerade der hervorstechende Unterschied zwischen dem Verhalten eines Körpers von der angenommenen Struktur und dem des chemisch so rätselhaften Chinons verursacht wird.

Bekanntlich zeigt Stohmann¹⁾, daß bei dem Übergang eines Dihydrobenzol- in das entsprechende Benzolderivat eine viel größere Wärmeentwicklung auftritt, als bei dem eines Tetrahydro- in das Dihydroderivat. Diese außerordentlich wichtige Tatsache ist so aufzufassen, daß beim Übergang des Dihydrobenzol- in das Benzolderivat das Zustandekommen der sogen. Parabindungen mit einer Verwandlung von viel freier chemischen Energie der ungesättigten Kohlenstoffatome in gebundene chemische Energie und Wärme begleitet ist. Der durch

¹⁾ Dies. Journ. [2] 43, 538; 48, 447.

dargestellte Übergang¹⁾ ist demnach mit großer Entropiezunahme verbunden. Während bei der Oxydation eines eine Äthylengruppe enthaltenden Fettderivates zunächst Hydroxyladdition an deren ungesättigte C-Atome stattfindet, ist eine solche Addition beim Benzol nicht möglich, da dessen C-Atome durch Entstehung der Parabindungen ihre freie chemische Energie größtenteils eingebüßt haben, d. h. infolge des Mangels einer der Faktoren des chemischen Potentials²⁾ kommt eine Addition des Hydroxyls nicht zustande. Die Oxydation des Benzols geht daher wie bei einer gesättigten Verbindung, z. B. wie bei der Isobuttersäure vor sich, d. h. durch Einschlebung des Sauerstoffatoms zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff.³⁾ Phenol und Hydrochinon sind deshalb als Zwischenstufen der Oxydation des Benzols zu Chinon anzusehen. Da das Bestehen der Parabindungen in einem Benzolderivat aufhört, sobald eine derselben aufgehoben wird, so muß die Oxydation von zwei, zu einander in der Parastellung stehenden Methingruppen zu CO mit dem Auftreten von zwei $\text{CH}=\text{CH}$ -Gruppen vor sich gehen. Die Oxydation des Hydrochinons zu Chinon besteht also aus zwei, energetisch mit einander verknüpften Vorgängen, von denen der eine exothermisch, der andere endothermisch ist; exothermisch ist die Bildung von Wasser, endothermisch die des Chinons, da das letztere im Vergleich mit Hydrochinon einen an freier chemischer Energie weit reicheren Körper darstellt.

Betrachten wir nun das chemische Potential der ungesättigten Systeme des Chinons: die freie chemische Energie muß sowohl in den Carbonyl-, wie in den Äthylensystemen bedeutend sein, während die Affinitätswerte mit der chemischen Natur des angreifenden Reagens veränderlich sind.

¹⁾ Die freie chemische Energie ist durch Punkte, die gebundene durch Striche graphisch angedeutet; vgl. dies. Journ. [2] 68, 488.

²⁾ „Damit eine Reaktion zustande kommen kann, bedarf es eines hinreichenden chemischen Potentials. Dieses ist abhängig von zwei Faktoren, erstens freier chemischer Energie und zweitens Affinität zwischen den auf einander reagierenden Atomen; weder das eine, noch das andere vermag für sich allein eine Reaktion zu bewirken.“ (Michael, Ann. Chem. 363, 21).

³⁾ Vgl. dies. Journ. [2] 60, 354.

Für Halogen als Addenden kommt der Affinitätsfaktor nur gegen die Äthylensysteme in Betracht; da jedoch bei dieser Addition die Bildung eines echten Benzolderivates ausgeschlossen ist, so kann bei ihr die durch Wiederherstellung der Parabindungen bedingte große Entropiezunahme nicht stattfinden. Für Wasserstoff im *status nascens* dagegen liegt sowohl im Äthylen-, als auch im Carbonylsystem ein bedeutendes chemisches Potential vor. Lagern sich zwei Wasserstoffatome an ein Äthylensystem an, so wird, obgleich das Chinondihydriir in den zwei Carbonylgruppen und der zweiten Äthylengruppe noch immer drei an freier Energie reiche Systeme enthält, durch Übergang jenes in ein gesättigtes Äthansystem, sowie durch die bessere intramolekulare Neutralisation im Chinondihydriir als im Chinon, eine Zunahme der Entropie bewirkt.

Verteilen sich aber die Wasserstoffatome symmetrisch an die Carbonylsysteme, so findet nicht nur die durch Vereinigung von Wasserstoff und Carbonylsauerstoff verursachte, sondern auch die große, mit dem Zustandekommen der Parabindungen verbundene Entropiezunahme statt. Bei der Bildung des Hydrochinons geht daher mit einem Mal der weitaus größte Teil der freien chemischen Energie des Chinons in gebundene Energie und Wärme über, und diese letztere Reaktion ist daher mit einem weit größeren Entropiezuwachs als der Vorgang, der zum Chinondihydriir führt, verbunden, was durch die Strukturen der beiden Verbindungen zum Ausdruck kommt:¹⁾

¹⁾ Die doppelte Bindung bedeutet, daß die Atome eines ungesättigten Systems reicher an freier chemischer Energie sind, als die eines ähnlichen gesättigten Systems; vgl. dies. Journ. [2] 60, 298; Ann. Chem. 363, 70, Fußnotiz 20.

In diesen Verhältnissen liegt der Schlüssel zum Verständnis der eigenartigen chemischen Natur des Chinons. Seine so außerordentlich große chemische Reaktionsfähigkeit ist bedingt durch seinen bedeutenden Gehalt an freier chemischer Energie und durch die große Entropiezunahme, welche mit der Entstehung der Parabindungen verbunden ist. Im zweiten Faktor liegt zugleich der Grund, warum das Chinon stets danach strebt, in ein Hydrochinonderivat überzugehen.

Das Gegenstück zu der Oxydation von Hydrochinon zu Chinon liegt in der von Meisenheimer¹⁾ in Gegenwart von Alkali ausgeführten Reduktion von p- und o-Dinitrobenzol zu Salzen chinonartiger Derivate. Es wurde früher²⁾ theoretisch entwickelt, daß, wenn zwei O-Atome direkt an ein solches Element, das eine bedeutend geringere Verwandtschaft als Sauerstoff zu Wasserstoff besitzt, gebunden sind, die Reduktion zunächst durch Anlagerung von Wasserstoff an die Sauerstoffatome vor sich geht, und gleichzeitig wurde gezeigt, wie durch diese Annahme eine Reihe chemischer Erscheinungen ihre Erklärung findet. Als erste Stufe der Reduktion von Nitrobenzol ist demnach $C_6H_5\text{-NO(OH)}$ anzusehen, ein Körper, der aber nicht selbständig auftreten kann, sondern vielmehr durch weitere Wasserstoffaufnahme in $C_6H_5\text{-N(OH)}_2$ übergeht und dann unter Wasserverlust in $C_6H_5\text{-NO}$ zerfällt. Führt man die Reduktion von p- und o-Dinitrobenzol in Gegenwart von Alkalien aus, so ist die Möglichkeit gegeben, die erste Reduktionsstufe in Form von Salzen zu fassen, denn durch symmetrische Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen entstehen Strukturen, die durch Umlagerung in Chinonderivate vom stark aciden Isonitrotypus³⁾ übergehen können und dann in Form von Alkalisalzen beständig sind:

Diese Umlagerung eines Benzolderivats in ein Chinonderivat wird durch die große Energie des Alkalis zustande gebracht;

¹⁾ Ber. 36, 4174; 39, 2526.

²⁾ Dies. Journ. [2] 60, 480.

³⁾ Vgl. Meisenheimer, Ann. Chem. 323, 221.

es findet nämlich, trotzdem die freie chemische Energie im Kern beim Übergang vom Benzol- zum Chinonderivat wächst¹⁾, mit der Bildung des nitronsauren Salzes die beste Neutralisation des Alkalis statt, was die maximale Entropiezunahme im System bestimmt.²⁾ Daraus folgt, daß die Stabilität dieser chinoiden Verbindungen mit ihrer Existenz als Salze verknüpft ist; ersetzt man in ihnen das Metall durch Wasserstoff, so gehen sie, wie Meisenheimer³⁾ bewiesen hat, durch Wasserverlust und Kernumlagerung in Benzolderivate über:

Im obigen Falle wird die Kernumlagerung durch die chemische Energie des Alkalis bewirkt; liegen aber in einem Benzolderivat zwei Gruppen vor, zwischen denen ein bedeutendes chemisches Potential existiert, und kann durch deren Aufeinanderwirken ein intramolekular besser neutralisierter Körper entstehen, so ist die Möglichkeit gegeben, daß die Umlagerung des Benzolderivats zu einem Chinonderivat durch diese Substituenten bewirkt werde, wofür in der Umlagerung des p-Nitrosophenols in Chinonmonoxim ein Beispiel vorliegt. Diese mit Zuwachs der Entropie freiwillig stattfindende Umlagerung wird durch das Zusammenwirken folgender energetischer Faktoren bewirkt: Die große freie chemische Energie der Nitrosogruppe⁴⁾, ihre große Affinität für den Hydroxylwasserstoff und die Entropiezunahme, die mit

¹⁾ Die ungesättigte Bindung ist nur ein sehr unvollkommener Ausdruck der energetischen Verhältnisse; der Gehalt der beiden $\text{CH}=\text{CH}$ -Gruppen an freier chemischer Energie muß bei der Neutralisation des Isonitrochinonderivats durch das Kalium bedeutend geringer werden, indem sie z. T. in gebundene Energie gegen das Metall, z. T. in Wärme übergeht.

²⁾ Vgl. Ber. **34**, 3732; **38**, 1983; Ann. Chem. **363**, 79, Fußnotiz S. 33.

³⁾ Ber. **36**, 4177.

⁴⁾ Vgl. Ann. Chem. **363**, 21.

dem Übergang des Nitrosophenols in das intramolekular besser neutralisierte Oxim¹⁾ verbunden ist.²⁾

In seinem chemischen Verhalten zeigt das Chinon eine so vielseitige Wirkungsweise, daß seine Besprechung am besten an Hand seiner charakteristischen Reaktionen geschieht; gleichzeitig sollen einige Interpretationen, die von Thiele, Posner u. A. gegeben wurden, in jene hineingezogen werden.

1. Aus Chinon und Salzsäure entsteht Chlorhydrochinon in quantitativer Ausbeute. Die Arbeiten von Sarauw³⁾ und Clark⁴⁾ beweisen, daß Chinhydron, und, wie aus einer später zu veröffentlichenden Untersuchung hervorgehen wird, nebenbei Chlorchinon die ersten faßbaren Produkte der Reaktion darstellen, und daß Chlorhydrochinon das Endprodukt einer Reihe von Vorgängen ist.

Nach Thiele⁵⁾ soll sich die Bildung des Chlorhydrochinons auf folgende Weise vollziehen:

¹⁾ Ann. Chem. 363, 22.

²⁾ Gegen die Auffassung als Oxim soll die Oxydation des Körpers durch Salpetersäure zu p-Nitrophenol sprechen. (Vgl. J. Schmidt: „Über Chinone und chinoide Verbindungen“, S. 29). Diese Reaktion wird aber mit Unrecht derartig interpretiert. Bei der Oxydation geht die NOH- in die NO(OH)-Gruppe über, d. h. es wird aus einer nahezu neutralen eine stark acide Verbindung, die Chinonmononitroxensäure gebildet. Während diese als Salz existenzfähig ist, geht sie in freiem Zustande freiwillig in das weit weniger acide, intramolekular besser neutralisierte Nitrophenol über. Es treten hier also analoge Verhältnisse wie in der Fettreihe auf, in welcher z. B. die Nitrosoalkane freiwillig in die Oxime, dagegen die Nitroxensäuren in die Nitroalkane übergehen. Es liegt keine Tatsache vor, die zugunsten der Auffassung des Körpers als Nitrosophenol spricht.

³⁾ Ann. Chem. 209, 104.

⁴⁾ Amer. Chem. Journ. 14, 571.

⁵⁾ Ann. Chem. 306, 134.

und viele der vermeintlichen Erklärungen Thieles und Posners¹⁾ setzen eine analoge Addition des Reagens voraus. Im vorliegenden Falle liegt aber der experimentelle Beweis vor, daß eine solche Annahme unhaltbar ist.

2. Aus Chinon und Benzolsulfinsäure in wäßriger Lösung entsteht bei Zimmertemperatur glatt Dihydroxydiphenylsulfon $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2]$.²⁾ Eine richtige Vorstellung vom Verlauf dieser Reaktion ist durch Heranziehung der Eigenschaften der Benzolsulfinsäure im Zusammenhang mit denen des Chinons zu gewinnen. Bekanntlich ist die Sulfinsäure ein Körper, der einerseits sehr leicht zu Phenylmercaptan reduziert, andererseits zu Benzolsulfonsäure oxydiert werden kann; Eigenschaften, die schon beim Erhitzen der Verbindung auftreten, wobei sie z. T. in Benzolsulfonsäure, z. T. in ein Reduktionsprodukt, das sog. Phenyldisulfoxyd $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$ übergeht. Da die letztere Verbindung nicht aus Benzolsulfinsäure und Thiophenol synthetisch erhalten werden kann, nimmt Hinsberg³⁾ an, daß die Säure zunächst zu $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SOH}$ reduziert wird, daß dieses dann auf unveränderte Sulfinsäure unter Bildung des Disulfoxyds und Wasser einwirkt:

Erhitzt man Benzolsulfinsäure mit Phenol, so entsteht, neben Benzolsulfonsäure, Hydroxydiphenylsulfid $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})$, dessen Bildung nach Hinsberg³⁾ durch Einwirkung der intermediären Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{SOH}$ auf das Phenol erklärt werden kann:

Bei der Einwirkung von Benzolsulfinsäure auf Hydrochinon bleibt die Bildung von Benzolsulfonsäure aus; es entsteht Dihydroxydiphenylsulfon und daneben Phenyldisulfoxyd. Diese Reaktion erklärt Hinsberg³⁾ durch die Annahme, daß das Hydrochinon zunächst von einem Teile der Sulfinsäure zu Chinon oxydiert werde. Da aber die Kernwasserstoffe des Hydrochinons leichter oxydierbar sind, als die des Phenols, so

¹⁾ Ann. Chem. 336, 85.

²⁾ Hinsberg, Ber. 27, 3259.

³⁾ Ber. 36, 109. ³⁾ Das. S. 108.

scheint die Annahme ebenso berechtigt, daß ein Teil der Sulfinsäure oxydierend auf das Gemisch von Säure und Hydrochinon einwirke unter direkter Bildung des Sulfons. Die vorhergehenden Reaktionen werden also durch die Fähigkeit der Benzolsulfinsäure zu oxydieren und zu reduzieren bedingt; ein Teil der angewandten Säure tritt entweder als Benzolsulfonsäure oder als Phenyldisulfoxyd (Nebenprodukt) in der Reaktion auf. Wendet man nun anstelle des Phenols bzw. Hydrochinons das Chinon an, d. h. eine Verbindung, die noch größere Reduktionsfähigkeit als die Benzolsulfinsäure besitzt, so wird die Oxydation durch das Chinon vollbracht, und im neuen Körper fungiert das Chinon als der reduzierte und die Benzolsulfinsäure als der oxydierte Anteil:

3. Chinon wirkt auf Anilin unter Bildung von Dianilinochinon ein. Nach der Erklärung von Rügheimer¹⁾ findet zunächst Addition des Anilins an das Chinon statt unter Bildung von Anilinohydrochinon (II) — eine Ansicht, die auch Thiele²⁾ vertritt mit der Abänderung, daß dabei erst eine hypothetische Zwischenstufe (I) durchlaufen werde:

Nach Rügheimer durchläuft die Reaktion dann noch drei weitere Phasen: zunächst wird das Anilinohydrochinon (II)

¹⁾ Ann. Chem. 287, 56.

²⁾ Ann. Chem. 306, 134. Es wurde schon bei der ersten Kritik (Michael, dies. Journ. [2] 60, 467) nachgewiesen, daß die Ansicht Thieles, es könne sich Ammoniak an die „konjugierte“ Bindung des $\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{O}$ -Systems addieren, im völligen Widerspruch zu festgestellten Tatsachen steht und schon deshalb unhaltbar ist.

durch Chinon zu Anilinochinon oxydiert, dieses addiert wieder Anilin unter Bildung von Dianilinohydrochinon, woraus infolge Oxydation durch das noch vorhandene Chinon Dianilinochinon entsteht. Nimmt man an, daß das Anilinohydrochinon beim Entstehen sofort von Chinon zu Anilinochinon oxydiert werde, so ist die dritte Phase, d. h. die Bildung von Dianilinohydrochinon verständlich, und ebenso ist es, wenn bei dieser Phase noch freies Chinon im Gemisch vorausgesetzt werden kann im weiteren das Auftreten von Dianilinochinon. Indessen geht die Bildung von Dianilinochinon aus Chinon und Anilin auch in Gegenwart von Anilin in großem Überschuß vor sich; und da man in diesem Falle nicht annehmen darf, daß freies Chinon zur Oxydation des in der dritten Phase entstehenden Dianilinohydrochinons vorhanden sei, so wird dadurch die Annahme, daß bei Entstehung des Dianilinochinons jene angenommenen Phasen durchlaufen werden, unhaltbar.

Nach der zweiten von Rügheimer¹⁾ gegebenen Erklärung addieren sich 2 Mol. Anilin an die Äthylensysteme des Chinons; das gebildete Diketodianilinohexamethylen²⁾ lagere sich in Dianilinodihydrohydrochinon um, und dieses werde durch noch vorhandenes Chinon zu Dianilinochinon oxydiert. Rügheimer weist darauf hin, daß Anilin in der Tat sich an die Äthylensysteme gewisser Verbindungen (z. B. die Maleinsäure) addieren könne. Wie unvollkommen aber dieser Parallelismus und wenig begründet daher die Interpretation der Anilinanlagerung ist, ergibt sich aus der Tatsache, daß Dianilinochinon bzw. Dinitrodianilinochinon aus Anilin bzw. Nitranilin und Chinon³⁾ auch in Gegenwart von überschüssiger Essigsäure gebildet werden; für die Addition der Basen unter solchen Verhältnissen liegt kein Analogiefall vor.

Hebebrand⁴⁾ gelang es, ein Zwischenprodukt aus Chinon und o- bzw. p-Nitranilin zu isolieren; dasselbe zerfällt beim

¹⁾ Ann. Chem. 287, 58.

²⁾ Posner (daselbst 336, 112) vertritt die Ansicht, daß zunächst Anilinaddition an die beiden konjugierten Bindungen des Chinons, und hierauf Umlagerung zu einem Ketoderivat stattfindet. Diese Auffassung trägt offenbar nicht zu einem besseren Verständnis der Reaktion bei.

³⁾ Ber. 15, 1975; 16, 1555; 23, 2794.

⁴⁾ Ber. 15, 1974.

Erhitzen für sich oder mit Wasser leicht in die Komponenten. Diese Eigenschaften der Verbindung sind unvereinbar mit der Annahme, daß die primäre Wirkung von Nitrانilin in dessen Addition an das ungesättigte Äthylensystem des Chinons bestehe.¹⁾ Vielmehr weisen sie darauf hin, daß die erste Zwischenstufe in der Bildung eines jeder tiefergehenden Umsetzung vorausgehenden „Kekulé'schen Doppelmoleküls“²⁾ bestehe. Die einfachste Erklärung der Bildung von Dianilinochinon aus Anilin und Chinon liegt in der Annahme, daß in der Lösung zunächst ein solches aus 2 Mol. Anilin und 3 Mol. Chinon bestehendes „Doppelmolekül“³⁾ gebildet wird, und daß durch den Zerfall in Dianilinochinon und Hydrochinon die größte Entropiezunahme dieses Systems erreicht wird⁴⁾:

¹⁾ Jackson u. Clark (Amer. Chem. Journ. 34, 441) fanden, daß gewisse Chinone auch mit tertiären aromatischen Basen ähnliche unstabile farbige „Additionsprodukte“ liefern. Bei solchen Basen ist eine Addition an das Äthylensystem konstitutiv ausgeschlossen.

²⁾ Ann. Chem. 106, 141; Michael, Ber. 34, 4028; 39, 2139.

³⁾ Daß die Zusammensetzung der in Lösung existierenden „Doppelmoleküle“ nicht die gleiche zu sein braucht, wie bei den in festem Zustand existierenden, liegt auf der Hand.

⁴⁾ Über die Affinitätsverhältnisse wurde früher (dies. Journ. [2] 68, 510, Fußnotiz) angegeben, daß „der Zerfall des Anilins in $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ und H_2 nicht nur durch die Affinität des Chinons für Wasserstoff, sondern auch durch die exothermisch vor sich gehende Addition von $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ an Chinon veranlaßt wird. Der letzte Vorgang schließt sich dem freiwilligen Übergang von gewissen Nitrosoalkanen in Isonitrosoderivate, oder von gewissen Diazoverbindungen in Hydrazone, an.“ Wie nun Posner (Ann. Chem. 336, 113) aus diesen Betrachtungen die Folgerungen ziehen konnte, daß nach dieser Ansicht „durch Oxydationswirkung des Chinons

4. Die Entstehung von Chlorhydrochinondiacetat aus Chinon und Acetylchlorid wird nach der Partialvalenzhypothese auf folgender Weise interpretiert:¹⁾

Schulz²⁾ hat nachgewiesen, daß bei dieser Reaktion nicht nur Chlorhydrochinondiacetat, sondern gleichzeitig auch Dichlor- und Hydrochinondiacetat gebildet werden. Um die Entstehung letzterer Produkte nach der Partialvalenzhypothese zu erklären, müßte man annehmen, daß, neben dem obigen Vorgang, nicht nur Addition von zwei Molekülen Acetylchlorid an die „konjugierten“ Bindungen eines Moleküles Chinon stattfinde, sondern daß außerdem ein Teil des Chinons unverändert bleibe, um das entstandene Additionsprodukt zu Dichlorhydrochinondiacetat zu oxydieren: Annahmen, die so unwahrscheinlich sind, daß eine solche Erklärung nicht aufrecht gehalten werden kann. Einen Einblick in den Verlauf der Reaktion vermag die Betrachtung des Verhaltens von Chinon gegen Acetylbromid³⁾ zu gewähren: Es entstehen, unter Entwicklung von Brom und Bromwasserstoff, Mono- und Dibromhydrochinondiacetat. Die Verhältnisse sind also denen bei der Ein-

primär die Gruppen $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}$ isoliert würden“ und daß „bei Anwendung einer geringeren Chinonmenge“ Azobenzol entstehen sollte, vermag ich nicht zu erklären. Daß die Reaktion vorwiegend exothermisch ist, ergibt sich daraus, daß zwei von den beteiligten drei Molekülen des Chinons in Hydrochinon übergehen, und das dritte in Dianilinochinon, das seinen Eigenschaften nach weniger energiereich ist, als das Chinon; endothermisch ist nur der Zerfall des Anilins. Eine intermediäre Addition des Anilins ist ebensowenig anzunehmen wie bei der Salzsäure.

¹⁾ Vgl. Schmidt, „Über Chinone“, S. 27.

²⁾ Ber. 15, 653.

³⁾ Das. S. 654.

wirkung von Halogenwasserstoff auf Chinon analog; d. h. die Zerlegung des Acetylhalogens wird durch die Verwandtschaft des Chinons einerseits zu Acetyl, andererseits zu Halogen bedingt, wobei zunächst Hydrochinondiacetat und Halogenchinon entstehen, und durch weitere Einwirkung des Reagens auf das letztere entsteht ein Gemisch von Mono- und Dihalogenhydrochinondiacetat.¹⁾ Ebensowenig spricht die Bildung von Oxyhydrochinontriacetat aus Chinon und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure zugunsten der Partialvalenzhypothese.²⁾ Ohne Schwefelsäure findet eine Reaktion erst bei höherer Temperatur³⁾ (260°) statt, wobei neben Hydrochinondiacetat nur harzige Oxydationsprodukte auftreten. Die Wirksamkeit der Schwefelsäure ist auf die vorherige Bildung von Acetylschwefelsäure⁴⁾ zurückzuführen, welche als viel kräftigeres Reagens bei niedriger Temperatur auf das Chinon einwirkt, und unter diesen Verhältnissen zeigt der auftretende Sauerstoff eine glatt oxydierende Wirkung.

5. „Das Chinondibromid hat sich bis jetzt, entgegen der naheliegenden Vermutung, nicht in Dibromhydrochinon verwandeln lassen, während aus Chinondichlorid nach Peratoner und Genco das o-Dichlorhydrochinon erhältlich ist.“⁵⁾ Hier liegt scheinbar eine experimentelle Tatsache vor, die mit den Thieleschen Ansichten übereinstimmt, da die Umwandlung von Chinondichlorid in o-Dichlorhydrochinon:

¹⁾ Die Reaktion wird noch kompliziert dadurch, daß der gebildete Halogenwasserstoff auf unangegriffenes Chinon unter Bildung von Halogenhydrochinon einwirken kann.

²⁾ Schmidt, „Über Chinone“, S. 27.

³⁾ Sarauw, Ann. Chem. 209, 129.

⁴⁾ Stillich, Ber. 36, 3115; 38, 1241. Daß dieser Körper das wirksame Agens in der Mischung von Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid ist, hat schon Thiele (Ann. Chem. 311, 341) angenommen.

⁵⁾ Schmidt, a. a. O., S. 24.

eine Art der Umlagerung darstellt, die Thiele bei seinen Erklärungen annimmt. Peratoner und Genco¹⁾ erhielten das o-Dichlorhydrochinon beim vielwöchentlichen Stehen einer ätherischen Lösung von Hydrochinon (1 Mol.) und Sulfurylchlorid (2 Mol.). Sie fanden ferner, daß beim Eintropfen des Säurechlorids sofort Chinhydron entsteht, welches dann in Chinon verwandelt wird; aus diesem wird durch weitere Einwirkung des Säurechlorids das Chinondichlorid und endlich das Dichlorhydrochinon gebildet. Der Gang der Reaktion ist: das Sulfurylchlorid wirkt zunächst oxydierend auf das Hydrochinon unter Bildung von Chinon ein, dann liefert es das Halogen zur Entstehung von Chinondichlorid und wirkt nun langsam, gleichzeitig oxydierend und reduzierend, auf dieses unter Bildung von Dichlorhydrochinon ein. Das Chinondichlorid, das nach der Thieleschen Erklärungsweise freiwillig in 2,3-Dichlorhydrochinon übergehen sollte, stellt einen beständigen Körper dar, welcher unzersetzt sublimiert werden kann und beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol nur Salzsäure und Chlorchinon liefert.²⁾

Während das Chinondichlorid ohne Vermittelung eines Oxydations- und Reduktionsmittels nicht in Dichlorhydrochinon übergeführt worden ist, hat schon Sarauw³⁾, der oben zitierten Angabe von Schmidt entgegen, das Chinondibromid in Dibromhydrochinon verwandelt, indem er dasselbe in Essigsäurelösung längere Zeit sich selbst überließ. Allein hier entsteht nicht 2,3-, sondern 2,5-Dibromhydrochinon; d. h. dasselbe Produkt, welches leicht durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Bromchinon gebildet wird.⁴⁾ Daß das Chinondibromid sich langsam in Bromwasserstoff und Bromchinon zersetzt und daß das 2,5-Dibromhydrochinon durch Aufeinanderwirkung dieser Produkte entsteht, ist daher zweifellos.

6. Tröger und Eggert⁵⁾ haben nachgewiesen, daß sich 2 Mol. Thiophenol und 1 Mol. Chinon in Ligroinlösung zu einem broncefarbigen Körper vereinigen, welcher in seinen

¹⁾ Gazz. chem. 24, II, 384.

²⁾ Clark, Amer. Chem. Journ. 14, 556.

³⁾ Ann. Chem. 209, 109.

⁴⁾ Sarauw, Ann. Chem. 209, 108.

⁵⁾ Dies. Journ. [2] 53, 482.

Eigenschaften dem Phenochinon sehr ähnelt. Diese Verbindung ist eingehend von Posner¹⁾ untersucht worden, welcher aus seinen Versuchsergebnissen weitgehende, auch für die Partialvalenzhypothese wichtige Schlüsse gezogen hat.

Posner²⁾ hat für die Reaktion die folgenden Möglichkeiten in Betracht gezogen:

(A) tautomer mit

Er ist der Meinung, daß der Vorgang nach II., d. h. nach der Partialvalenzhypothese, wahrscheinlicher als der nach I. ist, da in letzterem Falle gleichzeitig die Bildung eines

¹⁾ Ann. Chem. 336, 85.

²⁾ Ann. Chem. 336, 94.

asymmetrischen Additionsproduktes (B) zu erwarten wäre, und hebt hervor, daß, wenn man Tautomerie für das Thiophenochinon annehme, die Vorgänge nach A und II. zur gleichen Verbindung führen können. „Ganz einwandsfrei wird die Formel des Thiophenochinons durch sein Verhalten bei der Oxydation erklärt.“¹⁾ Es soll nämlich dieser Prozeß nur dann glatt vor sich gehen, wenn 2 Atome Sauerstoff pro Mol. des Thiophenochinons zur Wirkung gelangen, wobei das um vier Atome wasserstoffärmere Dithiophenylchinon entsteht. Der Vorgang bei der Bildung des Thiophenochinons ist eigentlich noch nicht aufgeklärt; aus 2 Mol. Thiophenol und 1 Mol. Chinon, d. h. im richtigen Verhältnis zur Bildung des Körpers, entstehen im Laufe eines Tages nur 25 % der Theorie von dieser Verbindung, und erst nach Verbrauch des Vierfachen der berechneten Chinonmenge erhält man die theoretische Ausbeute, wobei das überschüssige Chinon zum Teil verharzt wird. Bei den quantitativen Oxydationsversuchen löste Posner²⁾ 2,5 g Chinon (1 Mol.) und 5,5 g Thiophenol (2 Mol.) in Ligroin oder Tetrachlorkohlenstoff, und nach 3 Stunden wurde eine reichliche Menge zerkleinerten Eises hinzugegeben und dann unter jedesmaligem Schütteln eine eiskalte Lösung von Permanganat in Wasser zugefügt; unter Anwendung von zwei Atomen disponibeln Sauerstoffs wurden 3,1 g, unter Anwendung von 4 Atomen nur 2,1 g Dithiophenylchinon gewonnen. Nach den Angaben Posners entstehen aus der angewandten Menge (2,50 g) Chinon im Laufe von 24 Stunden 1,96 g Thiophenochinon, und aus dieser Quantität könnten bei glatter Oxydation nur 1,91 g Dithiophenylchinon gebildet werden. Es kann daher das bei der Oxydation gewonnene Dithiophenylchinon (3,1 g) nicht allein aus dem vorher gebildeten Thiophenochinon (1,96 g) herkommen, sondern es muß wenigstens zum Teil durch die Oxydation eines Gemisches von Thiophenol und Chinon entstehen. Zieht man ferner in Betracht, daß Thiophenochinon in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln sofort in seine Komponenten zerfällt³⁾ und daß

¹⁾ Posner, Ann. Chem. 336, 95.

²⁾ Dasselbst S. 124.

³⁾ Posner, daselbst S. 121.

Posner zu diesen Versuchen zunächst Wasser zufügte und dann eine wäßrige Permanganatlösung verwandte, so ist es wahrscheinlich, daß er nicht Thiophenochinon, sondern ein Gemisch von Thiophenol und Chinon oxydierte.

Die Oxydation von Thiophenochinon zu Dithiophenylchinon, worauf die „ganz einwandsfreie“¹⁾ Beweisführung der Konstitution des ersteren gestützt wird, hat also Posner in diesen Versuchen eigentlich nicht ausgeführt, und diese Versuche beweisen nur, daß Dithiophenylchinon durch Oxydation eines Gemisches von Thiophenol und Chinon gebildet wird.

Es fehlt nicht nur die experimentelle Grundlage für die von Posner befürwortete Struktur des Thiophenochinons, sondern die Eigenschaften des Körpers stehen damit im Widerspruch. Bekanntlich zeigen die Mercaptane eine große Additionsfähigkeit an die Äthylen-²⁾, bzw. Acetylsysteme³⁾ ungesättigter Säuren und Ketone; die so entstehenden Additionsprodukte erweisen sich stets als stabile Körper, d. h. sie zerfallen nicht leicht in ihre Komponenten, dagegen zeigen sich die durch Addition von Mercaptanen an die Carbonylgruppe, z. B. die der Aldehyde oder der α -Ketosäuren, gebildeten Additionsprodukte als leicht in ihre Bestandteile dissoziierbare Verbindungen. Es stehen also die Eigenschaften des Thiophenochinons im völligen Widerspruch mit der Posnerschen Annahme, daß das Mercaptan sich an die Äthylen-systeme des Chinons addiere; sie stimmen viel besser mit der Annahme, daß die Addition an die Carbonylgruppe vollzogen wird; d. h. daß Thiophenochinon die Hemimercaptolstruktur besitzt. Diese Konstitution hat Posner⁴⁾ in Betracht gezogen; sie soll aber „völlig ausgeschlossen“ sein durch die Tatsache, daß kein Keton ohne Kondensationsmittel mit Mercaptanen reagiere, und daß bei Gegenwart eines Thiophenol-überschusses Ketone, Aldehyde und Ketosäuren stets Mercaptole liefern, d. h. Chinon nicht mit 2, sondern mit 4 Mol. Thiophenol, unter Bildung eines Dimercaptols, reagieren sollte.

¹⁾ Posner, Ann. Chem. 336, 95.

²⁾ Posner, Ber. 37, 502.

³⁾ Ruhemann, Journ. Chem. Soc. 87, 17.

⁴⁾ A. a. O. S. 92.

Aus der Tatsache, daß Ketone nicht ohne Gegenwart eines Kondensationsmittels auf Mercaptane einwirken können, darf Posner nicht schließen, daß sich Chinon in gleicher Weise verhalten müsse. Der entscheidende Faktor bei diesen Reaktionen ist das chemische Potential der Carbonylgruppe für das Mercaptan, und das Carbonyl des so energiereichen Chinons kann sich in dem Verhalten dem der Aldehyde und der α -Ketosäuren anschließen; übrigens liegt im Isatin ein ringförmiges Ketoderivat vor¹⁾, das ohne Kondensationsmittel sich mit Thiophenol zu einem, in seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften dem Thiophenochinon ähnlichen Additionsprodukt vereinigt. Was aber die Angabe Posners betrifft, daß Chinon ohne Anwesenheit eines Kondensationsmittels nicht mit 2, sondern mit 4 Mol. Thiophenol reagieren sollte, so ist in der Literatur²⁾ keine Stütze für eine solche Ansicht zu finden.

Bringt man Thiophenol und Chinon ohne Lösungsmittel zusammen, so geht letzteres zunächst in Chinhydron, dann in Hydrochinon³⁾ über, und aus dem Thiophenol entsteht Phenyl-disulfid⁴⁾; unter diesen Bedingungen wirkt also das Thiophenol lediglich als reduzierendes Mittel. Um diese Tatsache der Partialvalenzhypothese unterzuordnen, nimmt Posner⁴⁾ die Bildung von Thiophenochinon an, welches sich dann in Hydrochinon und Phenyl-disulfid zersetzt. Dieser Verlauf der Reaktion soll durch die Bildung des Disulfids und Hydrochinons durch Erhitzen einer Ligroin-Thiophenol-Chinonmischung auf 100° wahrscheinlich gemacht worden sein. Die Unhaltbarkeit der Ansicht geht aber aus der Beobachtung von Wichelhaus hervor, daß das Chinhydron als primäres Reaktionsprodukt entsteht; übrigens liegt in dem erwähnten Versuche

¹⁾ Baumann, Ber. 18, 890.

²⁾ Escales u. Baumann (Ber. 19, 1787) geben allerdings an, daß die beim Erhitzen in Thiophenol und Brenztraubensäure zerfallende Thiophenylhydroxypropionsäure beim längeren Erhitzen auf 100° teilweise in Dithiophenylpropionsäure übergeht. Es findet bei dieser Reaktion zunächst Dissoziation des Hemimercaptols statt und, da die Rückbildung desselben nun ausgeschlossen ist, wirken 2 Mol. Thiophenol auf 1 Mol. Säure unter Entstehung des gegen Hitze beständigeren Mercaptolderivats.

³⁾ Wichelhaus, Ber. 5, 850.

⁴⁾ Ann. Chem. 336, 123.

Posners keine Stütze für seine Annahmen, denn eine solche Mischung enthält nicht nur freies Thiophenol und Chinon, sondern es würde das bei gewöhnlicher Temperatur gebildete Thiophenochinon unter den Bedingungen seines Versuches teilweise wieder in seine Komponenten zerfallen. Das Thiophenochinon ist sogar bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von Ligroin unbeständig und zerfällt langsam in Chinon und Thiophenol. Da der dissoziierte Anteil sich unter gleichen Verhältnissen nicht mehr zu Thiophenochinon vereinigen kann, so ist es möglich, daß Chinon als Oxydationsmittel auf das Gemisch von Chinon und Thiophenol wirkt, wobei theoretisch drei isomere Dithiophenylchinone entstehen könnten, aber tatsächlich nur zwei Isomere gebildet werden.¹⁾ Posner²⁾ glaubt die Konstitution derselben durch folgende Überlegungen feststellen zu können. Von den Strukturen:

ist A deshalb ausgeschlossen, weil kein Additionsprodukt von Thiophenol und Chinon möglich ist, durch dessen Oxydation eine solche Verbindung entstehen könne. Lagern sich „die beiden Moleküle Thiophenol an die beiden Doppelbindungen des Chinons“³⁾ an, so können durch Oxydation der gebildeten isomeren Additionsprodukte die Strukturen B und C gleichzeitig entstehen. — Nach der Untersuchung von Posner ist dies nicht der Fall, „sondern bei Ausschluß sekundärer Reaktionen, d. h. in indifferenten Lösungsmitteln, entsteht nur ein Additionsprodukt“³⁾, was aus der Entstehung von einem einzigen Dithiophenylchinon bei der nassen Oxydation des Thiophenochinons in Gegenwart von Ligroin hervorgehen soll. „Findet aber die Addition nicht einfach an die Kohlenstoffdoppelbindungen, sondern so statt, daß jede CO-Gruppe mit einer benachbarten Doppelbindung als „konjugiertes“ System

¹⁾ Posner, Ann. Chem. 336, 127.

²⁾ Posner, daselbst S. 97.

³⁾ Posner, daselbst S. 98.

reagiert, was gerade durch den einheitlichen Verlauf der Anlagerung wahrscheinlich wird¹⁾, so ist, nach Posner, für das bei der Permanganatoxydation entstehende Dithiophenylchinon nur die Struktur C möglich.²⁾

Diese Folgerungen Posners sind sämtlich unhaltbar. Die Entstehung von A ist nicht aus dem angeführten Grunde ausgeschlossen, da bis jetzt kein Beweis vorliegt, daß die Dithiophenylchinone durch Oxydation von aus Thiophenol und Chinon bestehenden Additionsprodukten entstehen. Die Behandlung einer Suspension von Thiophenochinon in Ligroin oder Tetrachlorkohlenstoff mit wäßrigem Permanganat ist, wie oben gezeigt wurde, nicht als eine Oxydation in „indifferenten“ Lösungsmitteln anzusehen; vielmehr kommt eine solche Oxydation zustande, wenn man ein Gemisch von Chinon und Thiophenol in Ligroin sich selbst überläßt, wobei das Chinon als Oxydationsmittel auftritt, und in diesem Falle entstehen die beiden Isomeren.

Mittels der Oxydation mit wäßrigem Permanganat gewann Posner³⁾ im günstigsten Falle nur 28,7% der theoretischen Ausbeute an einem einzigen Dithiophenylchinon; mittels Chinonoxydation in Gegenwart eines indifferenten Solvens wurden 62% gewonnen⁴⁾, wovon nur ein Drittel aus dem bei der Oxydation in wäßriger Lösung gewonnenen Isomeren besteht. Anstatt also die obigen, die Partialvalenzhypothese vermeintlich bestätigenden Schlußfolgerungen zu ziehen, sollte Posner eher schließen, daß bei der Oxydation in Gegenwart von Wasser wahrscheinlich eins der Isomeren zerstört wird, und daß solche Versuchsergebnisse weder zur Feststellung der Konstitutionen der geschwefelten Chinonderivate, noch als Grundlage weitgehender theoretischer Deduktionen angewandt werden sollten. Wollte man jedoch das Posnersche Argument konsequent auf seine Versuchsergebnisse anwenden, so würde man zu Schlüssen gelangen, die den seinen gerade entgegengesetzt sind, d. h. daß das bei der nassen Oxydation gebildete Dithiophenylchinon die Struktur B besitzen sollte, und daß die Addition nicht an die

¹⁾ A. a. O. S. 98.

²⁾ Ausführlicheres über diese Betrachtungen in der betr. Mitteilung von Posner (A. a. O. S. 97–99).

³⁾ A. a. O. S. 124.

⁴⁾ A. a. O. S. 129.

„konjugierten“, sondern an die Kohlenstoffdoppelbindungen des Chinons stattfindet.

7. Nach Posner¹⁾ addiert sich auch Phenol an die „konjugierten“ Bindungen des Chinons, und durch Umlagerung des zunächst gebildeten Produktes (I) soll das Phenochinon (II) entstehen:

Diese Auffassung des so unbeständigen Phenochinons als Diphenoxydiketohexamethylen (II), die übrigens nicht von Posner sondern von Valeur²⁾ herrührt, ist nach Posner³⁾ wahrscheinlich, da das Phenochinon dem Thiophenochinon völlig analog ist und da das Phenol sich bei allen in Betracht kommenden Reaktionen dem Thiophenol gleich verhält. Auch soll sie nicht nur die Eigenschaften des Körpers, sondern auch die Farbe ungezwungener als die ältere Hemiacetalstruktur⁴⁾ erklären. Nach dieser Auffassung vermag also freies Phenol sich an eine ungesättigte Verbindung zu addieren mit Entstehung eines C-Phenoxyderivates; während aber eine analoge Addition beim Thiophenol leicht vor sich geht, ist eine solche beim Phenol in keinem Falle gelungen. Es kann daher schon bei der am meisten in Betracht kommenden Reaktion von einer Analogie zwischen Phenol und Thiophenol keine Rede sein. Solche C-Phenoxyderivate sind indessen auf andere Weise dargestellt worden; im direkten Gegensatz zu dem so leicht dissoziierbaren Phenochinon zeigen sie sich aber stets als stabile Verbindungen. Nicht nur in dieser Beziehung, sondern auch

¹⁾ A. a. O. S. 91.

²⁾ Ann. Chim. phys. [7] 21, 560.

³⁾ A. a. O. S. 89.

⁴⁾ Jackson u. Oenslager, Ber. 28, 1614.

in bezug auf das chemische Verhalten steht das Phenochinon mit der Valeur-Posnerschen Struktur im Widerspruch. Posner¹⁾ meint, daß eine solche Verbindung tautomer²⁾ reagieren könnte; deshalb könne ein Natriumderivat der tautomerer Form (I) erhalten werden und deshalb werde Phenochinon durch Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur in Chinon und Phenylacetat zerlegt. Allein nach allen bekannten Analogien könnte eine Verbindung von der Konstitution des Diphenoxydiketohexamethylens ebenso wenig mit Natriumäthylat ein merotropisches Natriumderivat liefern, wie es mit dem Anhydrid unter den Versuchsbedingungen in Chinon und Phenylacetat zerfallen sollte.

Die Farbe des Phenochinons soll nach Posner¹⁾ „aus der chinoiden Struktur“ zur Zufriedenheit erklärt werden, da die Ketogruppe, „namentlich wenn sie zweimal im Molekül vorkommt, eines der wichtigsten und häufigsten Chromophoren ist.“¹⁾ Da aber p-Diketohexamethylen nicht farbig ist, so meint Posner¹⁾, daß die stärkere Farbe der betreffenden Produkte aus der Nachbarschaft der beiden C_6H_5O - oder C_6H_5S -, zu den CO-Gruppen abgeleitet werden kann. In betreff dieser Ansichten ist folgendes hervorzuheben: erstens, der Valeur-Posnerschen Konstitution kommt eine „chinoide“ Struktur nicht zu; zweitens, die Farbe der Chinone wird durch das Vorkommen von vier Chromophoren, zwei $C=C$ - und zwei CO-Gruppen, bedingt und drittens, nicht nur p-Diketohexamethylen, sondern sämtliche Derivate desselben sind farblos.³⁾

Obwohl die zuerst von Jackson und Oenslager⁴⁾ vorgeschlagene Konstitution des Phenochinons als ein Hemiacetalderivat viel besser als die Valeur-Posnersche Formel mit den Eigenschaften des Körpers übereinstimmt, ist sie jedoch

¹⁾ A. a. O. S. 91.

²⁾ Auch Thiophenochinon soll tautomer reagieren: man sucht aber vergebens in der Abhandlung Posners nach einer Tatsache, die eine solche unwahrscheinliche Ansicht bestätigt.

³⁾ Übrigens könnte eine Verbindung von der Hemiacetalstruktur farbig sein, denn dieselbe enthält nicht nur 2 Chromophore ($C=C$), sondern auch 2 Hydroxyl- und 2 C_6H_5O -Gruppen, daher 4 Gruppen, die in der aromatischen Reihe auxochrom wirken.

⁴⁾ Ber. 28, 1614.

keineswegs befriedigend, denn eine Verbindung von solcher Struktur sollte eine weit größere Beständigkeit als das Phenochinon aufweisen. Jackson und Oenslager¹⁾ meinten, die Gegenwart von Hydroxyl in Phenochinon und dadurch die Hemiacetalstruktur in folgender Weise bewiesen zu haben: durch Zusammenbringen von Phenochinon und β -Natriumnaphtolat entsteht anscheinend dasselbe, sehr unbeständige, blaue Natriumderivat, das aus Chinon und Natriumphenolat gewonnen wurde. Wenn man aber die Leichtigkeit des Zerfalls des Phenochinons in Chinon und Phenol, und die stärker acidere Natur von Phenol im Vergleich mit β -Naphtol in Betracht zieht, so ist es offenbar nicht ausgeschlossen, daß bei der ersten Reaktion sich zunächst Natriumphenolat, Chinon und Naphtol bilden, in welchem Falle in Jackson und Oenslagers Versuche kein stichhaltiger Beweis für die Hemiacetalstruktur des Phenochinons vorliegen würde. Wenn überdies Chinon und Natriumphenolat sich zu einem unbeständigen Natriumadditionsprodukt vereinigen können, so liegt kein Grund vor, warum dasselbe Natriumprodukt sich durch Umsetzung eines lockeren Additionsprodukts (Phenochinon) und Natriumnaphtolat nicht direkt bilden sollte. Es können aber nicht nur halogenierte o- und p-Chinone, dem Phenochinon ähnliche, lockere, farbige Additionsprodukte mit Verbindungen geben, bei denen eine Addition an das Carbonyl- oder Äthylensystem der Chinone konstitutiv ausgeschlossen ist²⁾, sondern die Chinone sind allgemein fähig, mit Säuren und gewissen Metallhalogeniden lockere Additionsprodukte zu bilden, „deren Farbe regelmäßig bedeutend tiefer ist als die der freien Chinone.“³⁾ Die Auffassung des Phenochinons, sowie des Thiophenochinons und ähnlicher Verbindungen, als aus den

¹⁾ Ber. 28, S. 1617.

²⁾ Jackson, Amer. Chem. Journ. 31, 107; 34, 441.

³⁾ K. H. Meyer, Ber. 41, 2569. Meyer (2571) hebt hervor, daß das Chinon in diesen Chinonsalzen keine formulierbare Änderung erfahren hat. Willstätter und Piccard (daselbst 41, 1458) nehmen an, daß bei der Phenochinonbildung der Zusammenhalt des Körpers durch die Partialvalenzen der Sauerstoffatome des Chinons und die der Hydroxylgruppen des Phenols vermittelt wird. Es ist dies eine experimentell unbegründete Annahme, die zum Verständnis der Erscheinung nichts beiträgt.

Komponenten bestehende, lockere Additionsprodukte, deren Struktur nicht numerisch durch Änderungen der Valenzen zum Ausdruck kommen kann, d. h. sogenannte Doppelmoleküle¹⁾, ist die einzige, die mit den Eigenschaften dieser Klasse von Verbindungen übereinstimmt.

Im Vorhergehenden wurde darzutun versucht, wie die Berücksichtigung des chemischen Potentials und der bei den Umsetzungen auftretenden Entropieverhältnisse des Chinons zum Verständnis des so eigenartigen chemischen Verhaltens führt und gleichzeitig, daß der Versuch Thieles und Posners, dasselbe vom Standpunkte der Partialvalenzhypothese aus zu erklären zu Schlüssen führt, die teils mit dem Experiment im Widerspruch stehen, teils einander widerstreiten und teils völlig unhaltbar sind. Es ist nicht nur die Behauptung, daß sich unter Zugrundelegung der Thieleschen Hypothese der Partialvalenz „ein einheitliches Bild für alle bisher bekannten Reaktionen“²⁾ der Chinone gewonnen werden kann, durchaus unbegründet, sondern gerade bei diesem Gebiete liegt ein weiterer Beweis vor, daß diese unreifen Spekulationen ebenso wenig in der aromatischen wie in der aliphatischen Reihe³⁾ zur Erklärung der Tatsachen dienen können.

¹⁾ Kekulé, Ann. Chem. 106, 141; Michael, Ber. 34, 4028; 39, 2570.

²⁾ Posner, Ann. Chem. 336, 86. Vgl. auch Schmidt, „Über Chinone“, S. 28.

³⁾ Vgl. Michael, dies. Journ. [2] 60, 467; 68, 508 u. 521; 75, 119; Erlenmeyer, jun., Ann. Chem. 316, 43; dies. Journ. [2] 65, 346; Hinrichsen, Ann. Chem. 336, 168, 323; Vorländer, das. 345, 206.