

# ANNALEN

## DER

# CHEMIE UND PHARMACIE.

CXLVI. Bandes erstes Heft.

### Untersuchungen über die Chinongruppe; von *Carl Graebe.*

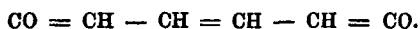
Die in die Gruppe des Chinons gehörenden Verbindungen sind wiederholt Gegenstand experimenteller Untersuchungen gewesen; an die Entdeckung des Chinons (1838) durch Woskressensky und des Chloranils (1841) durch Erdmann reihen sich die Arbeiten von Wöhler, Laurent, Hofmann, Städeler und Hesse, welche die Chemie mit vielen interessanten Körpern bereichert haben. Mit diesen experimentellen Ergebnissen hielt aber die theoretische Erkenntniß der Chinone nicht gleichen Schritt, und diese konnten sich daher nie eine bestimmte Stellung in dem chemischen Systeme erringen. Es sind zwar öfters Versuche gemacht worden, rationelle Formeln für die hierher gehörenden Verbindungen aufzustellen; doch war keine derselben im Stande, klar und ungezwungen Rechenschaft über das eigenthümliche Verhalten dieser Körper zu geben.

Vergleicht man die theoretischen Betrachtungen über die Chinone, die in der Arbeit von Strecker \*) über Arbutin, in der von Hesse \*\*) über die Chinongruppe, und in den Lehrbüchern von Kolbe, Gerhardt und Limpricht

\*) Diese Annalen CVII, 232.

\*\*) Dasselbst CXIV, 329.

ausgesprochen sind, so sieht man, dafs denselben die gemeinschaftliche Idee zu Grunde liegt, das Chinon ( $C_6H_4O_2$ ) sei eine aldehydartige Substanz und der Sauerstoff mithin in ihm ganz an Kohlenstoff gebunden. Kekulé \*) sprach in seiner schönen Abhandlung über die Constitution der aromatischen Verbindungen eine ähnliche Ansicht aus, indem er im Chinon die offene Benzolkette annahm und demselben folgende Formel gab :



Berücksichtigt man, dafs im Chinon auf sechs Kohlenstoffatome zwei Sauerstoff- und nur vier Wasserstoffatome vorhanden sind, so ist diese Anschauungsweise jedenfalls die nächstliegende, und es läfst sich nicht leugnen, dafs sie in manchen Beziehungen ganz gut mit den Thatsachen harmonirt. Es ergibt sich aber als nothwendige Folgerung aus derselben, dafs in dem Chinon die sechs Kohlenstoffatome mit acht Valenzen verbunden wären, und dafs dasselbe als eine gesättigtere Verbindung wie Benzol und Hydrochinon anzusehen sei. Diese Folgerung liefs mir obige Ansicht sehr unwahrscheinlich erscheinen, da, wenn diese richtig wäre, beim Uebergang von Chinon in Hydrochinon durch reducirende Mittel aus der gesättigteren Verbindung die ungesättigtere entstehen würde. Ich habe deshalb das Chinon einer neuen Untersuchung unterworfen, um Klarheit über seine Constitution zu erlangen, und habe, gestützt auf meine Versuche, vor einiger Zeit in einer kurzen Notiz \*\*) obiger Ansicht eine andere gegenüber gestellt, die ich im Folgenden ausführlicher begründen werde.

Das Chinon betrachte ich als ein Substitutionsproduct des Benzols, indem zwei Atome Wasserstoff in der Art durch

\*) Diese Annalen CXXXVII, 129.

\*\*) Zeitschrift für Chemie 1867, S. 39.

zwei Sauerstoffatome ersetzt sind, daß jedes der letzteren durch eine Valenz mit dem Kohlenstoff zusammenhängt, während sie durch ihre beiden übrigen Verwandtschaftseinheiten unter einander verbunden sind, wie es folgende Formel ausdrückt :



Vergleicht man mit derselben die danebenstehende Formel des Hydrochinons, so sieht man sogleich, wie sich der Uebergang der beiden Körper ineinander sehr einfach erklärt. Reducirende Mittel reißen die beiden Sauerstoffatome des Chinons auseinander, und dadurch, daß sich an jedes derselben ein Atom Wasserstoff anlagert, entsteht Hydrochinon. Durch oxydirende Mittel wird aus diesem Chinon regeneriert, indem die beiden Wasserstoffe der Hydroxyle weggenommen werden und die Sauerstoffatome sich wieder mit einander verbinden. Nach der älteren Ansicht ist dagegen der Uebergang von Chinon in Hydrochinon schwer verständlich, da bei der Reduction eines Körpers, der Sauerstoff ganz an Kohlenstoff gebunden enthält, für jedes derartige Sauerstoffatom, wie beim Uebergang von Aceton in Isopropylalkohol, immer zwei Wasserstoffatome hinzutreten und man also die Bildung eines Körpers  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$  hätte erwarten müssen.

Eine weitere Stütze für meine Ansicht habe ich in dem Verhalten des Phosphorchlorids gegen Tetrachlorchinon aufgefunden. Denkt man sich in letzterem die beiden Sauerstoffatome durch Chlor ersetzt,

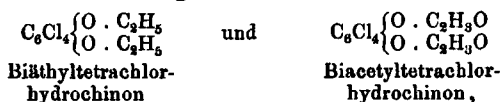


so sieht man, daß meiner Formel nach zwei von den vier an Stelle von Sauerstoff getretenen Chloratomen ohne jeden Zusammenhang mit dem übrigen Atomcomplex sind, sich

daher loslösen müssen. Die Reaction verläuft in der That so, man erhält Hexachlorbenzol und freies Chlor und nicht die Verbindung  $C_6Cl_8$ .

Als fernerer Beweis führe ich das Verhalten der äthylirten und acetylirten Hydrochinone an, die, wie unten ausführlich mitgetheilt wird, aus den Hydrochinonen durch Vertretung der Hydroxylwasserstoffe durch Aethyl und Acetyl entstehen.

Aus dem Tetrachlorhydrochinon erhält man auf diese Art folgende Verbindungen :



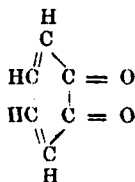
aus denen in Uebereinstimmung mit meiner Ansicht sich nur dann ein chinonartiger Körper bildet, wenn das Aethyl und das Acetyl hinweggenommen werden. Oxydirende Mittel, wie Eisenchlorid, salpetersaures Silber, kalte rauchende Salpetersäure, die mit Leichtigkeit aus Hydrochinon Chinon bilden, verändern diese Verbindungen nicht; nur bei Anwendung sehr heftig oxydirender Substanzen wird Tetrachlorchinon erzeugt, indem die Aethyl- und Acetylgruppe vorher zerstört werden.

Aus den angeführten Thatsachen folgt, dafs meine Ansicht besser das Verhalten des Chinons erklärt, als die Annahme, der Sauerstoff sei in ihm ganz an Kohlenstoff gebunden. Ich halte es aber trotzdem für nothwendig, noch etwas näher auf die letztere Anschauungsweise einzugehen, um von vornherein den Einwand zu widerlegen, dafs ich keine Rücksicht auf einen speciellen Fall genommen hätte, welcher im Stande ist, dieselbe in Einklang mit dem chemischen Verhalten des Chinons zu bringen.

Will man die Ansicht, im Chinon sei der Sauerstoff mit beiden Valenzen mit Kohlenstoff vereinigt, auf die Constitution

des Benzols, die Kekulé aufgestellt hat, zurückführen, so ergeben sich zwei Möglichkeiten: entweder das Chinon ist, wie Kekulé es früher annahm, ein Derivat der offenen Kette, oder man hat es den s. g. Additionsproducten anzureihen. Die erste Annahme, der die schon oben gegebene Formel entspricht, ist durch die vorhergehende Betrachtung vollständig widerlegt; die zweite dagegen ist der specielle Fall, auf den ich hier näher eingehen will.

Betrachtet man das Chinon als Additionsproduct, so hat es folgende Zusammensetzung:



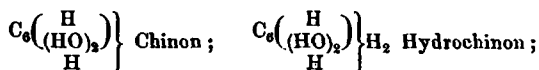
Es leitet sich alsdann von demselben Kohlenwasserstoff  $\text{C}_6\text{H}_8$  ab, wie das Benzolbichlorid  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2$  und die Hydrophthal säure  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO}_2\text{H})_2$ , da in diesen auch, wie ich in der folgenden Abhandlung ausführlich entwickeln werde, einmal die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome des Benzolkerns in eine einfache übergegangen ist. Für diese Anschauung kann man anführen, dafs sie das Verhalten des Chinons, mit Berücksichtigung der Eigenschaften der Additionsproducte, zu erklären im Stande ist. Der Uebergang von Chinon in Hydrochinon läfst sich dem Verhalten der Chinasäure,  $\text{C}_6\text{H}_7(\text{CO}_2\text{H})$ , und des Benzolhexachlorids,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ , gegen Jodwasserstoff an die Seite stellen, da hierbei durch dieses Reductionsmittel weniger gesättigte Verbindungen, nämlich Benzoësäure und Benzol entstehen. Das Verhalten des Chinons gegen Fünf-fach-Chlorphosphor kann man aus dem Bestreben der Additionsproducte, sich in Körper vom Benzoltypus zu verwandeln, erklären und sich auf die Entstehung von Benzoylchlorid

durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Hydrophthalsäure berufen.

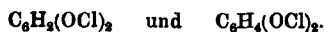
Diese Erklärungen sind aber weniger einfach und klar wie diejenigen, welche sich aus der Formel  $C_6H_4\left\{\begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix}\right\}$  ergeben, und daher halte ich schon aus diesem Grunde die Annahme, das Chinon sei ein Additionsproduct, für wenig wahrscheinlich. Berücksichtigt man aber ferner, daß alle aromatischen Additionsproducte sich leicht wieder in Verbindungen vom Benzoltypus verwandeln und weniger beständig sind wie diese, so ergibt sich ihre völlige Unhaltbarkeit. Denn die Chinone zeigen gerade die entgegengesetzte Eigenschaft, sie sind viel stabiler als die Hydrochinone, von denen einige, wie die Hydrochloranilsäure, schon durch den Sauerstoff der Luft wieder in die entsprechenden Chinone verwandelt werden.

Die Ansicht, daß im Chinon der Sauerstoff ganz mit Kohlenstoff verbunden ist, glaube ich nun vollständig widerlegt zu haben, und wende mich daher jetzt zur Beurtheilung einer anderen Anschauungsweise über die Constitution desselben.

Malin gab in einer Arbeit über Rufigallussäure \*) folgende Formeln :



Carius \*\*) betrachtet das Bichlorchinon und das Bichlorhydrochinon als :

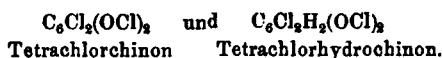


Beide Ansichten stimmen darin überein, daß sie das Chinon als die Bioxyverbindung eines Kohlenwasserstoffs  $C_6H_4$

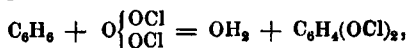
\*) Diese Annalen CXLI, 349.

\*\*) Dasselbst CXLI, 321.

ansehen, und führen für die vierfach-gechlorten Verbindungen zu den Formeln :



Es genügt, auf die Eigenschaften des Tetrachlorhydrochinons hinzuweisen, um die Unrichtigkeit derselben darzutun. Wie schon erwähnt, ist es mir gelungen, an Stelle der beiden Wasserstoffatome im Tetrachlorhydrochinon Aethyl und Acetyl einzuführen; durch Jodwasserstoff werden diese Radicale wieder herausgenommen. Das Tetrachlorhydrochinon ist daher unzweifelhaft Bioxytetrachlorbenzol  $\text{C}_6\text{Cl}_4(\text{OH})_2$  und nicht  $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{H}_2(\text{OCl})_2$ . Auch die Formel  $\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{OCl})_2$  steht nicht in Uebereinstimmung mit dem Verhalten des Tetrachlorchinons, da die organischen Verbindungen, in denen Chlor mit Sauerstoff verbunden ist, wie im essigsäuren Chlor,  $\text{CH}_3(\text{CO})\text{OCl}$ , sehr unbeständig sind. Malin hat für seine Formeln keine Gründe angegeben; Carius dagegen stützt sich auf die Bildung des Bichlorchinons bei Einwirkung von Chlorigsäureanhydrid auf Benzol. Er nimmt an, nach folgender Gleichung entstehe zuerst Bichlorhydrochinon :



aus dem sich dann durch Oxydation Bichlorchinon bilde. Ich stimme darin mit ihm überein, daß die Einwirkung von chloriger Säure auf Benzol durch obige Gleichung auszudrücken ist; nur betrachte ich den so gebildeten Körper  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCl})_2$  nicht als Bichlorhydrochinon, sondern ich bin der Ansicht, daß er erst in dieses übergeht, indem die beiden Chloratome mit zwei Wasserstoffatomen ihre Plätze wechseln. Das so gebildete Bichlorhydrochinon  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2$  geht dann in Bichlorchinon  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2(\text{O}_2)$  über. Einen ähnlichen Austausch innerhalb des Moleculs nehme ich auch bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Trichlorchinon an, wie ich weiter unten zeigen werde.

Im Folgenden wende ich mich jetzt den experimentellen Ergebnissen meiner Arbeit zu und werde bei der Besprechung der einzelnen Verbindungen zeigen, dafs die Ansicht, das Chinon sei ein Benzol, in dem zwei Atome Wasserstoff durch die zweiwerthige Gruppe  $(O_2)$ “ ersetzt sind, das Verhalten aller seiner Derivate erklärt.

### I. Darstellung des Chloranils.

Das beste Material zur Darstellung des Chloranils ist jetzt unstreitig der Phenylalkohol, und zwar der krystallisirte, da bei diesem die Ausbeute besser ausfällt, wie bei unreinem, und der Preis des verbrauchten chlorsauren Kali's mehr in Betracht zu ziehen ist, als der des Phenols. Ursprünglich habe ich die von Hofmann \*) gegebene Vorschrift befolgt und das chlorsaure Kali in ein Gemisch von Phenol und Salzsäure eingetragen. Da aber bei Darstellung gröfserer Mengen häufig Explosionen auftreten, wie dies Hofmann schon beobachtet hat, und der sich entwickelnde Geruch überaus unangenehm ist, so habe ich später folgendes Verfahren eingeschlagen, bei dem alle Explosionen vermieden werden und sich viel weniger durch ihren heftigen Geruch belästigende Dämpfe entwickeln.

Man bringt gewöhnliche rohe Salzsäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, in eine Schale und trägt ein Gemenge von 1 Th. Phenol und 4 Th. chlorsaurem Kali nach und nach ein, indem man die Reaction durch gelindes Erwärmen unterstützt. Es scheiden sich hierbei sehr bald roth gefärbte Krystalle auf der Oberfläche aus. Nachdem man obiges Gemenge eingetragen hat, giebt man noch so lange chlorsaures Kali in kleinen Portionen zu, bis die rothe Farbe der Krystalle in eine gelbe übergegangen ist.

---

\*) Diese Annalen LII, 57.



Man wascht alsdann dieselben zuerst mit Wasser aus und entfernt nachher mittelst kalten Alkohols die schmierigen Beimengungen. Das Ausziehen mit Alkohol wird so lange fortgesetzt, bis er ungefärbt abläuft.

Die so erhaltenen gelben Krystalle sind nicht, wie man bisher annahm, reines oder nahezu reines Tetrachlorchinon, sondern bestehen aus einem Gemenge von Tetra- und Trichlorchinon. Bei den verschiedensten Darstellungen, sowohl nach der Vorschrift von Hofmann, wie nach der meinigen, war die Menge des Trichlorchinons stets eine sehr bedeutende; in der Regel betrug sie ungefähr die Hälfte der ganzen Ausbeute.

Als Beleg führe ich folgende Chlorbestimmungen des mit kaltem Alkohol vollkommen ausgewaschenen und dann einmal aus Alkohol umkrystallisirten Chloranils an.

1. 0,1568 Grm. gaben 0,3405 AgCl.
2. 0,2081 Grm. gaben 0,4441 AgCl.

	berechnet für		gefunden	
	$C_6Cl_4O_2$	$C_6Cl_3HO_2$	1.	2.
Cl	57,72	50,35	53,56	54,10.

Zu demselben Resultate gelangte ich, als ich an Stelle von Phenylalkohol die Phenolsulfosäure zur Darstellung des Chloranils anwandte. Dafs auch andere Chemiker ein ähnliches Gemisch unter Händen hatten, folgt aus einer Reihe von Analysen des Chloranils und Hydrochloranils, in denen der Chlorgehalt zu gering, die Kohlenstoffmenge zu hoch gefunden wurde. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol lassen sich die beiden Gemengtheile nicht trennen; ich habe sie deshalb, um sie von einander zu scheiden, in die entsprechenden Hydrochinonverbindungen übergeführt. Das nach dem Auswaschen mit kaltem Alkohol erhaltene Product wurde zu diesem Zweck in Wasser suspendirt und dann schweflige Säure eingeleitet, bis die Flüssigkeit gesättigt war; nach

12- bis 24stündigem Stehen waren die gelben Krystalle in weisse verwandelt. Kocht man das rohe Chloranil mit einer Lösung von schwefliger Säure, statt sie mit derselben bei gewöhnlicher Lufttemperatur stehen zu lassen, so erfolgt die Umwandlung zwar schneller, aber es wird mehr schweflige Säure verbraucht und die entstehenden Krystalle sind nicht weifs oder schwach gelblich, sondern stark bräunlich gefärbt.

Nachdem die gechlorten Chinone sich vollständig in die Hydroverbindungen umgewandelt haben, was man daran erkennt, dafs die gelben Krystalle völlig verschwunden sind, kocht man die erhaltene Masse wiederholt mit Wasser aus und filtrirt heifs. Aus dem Filtrat setzen sich, je nach dem Grade der Concentration, sofort nach dem Erkalten oder nach längerer Zeit, zuweilen erst nach einigen Tagen, grofse Krystalle von *Trichlorhydrochinon* ab, welches, wie die weiter unten angeführten Analysen beweisen, sogleich rein erhalten wird. Will man nicht die Hydroverbindung, sondern Trichlorchinon gewinnen, so ist es unnöthig, ersteres auskrystallisiren zu lassen. Man läfst in das heifse Filtrat, welches das Trichlorhydrochinon enthält, langsam, am Besten durch einen Tropftrichter, rauchende Salpetersäure einfliefsen. Das Trichlorchinon scheidet sich in leichten gelben Krystallen an der Oberfläche aus, während Stickoxyd entweicht. Man giebt so lange Salpetersäure zu, als Ausscheidung von Trichlorchinon stattfindet, filtrirt dann ab und wäscht mit Wasser aus. Ich habe mich mit Vortheil bei gröfserer Menge an Stelle von Papierfiltern einer Glaskugel bedient, die in den Trichter hineingelegt wurde. Die Umwandlung des Trichlorhydrochinons in die Chinonverbindung kann man auch durch Kochen der Lösung mit Eisenchlorid bewirken. Hat man das Trichlorhydrochinon auskrystallisiren lassen, so gewinnt man das in der Mutterlauge zurückgebliebene am Besten

dadurch, dafs man es in Trichlorchinon verwandelt, welches in Wasser kaum löslich ist.

Die Krystalle, von denen die Lösung des Trichlorhydrochinons abfiltrirt wurde, werden wiederholt mit heifsem Wasser ausgewaschen und bestehen dann der Hauptmenge nach aus *Tetrachlorhydrochinon*. Demselben haftet aber mit solcher Hartnäckigkeit Trichlorhydrochinon an, dafs nach sehr häufigem Auskochen mit Wasser und nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol, Essigsäure, Benzol oder Petroleum stets der Chlorgehalt etwas zu niedrig ausfiel (0,5 bis 1 pC.). So leicht es ist, reines Trichlorhydrochinon darzustellen, so schwierig ist es, die Tetrachlorverbindung \*) vollkommen rein zu erhalten. Dasselbe gilt natürlich auch von dem Tetrachlorchinon, welches man aus seiner Hydroverbindung eben so darstellt, wie das Trichlorchinon aus dem Trichlorhydrochinon, nur mit dem Unterschied, dafs man das Tetrachlorhydrochinon wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser in letzterem blofs mechanisch vertheilen kann. Diese Umwandlung gelingt auch sehr gut, wenn man es mit Salzsäure übergießt und dann chlorsaures Kali zugiebt, bis die ganze Masse gelb geworden ist. In beiden Fällen bedient man sich, wie oben, zweckmäfsig eines Trichters mit einer Glaskugel statt eines Filters.

Mono- oder Bichlorchinon habe ich bisher nicht in dem aus Phenol erhaltenen Chloranil \*\*) auffinden können; mir

---

\*) Städeler fand gleichfalls bei der Analyse des Tetrachlorhydrochinons zu viel Kohlenstoff.

\*\*) Das Wort Chloranil werde ich im Folgenden immer für das Gemenge von Tri- und Tetrachlorchinon gebrauchen, welches man direct durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Phenol und andere aromatische Verbindungen erhält. Ich habe mich überzeugt, dafs das aus Salicin entstehende Chloranil gleichfalls aus Tri-Tetrachlorchinon besteht.

scheint daher die Einwirkung von chloresurem Kali und Salzsäure auf Phenylsäure in der Art zu verlaufen, daß zuerst Trichlorphenol gebildet wird, aus dem dann Trichlorchinon entsteht. Letzteres wird zum Theil weiter zu Tetrachlorchinon chlorirt.

## II. Tetrachlorchinon.

### *Verhalten des Tetrachlorchinons gegen Phosphorchlorid.*

— Erhitzt man Tetrachlorchinon und Phosphorchlorid in einem offenen Gefäß, so sublimiren beide Körper ohne auf einander einzuwirken; erwärmt man sie dagegen in einer zugeschmolzenen Röhre auf 180 bis 200°, so verschwinden die gelben Blättchen und es bildet sich Phosphoroxychlorid. Der Röhreninhalt bestand aber fast nur aus schmierigen kohligem Producten, so daß ich auf diesem Wege zu keinem Resultat gelangte. Ich habe deshalb, um einen glatteren Verlauf der Reaction zu bewirken, Phosphoroxychlorid beigemischt und dadurch auch vollständig diesen Zweck erreicht. Nach zwei- bis dreistündigem Erhitzen von 1 Gewichtstheil Tetrachlorchinon, 2½ Gewichtsth.  $\text{PCl}_5$  und 2½ Gewichtsth.  $\text{POCl}_3$  auf 180 bis 200° enthielt die Röhre lange Nadeln, die in einer gelb gefärbten Flüssigkeit ausgeschieden waren. Beim Aufblasen der Röhre entwich etwas Salzsäure und ziemlich viel Chlor, welches letztere sich noch reichlicher beim gelinden Erwärmen entwickelte. Die Salzsäure verdankte unzweifelhaft ihre Entstehung einer geringen Beimengung von Trichlorchinon. Der flüssige Inhalt der Röhre wurde von den Krystallen durch Abtropfen getrennt, letztere zuerst mit Wasser, nachher mit verdünnter Kalilauge gewaschen und endlich durch Sublimation gereinigt. Die so erhaltenen langen farblosen Nadeln sind in Wasser unlöslich; von kaltem Alkohol werden sie schwer, leichter von siedendem und von Aether gelöst. Alkalien, Salpetersäure und Schwefel-

säure greifen sie nicht an. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 220 bis 222°.

1) 0,3050 Grm. gaben 0,2823 CO<sub>2</sub> und 0,0036 H<sub>2</sub>O.

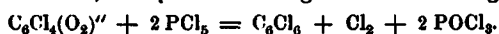
2) 0,2043 Grm. gaben 0,6065 AgCl und 0,0072 Ag.

Diese Zahlen führen zur Formel C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> :

	berechnet		gefunden
C <sub>6</sub>	72	25,35	25,28
Cl <sub>6</sub>	213	74,65	74,51
	<hr/>	<hr/>	
	285	100,00	H 0,18
			<hr/>
			99,92.

Eigenschaften und Analyse lassen keinen Zweifel, daß dieser Körper mit dem von Hugo Müller \*) aus dem Benzol dargestellten Perchlorbenzol \*\*) identisch ist.

Die von den Krystallen abgetropfte Flüssigkeit bestand, wie eine fractionirte Destillation bewies, aus Phosphoroxychlorid, in dem etwas Fünffach-Chlorphosphor gelöst war. Durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Tetrachlorchinon ist demnach Perchlorbenzol, Phosphoroxychlorid und freies Chlor entstanden, entsprechend folgender Gleichung :



*Einwirkung von Chloracetyl auf Tetrachlorchinon.* — Tetrachlorchinon wurde mit ungefähr dem doppelten Gewichte Chloracetyl in einer zugeschmolzenen Röhre erwärmt; zwischen 160 und 180° fand Einwirkung statt, die gelben Blättchen des Chloranils waren verschwunden und beim Oeffnen der Röhre entwichen Ströme von Salzsäure. Nachdem ich das Erwärmen so lange fortgesetzt hatte, bis sich keine gelben Krystalle mehr wahrnehmen ließen, wurde der Röhreninhalt, der fast ganz erstarrt war, zuerst mit Wasser

\*) Zeitschr. f. Chemie 1864, 40.

\*\*) Da das Trichlorchinon unter denselben Umständen gleichfalls Perchlorbenzol giebt, so kann man zur Darstellung des letzteren direct das Chloranil verwenden.

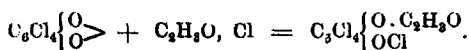
und dann mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Die zurückbleibenden glänzenden Prismen, die mit geringen Mengen verkohlter Substanz verunreinigt waren, wurden der Sublimation unterworfen.

Die erhaltenen Krystalle schmolzen bei 245° C. und stimmten in allen Eigenschaften genau mit dem weiter unten beschriebenen, aus Tetrachlorhydrochinon und Chloracetyl entstehenden *Biacetyltetrachlorhydrochinon*  $C_6Cl_4(O \cdot C_2H_3O)_2$  überein.

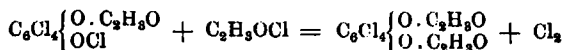
- 1) 0,2720 Grm. gaben 0,0444  $H_2O$  und 0,8612  $CO_2$ .
- 2) 0,2522 Grm. gaben 0,4291  $AgCl$ .

	berechnet		gefunden
$C_{10}$	120	36,14	36,25
$H_6$	6	1,81	1,82
$Cl_4$	142	42,77	42,31
$O_4$	64	19,28	—
	332	100,00.	

Die oben beschriebene Reaction erkläre ich mir folgendermaßen. Indem das Chloracetyl auf Tetrachlorchinon wirkt, werden die beiden Sauerstoffatome in letzterem aus einander gerissen und an das eine lagert sich Acetyl, an das andere Chlor :



Auf diese so gebildete hypothetische Verbindung wirkt ein zweites Molecul Chloracetyl, gemäß folgender Gleichung :



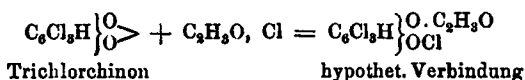
Biacetyltetrachlorhydrochinon.

Es entsteht Biacetyltetrachlorhydrochinon, welches sich nicht weiter ändert, und freies Chlor, welches vermuthlich auf überschüssiges Chloracetyl einwirkt, da nicht Chlor, sondern Salzsäure beim Oeffnen der Röhre entweicht. Man könnte auch annehmen, dafs das in obiger hypothetischer

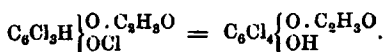
Verbindung mit Sauerstoff verbundene Chlor sich gegen Wasserstoff austausche, der aus dem überschüssigen Chloracetyl hergenommen würde, und dafs sich als zweites Zwischenglied Monoacetyltetrachlorhydrochinon,  $C_6Cl_4 \left\{ \begin{array}{l} O \cdot C_2H_5O \\ OH \end{array} \right.$ , bilde, welches dann durch Chloracetyl in das erhaltene Endproduct übergeführt wird.

Für die letztere Auffassung spricht das Verhalten des Chloracetyls gegen Trichlorchinon; hierbei entsteht nicht die Biacetylverbindung des Trichlorhydrochinons, sondern die des Tetrachlorhydrochinons.

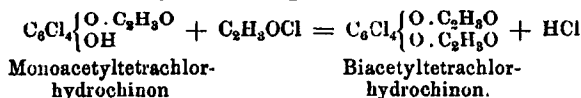
Ich erkläre mir dies in der Art, dafs ich annehme, zuerst wird, wie oben, der Sauerstoff auseinander gerissen:



und der so entstandene Körper geht dadurch, dafs das Chlor, welches mit Sauerstoff verbunden ist, und das dem Benzolkern angehörende Wasserstoffatom ihre Plätze tauschen, in Monoacetyltetrachlorhydrochinon über:



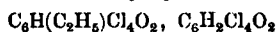
Aus diesem zweiten Zwischenproducte entsteht dann die entsprechende Biacetylverbindung:



Eine Reaction, die diesen beiden an die Seite zu stellen ist, wurde von Wöhler beobachtet, indem er fand, dafs Salzsäure und Chinon *Monochlorhydrochinon* geben. Vermuthlich entsteht auch hier als Zwischenproduct der Körper  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} OCl \\ OH \end{array} \right.$ , aus dem sich dann durch Austausch der Plätze zwischen Chlor und Wasserstoff *Monochlorhydrochinon*

$C_6H_3Cl$   $\left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \right.$  bildet. Dafs auch die Entstehung von Bichlorchinon aus Benzol und chloriger Säure Folge einer ähnlichen Umlagerung ist, wurde schon in der Einleitung angeführt.

*Verhalten der schwefligen Säure gegen Chloranil in alkoholischer und essigsaurer Lösung.* — Hesse \*) beschreibt einen Körper, den er durch Einleiten von schwefliger Säure in Alkohol, in dem Chloranil suspendirt war, erhalten hat und den er Biquadrichloräthylhydrochinon,



nennt. Die Unwahrscheinlichkeit dieser Formel und der Umstand, dafs Hesse mit rohem Chloranil gearbeitet hat, führten mich auf die Vermuthung, obige Substanz sei ein Gemenge von Trichlorhydrochinon und Tetrachlorhydrochinon. Auch die von Hesse angeführten Eigenschaften seiner Verbindung stimmen hiermit überein.

Ich habe den Versuch wiederholt und Krystalle erhalten, auf welche die Beschreibung des Biquadrichloräthylhydrochinon genau stimmt.

0,2401 Grm. gaben 0,5180 AgCl.

		berechnet für		
	gefunden	$C_6Cl_4(OH)_2$	$C_6Cl_3H(OH)_2$	Hesse's Verbind.
Cl	53,4	57,2	49,9	54,2.

Dafs dieser Körper aber keine bestimmte chemische Verbindung ist, dafs er aus einem Gemenge von Tri- und Tetrachlorhydrochinon besteht, läfst sich leicht beweisen. Kocht man ihn mit Wasser aus und filtrirt heifs, so setzen sich aus dem Filtrat Krystalle ab, die bei  $134^\circ$  schmelzen und in allen Eigenschaften mit dem Trichlorhydrochinon übereinstimmen.

0,2799 Grm. gaben 0,3435  $CO_2$  und 0,0446  $H_2O$ .

	berechnet für	gefunden
	$C_6Cl_3H(OH)_2$	
C	33,7	33,5
H	1,4	1,7.

\*) Diese Annalen CXIV, 309.



Die bei dem Auskochen mit Wasser zurückgebliebenen Krystalle unterschieden sich in Nichts von dem Tetrachlorhydrochinon, welches durch eine wässrige Lösung von schwefliger Säure aus Chloranil erhalten wird. Bei der Analyse wurde der Kohlenstoff gleichfalls etwas zu hoch gefunden.

0,2352 Grm. gaben 0,0257 H und 0,2580 CO<sub>2</sub>.

	berechnet für C <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	gefunden	Hesse's Verbindung verlangt :
C	29,1	29,9	32,1
H	0,8	1,2	1,5.

Obwohl aus diesen Angaben mit Sicherheit folgt, daß das Biquadrichloräthylhydrochinon keine bestimmte chemische Verbindung ist, sondern aus einem Gemenge von Tri- und Tetrachlorhydrochinon besteht, so habe ich, um allen Zweifel darüber zu beseitigen, sowohl Trichlorchinon, wie annähernd reines Tetrachlorchinon in Alkohol suspendirt und mit schwefliger Säure behandelt. Das Trichlorchinon gab Trichlorhydrochinon, dessen Schmelzpunkt bestimmt wurde.

Aus dem Tetrachlorchinon erhielt ich eine Hydroverbindung, die bei einer Chlorbestimmung folgende Zahlen gab :

0,2103 Grm. gaben 0,4733 AgCl.

	gefunden	C <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> verlangt :
Cl	56,0	57,2.

Sie bestand also aus Tetrachlorhydrochinon, das denselben Grad von Reinheit zeigte, wie die angewandte Chinonverbindung.

Daß der von Hesse durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Chloranil, welches in Essigsäure suspendirt war, erhaltene und von ihm mit dem Namen Biquadrichloracetylhydrochinon belegte Körper aus dem nämlichen Gemenge bestand, wie das Biquadrichloräthylhydrochinon, folgt schon aus den übereinstimmenden Eigenschaften beider Substanzen. Bei der Wiederholung des Versuchs ergab sich aus dem

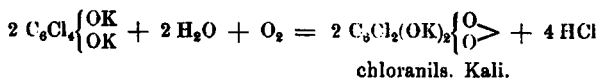
Verhalten der gewonnenen Krystalle, dafs dies in der That der Fall ist. Durch kochendes Wasser liefsen sie sich, wie oben, in Tri- und Tetrachlorhydrochinon trennen.

### III. Tetrachlorhydrochinon.

*Salze und Aether.* — Bisher waren aus dem Hydrochinon oder einem Derivat desselben keine Verbindungen erhalten worden, in denen die beiden Hydroxylwasserstoffe durch Metalle oder organische Radicale ersetzt sind; man wufste nur, dafs sie sich in Alkalien auflösen. Ich habe den Aethyläther und die Acetylverbindung dargestellt, um erstens den sicheren experimentellen Beweis zu liefern, dafs die Hydrochinone auch ihrem Verhalten nach als Bioxybenzole angesehen werden müssen, und um gleichzeitig, wie schon oben geschehen, die Eigenschaften der erhaltenen Körper als Stützen für meine Formel des Chinons anzuführen.

Das Kalisalz  $C_6Cl_4(OK)_2$  bildet sich beim Auflösen von Tetrachlorhydrochinon in Kalilauge; da die Substanz in Wasser und Alkohol leicht löslich ist und sich rasch zersetzt, so habe ich sie selbst nicht in reinem Zustand erhalten können, und mich darauf beschränkt, die Richtigkeit obiger Formel durch die Analyse des aus ihr erhaltenen Aethyläthers zu beweisen. Die wässerige Lösung des Kalisalzes, aus der durch Salzsäure wieder Tetrachlorhydrochinon gefällt wird, ist Anfangs farblos und nimmt auch keine Färbung an, wenn man die Gegenwart von atmosphärischer Luft verhindert. Ist dies nicht der Fall, so wird sie sehr rasch rothbraun und nach längerem Stehen scheiden sich Krystalle von chloranilsaurem Kali aus. Am Schnellsten geht diese Umwandlung vor sich, wenn man die Flüssigkeit in einer flachen Schale erwärmt. Aus dem Gesagten folgt nun offenbar, dafs der Sauerstoff der Luft wesentlich bei diesem Vorgang ist, und

man daher durch folgende Gleichung die Bildung von chloranilsaurem Kali ausdrücken kann :



*Tetrachlorhydrochinonbiäthyläther*,  $\text{C}_6\text{Cl}_4 \begin{Bmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{Bmatrix}$ . — Tetrachlorhydrochinon wurde mit 2 Mol. KHO, etwas mehr wie 2 Mol. Jodäthyl und einer dem letzten nahezu gleichen Gewichtsmenge Alkohol zwei bis drei Stunden auf 130 bis 140° erhitzt. Nach dem Erkalten enthielt die zugeschmolzene Röhre neben Krystallen von Jodkalium lange Nadeln einer organischen Verbindung. Auf dem Wasserbade wurde das überschüssige Jodäthyl und der Alkohol verdampft, dann mit Wasser das Jodkalium entfernt und die zurückbleibende Masse aus warmem Alkohol umkrystallisirt, aus dem sie sich beim Erkalten in langen farblosen Nadeln ausschied. Dieselben lösen sich nicht in Wasser, reichlich in kochendem Alkohol und Aether, weniger in kaltem Alkohol. Sie sublimiren unzersetzt und schmelzen bei 112°.

0,2962 Grm. gaben 0,4327 CO<sub>2</sub> und 0,0037 H<sub>2</sub>O.

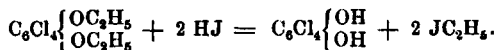
0,2238 Grm. gaben 0,4135 AgCl.

	berechnet		gefunden
C <sub>10</sub>	120	39,5	39,8
H <sub>10</sub>	10	3,3	3,5
Cl <sub>4</sub>	142	46,7	45,8
O <sub>2</sub>	32	10,5	—
	304	100,0.	

Aus den Analysen ersieht man, dafs auch der Aether noch eine chlorärmere Verbindung beigemengt enthält, von der ihn das Umkrystallisiren aus Alkohol nicht befreit hat, gerade wie es beim Tetrachlorhydrochinon selbst der Fall ist. Der beobachtete Schmelzpunkt kann daher nicht als der des ganz reinen Tetrachlorhydrochinonbiäthyläthers gelten, welcher vermuthlich erst etwas höher schmilzt.

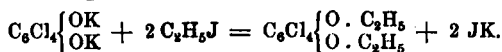
Die erhaltene Verbindung ist sehr beständig, sie wird von kochender Kalilauge nicht verändert; kalte rauchende Salpetersäure löst sie auf ohne sie zu oxydiren, und durch Wasser läßt sie sich aus dieser Lösung wieder ausfällen.

Mit Jodwasserstoff auf 130 bis 140<sup>o</sup> erhitzt erhält man wieder Tetrachlorhydrochinon und Jodäthyl :



Es kann daher, wie ich es schon in der Einleitung ausgesprochen habe, keinem Zweifel unterliegen, daß das Tetrachlorhydrochinon als Tetrachlorbioxybenzol anzusehen ist.

Aus dem Kalisalz bildet sich der Aethyläther nach folgender Gleichung :



Es ist das erste Beispiel, welches zeigt, daß auch in den Bioxyverbindungen der aromatischen Reihe die Wasserstoffatome der Hydroxyle sich durch Aethyl ersetzen lassen.

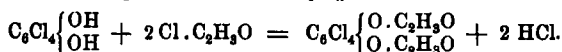
*Biacetyltetrachlorhydrochinon*,  $C_6Cl_4 \begin{Bmatrix} O \cdot C_2H_3O \\ O \cdot C_2H_3O \end{Bmatrix}$ . — Chloracetyl wirkt schon in der Kälte auf Tetrachlorhydrochinon und es entweicht dabei Salzsäure in Strömen. Um die Reaction zu vollenden habe ich das Gemenge von Tetrachlorhydrochinon und einem Ueberschufs von Chloracetyl mit aufsteigendem Kühlrohre so lange erhitzt, bis die Einwirkung aufhörte. Das überschüssige Chloracetyl wurde abdestillirt, die zurückbleibenden Krystalle zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Natronlauge gewaschen und durch Sublimation gereinigt. Man erhält lange farblose glänzende Nadeln, die bei 245<sup>o</sup> schmelzen, sich nicht in Wasser, sehr wenig in kaltem Alkohol und Aether, etwas reichlicher in siedendem Alkohol lösen.

0,2415 Grm. gaben 0,3229 CO<sub>2</sub> und 0,0439 H<sub>2</sub>O.

0,1495 Grm. gaben 0,2555 AgCl.

	berechnet		gefunden
C <sub>10</sub>	120	36,14	36,45
H <sub>6</sub>	6	1,81	1,99
Cl <sub>4</sub>	142	42,77	42,32
O <sub>4</sub>	64	19,28	—
	332	100,00.	

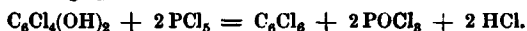
Der Körper ist also Biacetyltetrachlorhydrochinon und hat sich nach folgender Gleichung gebildet :



Er läßt sich ohne Zersetzung sublimiren und wird von kochender concentrirter Kalilauge nur sehr langsam angegriffen. Rauchende Salpetersäure löst ihn schon in der Kälte und auf Zusatz von Wasser fällt er unverändert wieder aus. Beim Kochen mit rauchender Salpetersäure wird er dagegen in Tetrachlorchinon übergeführt, indem die Acetylgruppen zerstört werden.

Dafs man diese Verbindung auch durch Einwirkung von Chloracetyl auf Tetrachlorchinon erhält, habe ich schon oben angeführt.

*Verhalten des Tetrachlorhydrochinons gegen Phosphorchlorid.* — Erhitzt man ein Gemenge von Tetrachlorhydrochinon mit 2 Mol. Phosphorchlorid, so entweicht Salzsäure, es destillirt dann Phosphoroxychlorid und zuletzt sublimiren Krystalle, die, nachdem sie durch Waschen mit Wasser und Sublimiren gereinigt waren, in allen Eigenschaften mit dem Perchlorbenzol übereinstimmten, sich also nach folgender Gleichung gebildet hatten :



Die Verwirklichung dieser Reaction füllt eine Lücke in unserer Kenntnifs der aromatischen Bioxyverbindungen aus, da bisher kein Beispiel bekannt war, welches zeigte, dafs sich in denselben durch Phosphorchlorid Chlor an die Stelle der Hydroxyle einführen läßt.

## IV. Trichlorchinon.

Das zu meinen Versuchen verwandte Trichlorchinon habe ich nach der oben beschriebenen Methode aus Chloranil gewonnen und, wie folgende Analysen beweisen, sofort rein erhalten.

1. 0,3364 Grm. gaben 0,0194 H<sub>2</sub>O und 0,4190 CO<sub>2</sub>.
2. 0,1998 Grm. gaben 0,0135 H<sub>2</sub>O und 0,2490 CO<sub>2</sub>.
3. 0,1605 Grm. gaben 0,3267 AgCl.
4. 0,1501 Grm. gaben 0,3042 AgCl.

berechnet für C <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			gefunden			
			1.	2.	3.	4.
C <sub>6</sub>	72	84,04	33,98	34,05	—	—
H	1	0,48	0,64	0,75	—	—
Cl <sub>3</sub>	106,5	50,35	—	—	50,22	50,14
O <sub>2</sub>	32	15,13	—	—	—	—
	211,5	100,00.				

Den Schmelzpunkt fand ich bei 164 bis 166°, also ziemlich gut übereinstimmend mit der Beobachtung Städeler's (160° \*). In Bezug auf die sonstigen physikalischen Eigenschaften kann ich die Angaben, die Städeler für das von ihm aus Chinasäure erhaltene Trichlorchinon gemacht hat, durchweg bestätigen; da dasselbe auch bei den Trichlorhydrochinonen der Fall ist, so unterliegt es keinem Zweifel, dafs das Trichlorchinon aus Phenol mit dem aus Chinasäure identisch ist.

*Verhalten des Trichlorchinons gegen Phosphorchlorid.* — Läßt man Phosphorchlorid auf Trichlorchinon einwirken, so beobachtet man, wie beim Tetrachlorchinon, dafs beide Körper nicht auf einander reagieren, wenn man sie in einem offenen Gefäfse erwärmt. Schmilzt man sie aber mit einer Beimengung von Phosphoroxychlorid in einer Röhre ein und erhitzt auf 180 bis 200°, so verschwinden die gelben Blätt-

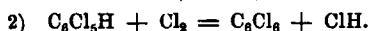
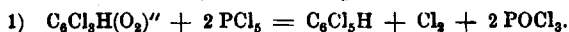
\*) Diese Annalen LXIX, 318.

chen und an ihre Stelle treten lange farblose Nadeln; beim Oeffnen der Röhre entweicht Salzsäure in grosser Menge. Die Krystalle wurden mit Wasser gewaschen und, nachdem mit verdünnter Natronlauge etwas unverändertes Trichlorchinon fortgenommen war, durch Sublimation gereinigt. Der Schmelzpunkt, den ich bei  $220^{\circ}$  fand, und die übrigen Eigenschaften bewiesen ihre Identität mit Perchlorbenzol.

0,1802 Grm. gaben 0,5420 AgCl.

	berechnet für $C_6Cl_8$	gefunden
Cl	74,6	74,4.

Da aus Tetrachlorchinon und Phosphorchlorid neben dem Perchlorbenzol freies Chlor entsteht, so verläuft hier offenbar die Reaction in der Art, dass zuerst Pentachlorbenzol und freies Chlor auftritt, aus denen sich Perchlorbenzol und Salzsäure bilden, entsprechend folgenden beiden Gleichungen :



*Einwirkung von Chloracetyl auf Trichlorchinon.* — Um das Verhalten des Chloracetyls gegen Trichlorchinon zu studiren, verfuhr ich genau nach dem Verfahren, welches ich bei dem Tetrachlorchinon beschrieben habe. Beim Oeffnen der Röhre entwich Salzsäure und in derselben befanden sich neben bräunlich gefärbten Zersetzungsproducten farblose Krystalle, die, nachdem sie wie oben gereinigt waren, bei  $240$  bis  $245^{\circ}$  schmolzen und auch in den übrigen Eigenschaften mit dem *Biacetyltetrachlorhydrochinon* übereinstimmten.

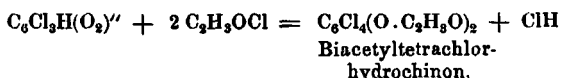
0,2584 Grm. gaben 0,0461  $H_2O$  und 0,3460  $CO_2$ .

Diese Zahlen führen zur Formel  $C_6Cl_4(O \cdot C_2H_3O)_2$  :

	berechnet	gefunden
C	36,14	36,51
H	1,81	1,98.

Wie ich mir die Bildung dieses Körpers erkläre, habe ich gleichfalls schon oben beim Tetrachlorchinon auseinander

gesetzt; ich gebe daher im Folgenden die Entstehungsgleichung, ohne auf die hypothetischen Zwischenglieder Rücksicht zu nehmen :



*Einwirkung von Kalilauge auf Trichlorchinon.* — Trichlorchinon wird, wie Städeler schon angegeben, durch verdünnte Kalilauge zuerst grün gefärbt und löst sich dann mit rothbrauner Farbe auf. Aus dieser Flüssigkeit scheiden sich sehr bald rothe Nadeln ab, die Städeler nicht weiter untersucht hat. Nachdem ich nach obiger Methode das Trichlorchinon in reichlicher Menge erhalten hatte, wiederholte ich den Versuch und fand gegen Erwarten, dafs sich aus Trichlorchinon Chloranilsäure,  $\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{O}_2)(\text{OH})_2$ , also dasselbe Product wie aus Tetrachlorchinon bildet, ein Umstand, der jedenfalls mit daran Schuld ist, dafs die Gegenwart von Trichlorchinon im Chloranil nicht früher beobachtet wurde. Um ganz sicher zu gehen, dafs die Chloranilsäure nicht einer zufälligen Beimengung von Tetrachlorchinon ihre Entstehung verdanke, habe ich den Versuch öfters mit vollkommen reinem Trichlorchinon wiederholt und immer reichlich chloranilsaures Kali erhalten.

Das bei  $100^\circ$  getrocknete Kalisalz gab folgende Zahlen :  
0,2565 Grm. gaben 0,0163  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,2228  $\text{CO}_2$ .

0,2011 Grm. gaben 0,1914  $\text{AgCl}$ .

Die Formel  $\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{O}_2)(\text{OK})_2 + \text{H}_2\text{O}$  verlangt :

	berechnet		gefunden
$\text{C}_6$	72	23,77	23,69
$\text{H}_2$	2	0,67	0,71
$\text{Cl}_2$	71	23,48	23,56
$\text{O}_6$	80	26,40	—
$\text{K}_2$	78	25,73	—
	303	100,00.	



Mit Salzsäure wurde aus dem Kalisalz, welches auch in den Eigenschaften in Nichts von dem chloranilsauren Kali abwich, eine Säure erhalten, die genau aussah wie Chloranilsäure und bei der Analyse folgende Zahlen gab :

- 1) 0,2826 Grm. gaben 0,0268 H<sub>2</sub>O und 0,3587 CO<sub>2</sub>.
- 2) 0,2973 Grm. gaben 0,4056 AgCl.
- 3) 0,1287 Grm. gaben 0,1732 AgCl.

berechnet		gefunden		
		1)	2)	3)
C <sub>6</sub>	72	34,44	34,60	—
H <sub>2</sub>	2	0,96	1,05	—
Cl <sub>2</sub>	71	33,97	—	33,79
O <sub>4</sub>	64	30,63	—	—
	209	100,00.		

Die durch Einwirkung von Kalilauge auf Trichlorchinon gebildete Verbindung ist mithin zweifellos chloranilsaures Kali, das nach folgender Gleichung entsteht :



Die neben dem chloranilsauren Kali entstehende amorphe braune Substanz ist vermuthlich als Product der Reduction eines Theils des Trichlorchinons anzusehen.

### V. Trichlorhydrochinon.

Bei der oben beschriebenen Darstellung des Trichlorhydrochinons aus Chloranil erhält man dasselbe in großen glänzenden prismatischen Krystallen, die an der Luft rasch trübe werden und ihren Glanz verlieren. Waren die Krystalle nicht farblos, wie es meist der Fall ist, sondern etwas bräunlich, so verschwindet diese Färbung bei dem Trübe werden. Sie lösen sich wenig in kaltem, sehr reichlich in heißem Wasser, indem sie vorher zu einem Oel schmelzen. Hierbei bilden sich häufig übersättigte Lösungen, die tagelang stehen können, ehe Ausscheidung beginnt und das Trichlorhydrochinon in den oben beschriebenen Krystallen anschieft.

Man kann lange und heftig mit einem Glasstabe rühren, ohne den übersättigten Zustand aufzuheben, bis endlich die ganze Masse plötzlich zu einem Brei feiner weißer Nadeln erstarrt. Bei langem Stehen an der Luft nehmen die wässerigen Lösungen eine bräunliche Färbung an, die offenbar durch die Bildung von etwas Hexachlorchinhydrone entsteht, da sie sich durch schweflige Säure wieder entfernen läßt. In Alkohol und Aether ist das Trichlorhydrochinon sehr leicht löslich. Den Schmelzpunkt fand ich bei 134° C., Städeler bei etwas über 130°. Bei den verschiedensten Darstellungen habe ich immer genau denselben Schmelzpunkt beobachtet, der sich auch durch Umkrystallisiren oder Sublimation des Trichlorhydrochinons nicht änderte. Ich hebe diesen Umstand hervor, da die Bildung von Chloranilsäure aus Trichlorchinon auf die Vermuthung führen könnte, letzteres sei ein Gemenge von gleichen Moleculen Bi- und Tetrachlorchinon, und ich führe deshalb noch besonders an, daß sowohl das Trichlorchinon wie seine Hydroverbindung in jeder Beziehung den Character von homogenen Substanzen besitzen.

- 1) 0,2346 Grm. gaben 0,2896 CO<sub>2</sub> und 0,0327 H<sub>2</sub>O.
- 2) 0,2801 Grm. gaben 0,3449 CO<sub>2</sub> und 0,0425 H<sub>2</sub>O.
- 3) 0,1829 Grm. gaben 0,2262 CO<sub>2</sub> und 0,0258 H<sub>2</sub>O.
- 4) 0,2031 Grm. gaben 0,4022 AgCl und 0,0063 Ag.
- 5) 0,2117 Grm. gaben 0,4195 AgCl und 0,0058 Ag.
- 6) 0,2187 Grm. gaben 0,4338 AgCl und 0,0066 Ag.

berechnet für C <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> H(OH) <sub>2</sub>			gefunden					
			1)	2)	3)	4)	5)	6)
C <sub>6</sub>	72	33,72	33,65	33,63	33,74	—	—	—
H <sub>2</sub>	3	1,40	1,55	1,67	1,56	—	—	—
Cl <sub>2</sub>	106,5	49,88	—	—	—	49,97	49,88	49,72
O <sub>2</sub>	32	15,00	—	—	—	—	—	—
	213,5	100,00.						

Oxydirende Mittel führen das Trichlorhydrochinon leicht in Trichlorchinon über; zuweilen bildet sich hierbei, wenn man die Umwandlung in der Kälte mit einer zur vollständigen Oxydation ungenügenden Menge Salpetersäure vornimmt, *Hexachlorchinhydron*,  $C_6Cl_3H \left\{ \begin{array}{c} O-O \\ OH \quad OH \end{array} \right\} C_6Cl_3H$ , welches sich in Form von langen schwarzen Nadeln ausscheidet. Es gelang mir nicht, dasselbe frei von diesen beiden Körpern darzustellen. Städeler vermuthete, dafs die rothbraune Flüssigkeit, die beim Kochen von Trichlorchinon mit einer ungenügenden Menge schwefliger Säure entsteht, Hexachlorchinhydron sei; ich glaube aber, dafs dieselbe nur aus braungefärbtem Trichlorhydrochinon bestanden hat, und dafs die oben beschriebenen Nadeln als Hexachlorchinhydron anzusehen sind.

*Metallverbindungen und Aether des Trichlorhydrochinons.*

— Trichlorhydrochinon löst sich mit Leichtigkeit in Kali- oder Natronlauge auf und bei Luftabschlufs erhält man farblose Lösungen, aus denen sich durch Säuren wieder Trichlorhydrochinon ausscheiden läfst. An der Luft tritt aber bald Färbung ein, die Lösungen werden rothbraun, und zwar besonders rasch beim Erwärmen. Häufig beobachtet man eine grüne Uebergangsfarbe, die bei längerem Kochen verschwindet. Beim Stehen der Lösung scheiden sich sehr bald Nadeln von chloranilsaurem Kali ab, gerade wie beim Tetrachlorhydrochinon. Dafs das zuerst gebildete *Kalisalz* die Formel  $C_6Cl_3H \left\{ \begin{array}{c} OK \\ OK \end{array} \right\}$  hat, geht daraus hervor, dafs, wenn man Trichlorhydrochinon mit Jodäthyl und Kalihydrat in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt und die erhaltene Substanz durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder durch Destillation reinigt, man den

*Biäthyläther des Trichlorhydrochinons*,  $C_6Cl_3H \begin{cases} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases}$

erhält. Aus Alkohol umkrystallisirt scheidet er sich in langen Nadeln aus, schmilzt bei  $68,5^\circ$  und gleicht in seinen übrigen Eigenschaften und in seinem Verhalten vollkommen dem Biäthyläther des Tetrachlorhydrochinons.

0,2108 Grm. gaben 0,8422  $CO_2$  und 0,0793  $H_2O$ .

0,2650 Grm. gaben 0,4248  $AgCl$ .

	berechnet		gefunden
$C_{10}$	120	39,51	39,65
$H_{11}$	11	4,08	4,18
$Cl_3$	106,5	44,52	44,27
$O_2$	32	11,89	—
	269,5	100,00.	

*Bleisalz des Trichlorhydrochinons*. — Auf Zusatz von essigsauerm Blei zu einer Lösung von Trichlorhydrochinon fällt ein farbloser Niederschlag, der sich in Essigsäure leicht löst und sich an der Luft in feuchtem Zustande bräunlich färbt.

0,4560 Grm. der bei  $120^\circ$  getrockneten Substanz gaben 0,6822  $SPbO_4$ .

Diese Zahlen führen zur Formel  $C_6Cl_3H \begin{cases} O \\ O \end{cases} Pb$  :

	berechnet	gefunden
Pb	49,5	50,1.

*Biacetyltrichlorhydrochinon*,  $C_6Cl_3H \begin{cases} O \cdot C_2H_3O \\ O \cdot C_2H_3O \end{cases}$ . — Man erhält dasselbe wie die entsprechende Tetrachlorhydrochinonverbindung, von der sie sich durch eine etwas gröfsere Löslichkeit in Alkohol und Aether unterscheidet. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $153^\circ$ . Es sublimirt unverändert in langen farblosen Nadeln.

1) 0,2362 Grm. gaben 0,3490  $CO_2$  und 0,0519  $H_2O$ .

2) 0,1670 Grm. gaben 0,2414  $AgCl$ .

	berechnet		gefunden
C <sub>10</sub>	120	40,34	40,22
H <sub>7</sub>	7	2,35	2,45
Cl <sub>3</sub>	106,5	35,80	35,79
O <sub>4</sub>	64	21,01	—
	297,5	100,00.	

Was das chemische Verhalten dieser Verbindung betrifft, so stimmt es gleichfalls mit dem des Biacetyltetrachlorhydrochinons überein.

*Verhalten des Trichlorhydrochinons gegen Phosphorchlorid.* — Erwärmt man Trichlorhydrochinon mit 2 Mol. Phosphorchlorid, so destillirt erst bei ziemlich hoher Temperatur Phosphoroxychlorid und dann sublimiren Nadeln einer organischen Verbindung. Letztere besteht nicht, wie man es hätte erwarten können, aus reinem Pentachlorbenzol, sondern aus einem Gemenge dieses Körpers mit Perchlorbenzol, welches sich jedenfalls durch die chlorirende Wirkung von einem Theil des Phosphorchlorids bildet. Durch Destillation habe ich diese Körper nicht so vollständig von einander trennen können, um ganz scharfe Schmelzpunktsbestimmungen zu machen. Aus folgenden Analysen und aus den Schmelzpunkten, die ich von unter 100° an bis zu 220° beobachtet habe, folgt aber mit hinreichender Sicherheit, dafs die erhaltene Substanz aus einem Gemenge von Penta- und Hexachlorbenzol besteht.

- 1) 0,1690 Grm. Substanz, die bei 90 bis 100° schmolz, gaben 0,4821 AgCl.
- 2) 0,2160 Grm. Substanz, die bei 130 bis 150° schmolz, gaben 0,6258 AgCl.
- 3) 0,2600 Grm. Substanz, die bei 200 bis 210° schmolz, gaben 0,7766 AgCl.

berechnet für		gefunden		
C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub> H	C <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	1)	2)	3)
70,8	74,7	71,1	71,4	73,9.

Pentachlorbenzol schmilzt nach Jungfleisch bei 74° und Perchlorbenzol bei 220°.

*Verhalten des Trichlorhydrochinons gegen nascirenden Wasserstoff.* — Es ist mir nicht gelungen, das Chlor im Trichlorhydrochinon durch Wasserstoff zu ersetzen und so zum Hydrochinon zu gelangen. Selbst nach sehr lange fortgesetztem Behandeln mit Natriumamalgam in saurer Lösung, sowohl in der Hitze wie der Kälte, bestand die Hauptmenge noch aus Trichlorhydrochinon; nur eine geringe Menge eines chlorärmeren Hydrochinons hatte sich bei tagelanger Einwirkung gebildet. Das aus demselben erhaltene gechlorte Chinon gab bei einer Chlorbestimmung Zahlen, die annähernd mit Bichlorchinon stimmen :

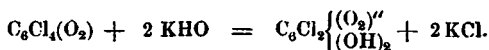
0,1630 Grm. gaben 0,2702 AgCl

		berechnet für	
	gefunden	$C_6Cl_2H_2O_2$	$C_6Cl_2HO_2$
Cl	41,1	40,1	50,4.

Auch andere Reductionsmittel waren von keinem besseren Erfolg.

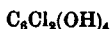
#### VI. Chloranilsäure, $C_6Cl_2\left\{\begin{matrix} (O_2)'' \\ (OH)_2 \end{matrix}\right.$

Erdmann verdanken wir die interessante Beobachtung, dafs zwei der im Tetrachlorchinon enthaltenen Chloratome bei Einwirkung von Alkalien gegen Hydroxyl ausgetauscht werden und Chloranilsäure entsteht :



Auf die Thatsache, dafs sich hierbei mit Leichtigkeit zwei im Benzolkern befindliche Chloratome herausnehmen lassen, was bei anderen aromatischen Verbindungen im Allgemeinen nicht der Fall ist, werde ich unten näher eingehen, und ich beschränke mich deshalb im Folgenden darauf, nachzuweisen, dafs obige Formel der Chloranilsäure,

welche aus deren Bildungsweise hergeleitet ist, auch durch das chemische Verhalten derselben bestätigt wird. Ihr zufolge ist die Chloranilsäure Bichlorbioxychinon, und muß sich daher, wie alle Chinone, in das entsprechende Derivat des Hydrochinons überführen lassen. Diefs ist auch in der That der Fall; man erhält aus ihr durch Reductionsmittel die von Koch entdeckte Hydrochloranilsäure  $C_6Cl_2H_4O_4$ , welche, wenn meine Ansicht richtig ist, als *Bichlortetroxybenzol*



anzusehen ist.

Um den Beweis zu liefern, dafs sie diese Zusammensetzung hat, habe ich Chloracetyl auf sie einwirken lassen und gefunden, dafs, wie ich es erwartete, alle vier Wasserstoffatome durch Acetyl ersetzt werden können und man *Bichlortetraacetoxybenzol* \*)



erhält. Hierdurch ist also mit Sicherheit nachgewiesen, dafs obige Formeln für Chloranilsäure und Hydrochloranilsäure richtig sind, und wir in letzterer das erste Tetraoxysubstitutionsproduct der aromatischen Reihe besitzen, zu dem wir auf einem sehr eigenthümlichen Wege vom Phenol ausgehend durch das Tetrachlorchinon und die Chloranilsäure hindurch gelangen.

*Darstellung der Chloranilssäure.* — Da ich oben nachgewiesen habe, dafs durch Einwirkung von Kalilauge auf Trichlorchinon gleichfalls Chloranilsäure gebildet wird, so kann man zur Darstellung derselben direct das Chloranil verwenden. Letzteres wird mit Alkohol befeuchtet in ver-

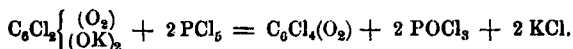
---

\*) In Uebereinstimmung mit dem Namen Methoxyl für  $(O.CH_3)$ , bezeichne ich mit *Acetoxy* die Gruppe  $(O.C_2H_3O)$ , die man als Hydroxyl ansehen kann, in dem der Wasserstoff durch Acetyl ersetzt ist.

dünnte kalte Kalilauge eingetragen, bis sich nichts mehr davon löst. Ich habe eine Kalilauge angewandt, die auf 1 Th. festes Kalihydrat 25 Th. Wasser enthielt, und gefunden, dafs es unvortheilhaft ist, eine concentrirtere Lauge zu nehmen oder sie zu erwärmen. Aus der rothgefärbten Flüssigkeit schieden sich bald Krystalle von chloranilsaurem Kali aus. Das noch in der Mutterlauge enthaltene Salz gewinnt man am Besten, indem man die Flüssigkeit auf ein Drittel oder ein Viertel des Volums eindampft und Kalilauge in grossem Ueberschufs zu der erkalteten Flüssigkeit setzt, da das chloranilsaure Kali in einer stark alkalischen Lösung viel weniger löslich ist, wie in reinem Wasser.

Aus dem Kalisalz erhält man, wie bekannt, die Chloranilsäure auf Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure.

*Verhalten der Chloranilsäure gegen Phosphorchlorid.* — Ich kann die Angaben von Koch, dafs beim Erhitzen eines Gemenges von chloranilsaurem Kali mit Phosphorchlorid Tetrachlorchinon gebildet wird, bestätigen. Der Procefs verläuft nach folgender Gleichung :



Erhitzt man die Chloranilsäure mit vier bis fünf Moleculen Phosphorchlorid und einer Beimengung von Phosphoroxychlorid in einer zugeschmolzenen Röhre, so erhält man direct Perchlorbenzol, welches aus dem als Zwischenproduct sich bildenden Tetrachlorchinon entsteht.

#### VII. *Bichlortetroxybenzol, Hydrochloranilsäure, C<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>.*

Koch, von dem, wie schon oben angeführt, diese Säure zuerst dargestellt worden ist, hat dieselbe nur in seiner Inauguraldissertation (Marburg 1865) beschrieben. Da in Folge hiervon diese interessante Substanz weder in einer chemischen Zeitschrift noch im Jahresbericht angeführt ist, so theile ich



im Folgenden die Beobachtungen Koch's mit und werde bei denselben angeben, in wie weit ich sie bestätigen kann.

Koch hat gefunden, dafs nach drei verschiedenen Methoden der Darstellung die Chloranilsäure sich in Hydrochloranilsäure überführen läfst. Man behandelt erstens eine concentrirte Lösung von Chloranilsäure mit Natriumamalgam, wobei man die Flüssigkeit durch Salzsäure immer schwach sauer erhält, bis die rothe Färbung vollständig verschwunden ist. Aus der erkalteten Flüssigkeit krystallisirt nach einiger Zeit die Hydrosäure aus, die man mit kaltem Wasser abwascht, zwischen Fließpapier rasch auspresst und unter einer Luftpumpenglocke über Schwefelsäure trocknet. Rascher gelingt die Umwandlung durch Zinn und Salzsäure. Am Zweckmäfsigsten scheint mir aber die dritte Methode zu sein. Man erhitzt Chloranilsäure mit einer concentrirten Lösung von schwefliger Säure in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100°. Nach einigen Stunden ist die Umwandlung erfolgt, was man daran erkennt, dafs der Röhreninhalt farblos geworden ist oder nur eine schwach gelbliche Färbung besitzt. Nach dem Erkalten erstarrt der Inhalt durch das Ausscheiden langer farbloser Nadeln, die man abfiltrirt, mit etwas kaltem Wasser wäscht, auspresst und unter einer Luftpumpenglocke trocknet. Es ist nöthig, diese Manipulationen rasch auszuführen, da die Säure in feuchtem Zustand sehr unbeständig ist. Aus der Mutterlauge läfst sich durch Abdampfen im Kohlensäurestrom oder im luftleeren Raum noch etwas Hydrochloranilsäure gewinnen.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,2301 Grm. gaben 0,0476 H<sub>2</sub>O und 0,2862 CO<sub>2</sub>.

0,2145 Grm. gaben 0,2899 AgCl.

	berechnet		gefunden	Koch fand	
C <sub>8</sub>	72	84,12	83,91	83,80	84,10
H <sub>4</sub>	4	1,89	2,30	2,25	2,17
Cl <sub>2</sub>	71	83,64	83,40	83,70	—
O <sub>4</sub>	64	30,35	—	—	—
	211	100,00.			

Die Hydrochloranilsäure ist in reinem Zustand ein in farblosen Nadeln krystallisirender Körper. Vollkommen trocken hält sie sich unverändert; so wie sie aber etwas feucht dem atmosphärischen Sauerstoff ausgesetzt ist, färbt sie sich zuerst schwarz und geht dann wieder in Chloranilsäure über; noch rascher wird dies durch oxydirende Substanzen bewirkt. Sie löst sich leicht in warmem Wasser, Alkohol, Aether und verdünnter Essigsäure, weniger in kaltem Wasser, ist geruchlos, besitzt einen brennenden Geschmack und färbt blaues Lackmuspapier schwach roth. In Alkalien löst sie sich Anfangs farblos, die Flüssigkeit wird aber an der Luft bald roth und nach und nach setzen sich Krystalle von chloranilsauren Salzen ab. Eine Lösung von salpetersaurem Silber reducirt sie augenblicklich.

Dafs die Hydrochloranilsäure als Bichlortetraoxybenzol aufzufassen ist, habe ich schon durch den Hinweis auf das Verhalten derselben gegen Chloracetyl bewiesen; ich lasse jetzt hier die experimentellen Angaben darüber folgen.

*Bichloracetylbenzol, Tetraacetylhydrochloranilsäure,* C<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>(O.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>4</sub>. — Chloracetyl wirkt schon in der Kälte auf Hydrochloranilsäure ein. Um aber den Eintritt von viermal Acetyl sicher zu bewirken, habe ich das Gemenge beider Körper einige Zeit in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° erhitzt, dann das überschüssige Chloracetyl im Wasserbade verjagt, die gebildeten Krystalle mit Wasser gewaschen und nachher aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen farb-

losen Nadeln lösen sich nicht in Wasser, schwierig in kaltem Alkohol und Aether, leichter in siedendem Alkohol. Sie sublimiren unzersetzt in langen Nadeln und schmelzen bei 235°.

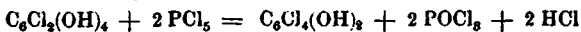
0,2502 Grm. gaben 0,4082 CO<sub>2</sub> und 0,0743 H<sub>2</sub>O.

0,2578 Grm. gaben 0,2013 AgCl.

	berechnet		gefunden
C <sub>14</sub>	168	44,30	44,48
H <sub>12</sub>	12	3,17	3,28
Cl <sub>2</sub>	71	18,73	18,56
O <sub>8</sub>	128	33,80	—
	379	100,00.	

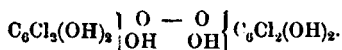
Das Bichloracetylbenzol ist sehr beständig, wird von schwach oxydirenden Mitteln nicht angegriffen; auch Kalilauge verändert es in der Kälte nicht. Kochende Kalilauge zersetzt es langsam in chloranilsaures und essigsaures Kali.

Das Verhalten der Hydrochloranilsäure gegen Phosphorchlorid hat Koch untersucht und gefunden, dafs nach folgender Gleichung :



eine Verbindung C<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> entsteht, die er Hydrochloranilsäurechlorid nennt und die mit dem Tetrachlorhydrochinon nicht identisch ist, da sie sich leicht in Wasser löst. Dieselbe ist daher offenbar als das Tetrachlorsubstitutionsproduct von Brenzcatechin oder Resorcin anzusehen und wird aus dem Bichlortetraoxybenzol gebildet durch Vertretung der dem Hydrochinon entsprechenden Hydroxyle durch Chlor. Ueber das Verhalten derselben giebt Koch nur an, dafs sie durch Kali- und Natronlauge wieder in Chloranilsäure verwandelt wird.

Ich bin augenblicklich mit der weiteren Untersuchung dieser Substanz beschäftigt und werde in einer folgenden Abhandlung auf dieselbe zurückkommen.

VIII. *Tetrachlortetraoxychinhydron,*

Bei der Reduction der Chloranilsäure durch schweflige Säure erhält man häufig, wenn das Erwärmen nicht lange genug fortgesetzt worden ist, oder die Menge der schwefligen Säure ungenügend war, um die Chloranilsäure vollständig in Hydrochloranilsäure zu verwandeln, schwarze feine Nadeln. Durch Oxydationsmittel werden sie in Chloranilsäure, bei weiterer Einwirkung von schwefliger Säure dagegen in Hydrochloranilsäure verwandelt. Sie entstehen auch bei der Oxydation der letzteren durch den atmosphärischen Sauerstoff. Diese Verbindung gehört also offenbar in die Reihe des grünen Hydrochinons (Chinhydron)  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{OH} \end{array} \right. - \left. \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{OH} \end{array} \right\} \text{C}_6\text{H}_4$  und ist als Tetrachlortetraoxychinhydron zu bezeichnen.

Die hier für das Chinhydron aufgestellte rationelle Formel ergibt sich unmittelbar aus der des Chinons und des Hydrochinons. Sie erklärt vollkommen die Bildung desselben aus Chinon bei ungenügender Reduction und aus Hydrochinon bei unvollständiger Oxydation.

IX. *Bildung von Sulfosäuren aus Tetrachlorchinon.*

Hesse hat die interessante Beobachtung gemacht, daß durch Einwirkung von schwefligsaurem Kali auf Tetrachlorchinon die Kalisalze zweier Sulfosäuren, der Bichlorhydrochinonbisulfosäure und der Thiochronsäure entstehen. Es ist dieß das erste Beispiel, daß eine Sulfosäure direct aus schwefliger Säure gebildet wird, eine Thatsache, die man bisher nicht gebührend beachtet hat. Für die Aufklärung der Frage nach den Beziehungen der Sulfosäuren zu schwefliger Säure ist diese Reaction von außerordentlicher Wichtigkeit, da sie im Stande ist dieselbe völlig zu beantworten. Ich habe

deshalb Versuche angestellt, um sie zu verallgemeinern, und gefunden, daß durch Einwirkung von Jodäthyl auf schwefligsaures Kali die Aethensulfosäure \*)  $C_2H_5(SO_3H)$  entsteht. Auch aus Aethylenbromid erhält man unter denselben Umständen eine Sulfosäure, die vermuthlich die Aethenbisulfosäure  $C_2H_4(SO_3H)_2$  ist, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin. Ich werde hierüber in einer besonderen Abhandlung berichten.

Aus diesen Thatsachen ergibt sich nun offenbar, daß die Sulfosäuren als Derivate des Hydrats der schwefligen Säure angesehen werden müssen, in dem ein Wasserstoffatom durch ein organisches Radical vertreten ist. Warlitz \*\*) hat aber vor Kurzem gefunden, daß noch ein zweites Derivat der schwefligen Säure von derselben Zusammensetzung, aber ganz anderen Eigenschaften existirt. In dem Hydrat der schwefligen Säure müssen daher die beiden Wasserstoffatome ungleichwerthig sein. Es ist dieß auch schon früher zuweilen angenommen worden; obige Reaction liefert aber erst einen bestimmten experimentellen Beweis dafür. Da es nun die Eigenschaften der Sulfosäuren sehr wahrscheinlich machen, daß in denselben, wie es Kolbe schon vor längerer Zeit ausgesprochen hat (Lehrbuch Bd. II, S. 746), der Kohlenstoff mit dem Schwefel zusammenhängt, so führt

---

\*) Da die Sulfosäure  $C_2H_5(SO_3H)$  bald als Äthylschweflige Säure, bald als Äthylschwefelsäure bezeichnet wird, was sehr leicht zu Verwechslungen Veranlassung giebt, so halte ich es für zweckmäßig, die Namen der Sulfosäuren der Fettreihe nach demselben Princip zu bilden, welches man fast allgemein bei der Benennung der aromatischen Sulfosäuren befolgt. In Uebereinstimmung mit den Namen Benzolsulfosäure und Benzolbisulfosäure für  $C_6H_5(SO_3H)$  und  $C_6H_4(SO_3H)_2$  erhalten alsdann die Säuren  $C_2H_5(SO_3H)$  und  $C_2H_4(SO_3H)_2$  die Bezeichnungen Aethensulfosäure und Aethenbisulfosäure.

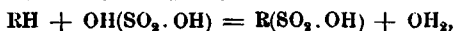
\*\*) Diese Annalen CXLIII, 72.

diefs weiter zur Ansicht, dafs in dem Hydrat der schwefligen Säure das den Sulfosäuren entsprechende Wasserstoffatom mit dem Schwefel verbunden ist, und die schweflige Säure die Formel  $H(SO_2.OH)$  hat, also gewissermassen der Ameisensäure an die Seite gestellt werden kann. Dafs dieses Wasserstoffatom durch Metalle ersetzt werden kann, ist durchaus nicht auffallend, da der Wasserstoff im Schwefelwasserstoff dieselbe Eigenschaft hat.

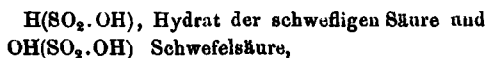
Folgende Gleichung entspricht allgemein der Bildung von Sulfosäuren aus schwefligsaurem Kali und Chlorüren oder Jodüren (R bedeute ein beliebiges organisches Radical) :



Vergleicht man hiermit die Entstehung der Sulfosäuren aus Kohlenwasserstoffen und Schwefelsäure :



so folgt offenbar, dafs in der Schwefelsäure dieselbe Gruppe ( $SO_2.OH$ ) anzunehmen ist, wie in der schwefligen Säure, und also die Formeln :



die Beziehungen derselben zu einander ausdrücken. Man kann daher jetzt die häufig discutierte Streitfrage, ob sich die Sulfosäuren von der schwefligen Säure oder der Schwefelsäure herleiten, dahin entscheiden, dafs man sie mit demselben Recht sowohl als schweflige Säuren, in der das mit dem Schwefel verbundene Wasserstoffatom durch organische Radicale ersetzt ist, wie als Schwefelsäuren betrachten kann, in der das entsprechende Hydroxyl durch dasselbe Radical vertreten ist.

Dem Aether von Warlitz kommt, dieser Ansicht nach, folgende Formel :  $H(SO_2.OC_2H_5)$  zu, die auch dessen völlig verschiedenes Verhalten von dem der Sulfosäuren erklärt.

Auf die Constitution der Gruppe ( $SO_2.OH$ ) gehe ich hier nicht ein, da es die bis jetzt bekannten Thatsachen nicht gestatten, zu entscheiden, welche Valenz der Schwefel in derselben hat.

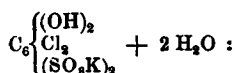
X. Bichlorhydrochinonbisulfosäure,  $C_6 \begin{cases} (OH)_2 \\ Cl_2 \\ (SO_3H)_2 \end{cases}$ .

Das Kalisalz dieser Säure bildet sich, wie Hesse fand, beim Eintragen von Tetrachlorchinon in eine erwärmte Lösung von saurem schwefligsaurem Kali, und zwar am Reichlichsten, wenn man eine verdünnte Lösung anwendet. Hesse gab der in diesem Kalisalz enthaltenen Säure die Formel  $C_6Cl_2S_2H_4O_7$  und betrachtete sie als Bisulfobichlorsalicylsäure, Greiff\*) nahm dagegen, gestützt auf seine Analysen, die Formel  $C_6Cl_2S_2H_4O_8$  an, der zufolge sie Bichlorhydrochinonbisulfosäure ist.

Obwohl für die Ansicht von Greiff aufser den Analysen auch die Bildungsweise spricht, so hielt ich es doch für zweckmäfsig, das Kalisalz noch einmal zu analysiren, da Hesse Zahlen fand, die gut auf seine Formel passen.

1,1526 Grm.	verloren bei 110 bis 120°	0,0930 H <sub>2</sub> O.
1,6740	" " " " " "	0,1350 "
0,4170	" des trockenem Salzes gaben	0,1738 SK <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .
0,3078	" " " " " "	0,1276 "
0,2869	" " " " " "	0,1840 CO <sub>2</sub> u. 0,0182 H <sub>2</sub> O.
0,3101	" " " " " "	0,214 AgCl.

Diese Zahlen führen zur Greiff'schen Formel :



	berechnet		gefunden		Hesse's Formel verlangt
C <sub>6</sub>	72	17,35	17,48		18,0
H <sub>2</sub>	2	0,48	0,70		0,5
Cl <sub>2</sub>	71	17,11	17,07		17,8
K <sub>2</sub>	78	18,80	18,72	18,69	19,6
S <sub>2</sub>	64	15,42	—		16,0
O <sub>8</sub>	128	30,84	—		28,1
	415	100,00			100,0
H <sub>2</sub> O		7,98	8,06	8,47.	

\*) Zeitschr. f. Chem., 1863, 340.





von Chloranil in eine concentrirte Lösung von saurem schwefligsaurem Kali dargestellt; in derselben Weise verfuhr später Greiff \*). Es ist aber zweckmäßiger, neutrales schwefligsaures Kali zu verwenden, indem bei Anwendung des letzteren die immer gleichzeitig entstehende Bichlorhydrochinonbisulfosäure in geringerer Menge gebildet wird als bei der des sauren Salzes. Tetrachlorchinon wurde in schwach erwärmte concentrirte Lösung von neutralem schwefligsaurem Kali eingetragen, bis sich Nichts mehr davon löste. Nach dem Erkalten hatten sich gelbe Krystalle von thiochronsaurem Kali und weisse von bichlorhydrochinonbisulfosaurem Kali ausgeschieden; dieselben wurden zuerst mechanisch durch Schlämmen getrennt, was recht gut gelingt, da das gelbe Salz viel schwerer als das weisse ist. Das thiochronsaure Kali wurde dann aus Wasser umkrystallisirt und nachher zur Entfernung der letzten Mengen von bichlorhydrochinonbisulfosaurem Kali so lange mit Alkohol ausgekocht, als derselbe noch etwas löste, was an der blauen Färbung, die dem weissen Salz durch Eisenchlorid ertheilt wird, leicht zu erkennen ist. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser wurde das Salz dann der Analyse unterworfen.

1,8754 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 130 bis 140°  
0,1310 H<sub>2</sub>O; bei weiterem Erhitzen bis auf 160° trat kein Gewichtsverlust ein.

Die übrigen Bestimmungen beziehen sich auf wasserfreies Salz.

0,2870 Grm.	gaben	0,1068	CO <sub>2</sub> .
0,2567	" "	0,0951	CO <sub>2</sub> und 0,0097 H <sub>2</sub> O.
0,4164	" "	0,1585	" " 0,0137 "
0,4218	" "	0,1518	" " 0,0189 "
0,8354	" "	0,5034	SK <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .

\*) Zeitschrift für Chemie, 1863, 344.

0,6005 Grm. gaben 0,3668  $\text{SK}_2\text{O}_4$ .

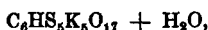
0,2386 " " 0,1450 "

0,3705 " " 0,6128  $\text{SBaO}_4$ .

	gefunden					Greiff fand :		Hesse fand :	
C	10,15	10,45	10,38	10,29	10,22	10,29	10,10	10,6	10,2
H	—	0,41	0,37	0,49	0,43	0,67	0,51	1,0	0,7
K	27,01	27,36	27,34	—	—	26,89	—	27,2	27,5
S	22,46	—	—	—	—	—	—	23,4	—
$\text{H}_2\text{O}$	7,0							7,1*)	

\*) Mittel aus vier Bestimmungen.

Diese Zahlen führen für das bei  $130^\circ$  getrocknete Salz zur Formel

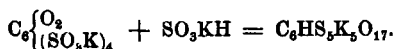


mit der sie besser stimmen als mit der von Greiff, welcher 2 Atome Wasserstoff mehr annahm.

	berechnet		Mittel aus meinen Analysen	Greiff's Analysen	Greiff's For- mel verlangt
$\text{C}_6$	72	10,03	10,25	10,15	10,00
$\text{H}_3$	3	0,41	0,42	0,64	0,70
$\text{S}_5$	160	22,28	22,46	—	22,22
$\text{K}_5$	195	27,16	27,24	26,89	27,08
$\text{O}_{16}$	288	40,12	—	—	40,00
	718	100,00			100,00.

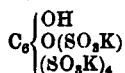
Das lufttrockene Salz enthält außer dem einen Molecul Krystallwasser, welches bei  $130^\circ$  nicht fortgeht, noch drei Molecule Krystallwasser, welche 7,08 pC. entsprechen, eine Zahl, die genau mit der oben gefundenen übereinstimmt.

Bei der Bildung des thiochronsäuren Kali's werden im Tetrachlorchinon alle vier Chloratome durch die Gruppe  $(\text{SO}_3\text{K})$  ersetzt und zu dem so entstandenen Körper  $\text{C}_6\left\{\begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ (\text{SO}_3\text{K})_4 \end{smallmatrix}\right.$  addirt sich noch ein Molecul saures schwefligsaures Kali :

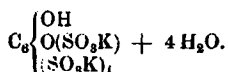


Man kann diese Verbindung entweder als ein Additionsproduct auffassen und annehmen, es habe sich ein Atom

Wasserstoff und die Gruppe (SO<sub>3</sub>K) zum Benzolkern hinzuaddirt, oder derselben folgende Formel



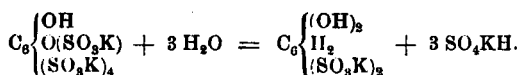
beilegen, welche ausdrückt, dafs durch den Hinzutritt von saurem schwefligsaurem Kali die Chinonsauerstoffe getrennt werden, indem sich an den einen Wasserstoff anlagert und der andere sich mit der Gruppe (SO<sub>3</sub>K) verbindet. Letztere Ansicht halte ich für am Wahrscheinlichsten, da die Sauerstoffatome im Chinon sich leicht trennen, Additionsproducte der aromatischen Reihe sich aber im Allgemeinen ziemlich schwierig bilden. Das lufttrockene thiochronsäure Kali hat alsdann die Formel :



Die Thiochronsäure ist gleichzeitig eine Tetrasulfosäure und ein saurer Aether der Schwefelsäure.

Ich habe versucht andere Salze der Thiochronsäure darzustellen; es ist mir aber nicht gelungen, gut characterisirte Verbindungen zu erhalten. Fällt man die Lösung des Kalisalzes mit Chlorbaryum, so entsteht ein gelber Niederschlag, der unter kochendem Wasser schmilzt und sich dabei nach und nach zersetzt. Die durch essigsaures Blei hervorgebrachte Fällung besteht aus einem basischen Salz von hohem Bleigehalt und ist daher zur Feststellung einer Formel nicht geeignet.

*Verhalten des thiochronsäuren Kali's.* — Erhitzt man thiochronsäures Kali mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre auf 130 bis 140°, so verschwinden die gelben Krystalle und an ihre Stelle treten weifse Säulen, die, wie die weiter unten angeführten Analysen beweisen, aus hydrochinonbisulfosaurem Kali bestehen. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung :



Dafs sich hierbei saures schwefelsaures Kali bildet, er giebt sich aus den Eigenschaften des durch Eindampfen der Mutterlauge erhaltenen anorganischen Salzes.

Die Reaction verläuft mithin so, dafs drei Gruppen  $(\text{SO}_3\text{K})$ , unter denen sich die mit dem Sauerstoff verbundene befindet, durch Wasserstoff ersetzt werden.

Ich habe vergeblich nach Reagentien gesucht, mit deren Hülfe sich blofs der mit Sauerstoff verbundene Schwefelsaurerest  $(\text{SO}_3\text{K})$  durch Wasserstoff ersetzen liefse, um die Verbindung  $C_6 \begin{matrix} (\text{OH})_2 \\ | \\ (\text{SO}_3\text{K})_4 \end{matrix}$  zu erhalten; es wurden aber immer die drei Schwefelsäurereste gleichzeitig aus dem thiochronsauren Kali herausgenommen.

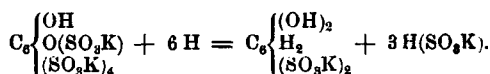
Kocht man eine wässrige Lösung desselben mit Salzsäure, so verschwindet die gelbe Farbe; bei weiterem Eindampfen erhält man hydrochinonbisulfosaures Kali. Die Gegenwart von Salzsäure bewirkt hierbei, dafs die durch obige Gleichung ausgedrückte Zersetzung sich schon bei  $100^\circ$  verwirklicht, während sie beim Erwärmen des thiochronsauren Kali's mit Wasser erst bei 130 bis  $140^\circ$  eintritt. Es findet hier also ganz dasselbe statt, wie ich es für das Zerfallen der aromatischen Oxysäuren \*) in Oxybenzole und Kohlensäure nachgewiesen habe, da z. B. die Salicylsäure mit Wasser erhitzt erst bei  $220^\circ$ , mit Salzsäure erwärmt dagegen schon bei 140 bis  $150^\circ$  in Phenol und Kohlensäure sich spaltet.

Reducirende Substanzen, die man in saurer oder neutraler Lösung einwirken läfst, führen das thiochronsaurer

---

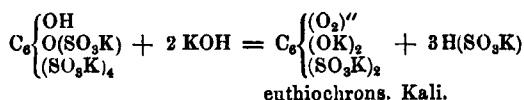
\*) Diese Annalen CXXXIX, 143.

Kali ebenfalls in hydrochinonbisulfosaures Kali über. Ich habe dieses Salz bei Anwendung von Natriumamalgam und Salzsäure, ferner beim Kochen des thiochronsäuren Kali's mit Zinkstaub erhalten. Durch folgende Gleichung kann man diese Reaction ausdrücken :



Das hydrochinonbisulfosaure Kali hatte sich ferner auch gebildet, als ich das noch Krystallwasser enthaltende thiochronsäure Kali rasch auf 200° erwärmte.

Durch Alkalien erhält man, wie Hesse zuerst fand, aus dem thiochronsäuren Kali euthiochronsäure Salze, indem gleichzeitig schwefligsaures Kali gebildet wird, entsprechend folgender Gleichung :

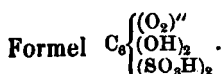


Hierbei regeneriren sich aus dem thiochronsäuren Kali die Chinonsauerstoffe, indem der mit dem einen verbundene Wasserstoff und die Gruppe  $SO_3K$ , welche mit dem anderen zusammenhängt, sich als saures schwefligsaures Kali abspalten. Durch Einwirkung des Kalihydrats werden dann noch zwei Schwefelsäurereste durch Hydroxyl ersetzt. Es entspricht dieß der kürzlich von Kekulé, Wurtz und Dusart aufgefundenen Bildung von Phenol durch Schmelzen der Benzolsulfosäure,  $C_6H_5(SO_3H)$ , mit Kalihydrat. Bei der Thiochronsäure gelingt nur der Austausch der Gruppe  $(SO_3H)$  gegen Hydroxyl schon durch sehr verdünnte, schwach erwärmte Lösungen von Alkalien. Dafs bei derselben diese Reaction so viel leichter eintritt wie bei der Benzolsulfosäure, stimmt mit dem Verhalten der Chinone vollkommen überein, da bei diesen stets viel leichter doppelter Austausch zu bewerk-

stelligen ist, wie bei den übrigen aromatischen Verbindungen.



Die Bildung der euthiochronsäuren Salze durch Einwirkung von Alkalien auf Thiochronsäure und Bichlorhydrochinonbisulfosäure ist schon erwähnt und durch Gleichungen verdeutlicht worden. Ich wende mich jetzt zur Rechtfertigung der hier angenommenen Formel, die von den früher aufgestellten abweicht. Hesse, der die Euthiochronsäure entdeckt hat, betrachtete sie als  $C_6H_4S_2O_8$ ; Greiff dagegen, der darauf hinwies, daß die Annahme von nur fünf Atomen Kohlenstoff unwahrscheinlich sei, gab die Formel  $C_6H_6S_2O_{10}$ . Dieselbe unterscheidet sich von der meinigen durch die Mehrannahme von zwei Wasserstoffatomen. Die folgenden Analysen sprechen aber durchweg für meine Ansicht, die auch durch die von Greiff gefundenen Zahlen unterstützt wird, da derselbe immer zu wenig Wasserstoff fand. Ferner beweist das Verhalten der Euthiochronsäure die Richtigkeit der



Wie es dieselbe ausdrückt, ist die Euthiochronsäure als Bioxychinonbisulfosäure anzusehen; sie muß sich daher wie alle Chinone reduciren lassen und in das entsprechende Hydrochinon übergehen. Reducirende Mittel führen sie in der That in die weiter unten beschriebene Tetraoxybenzolbisulfosäure  $C_6 \begin{cases} (OH)_4 \\ (SO_3H)_2 \end{cases}$  über.

Mehrere Versuche, die Euthiochronsäure aus ihrem Bleisalz darzustellen, führten nicht zu dem gewünschten Resultate; beim Eindampfen bei gelinder Wärme trat Zersetzung ein. Bessere Resultate erhielt ich bei Anwendung des

Barytsalzes, welches ich mit der genau zur Bildung von schwefelsaurem Baryt erforderlichen Menge verdünnter Schwefelsäure versetzte. Die erhaltene gelbe Lösung wurde erst auf dem Wasserbade eingedampft, dann über Schwefelsäure stehen gelassen. Die Euthiochronsäure krystallisirte in langen gelben Nadeln aus, die sich leicht in Alkohol und Aether lösen und an feuchter Luft zerfließen.

*Euthiochronsäures Kalium.* — Dieses Salz wird, wie bekannt, durch Kochen von thiochronsäurem oder bichlorhydrochinonbisulfosaurem Kali mit Kalilauge dargestellt. In der Regel erhielt ich es, wie Hesse, in mikroskopischen Krystallen, doch scheidet es sich zuweilen in ziemlich großen Prismen aus.

0,8572 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 140°	0,0325 H <sub>2</sub> O.
0,3440 " " " " " " "	0,0133 "
0,2648 " " " " " " "	0,0100 "
0,2190 " des bei 140° getrockneten Salzes gaben	0,1620 SK <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
0,2534 " " " " " " "	0,1904 "
0,2801 " " " " " " "	0,1573 CO <sub>2</sub> u.
	0,0153 H <sub>2</sub> O.

Diese Zahlen führen zur Formel  $C_6 \left\{ \begin{array}{l} O_2 \\ (OK)_2 \\ (SO_3K)_2 \end{array} \right\} + 2 H_2O$ . Von dem Krystallwasser wird noch bei 160 bis 170° ein Molecul zurückgehalten.

berechnet für		Greff's Formel	
$C_6 \left\{ \begin{array}{l} O_2 \\ (OK)_2 \\ (SO_3K)_2 \end{array} \right\} + H_2O$		$C_6 \left\{ \begin{array}{l} (OH)_2 \\ (OK)_2 \\ (SO_3K)_2 \end{array} \right\} + H_2O$ verlangt	
		gefunden	
C <sub>6</sub>	72      15,29	15,80	—      15,23
H <sub>2</sub>	2      0,42	0,61	—      0,85
K <sub>4</sub>	156,8      33,30	33,10	33,4      33,19
S <sub>2</sub>	64      13,60	—	—
O <sub>11</sub>	176      37,39	—	—
<hr/>			
	470,8      100,00		
H <sub>2</sub> O	3,69	3,81	3,79      3,80.

*Euthiochronsaurer Natron* habe ich, wie Greiff, durch Kochen von thiochronsaurer und dichlorhydrochinonbisulfosaurem Kali mit Natronlauge dargestellt.

0,2640 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,1711 CO<sub>2</sub> und 0,0147 H<sub>2</sub>O.

0,2003 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,1401 SNaO<sub>4</sub>.

	berechnet	gefunden		Greiff's Formel
		Greiff	Graebe	C <sub>6</sub> $\left\{ \begin{array}{l} (\text{OH})_2 \\ (\text{ONa})_2 \\ (\text{SO}_3\text{Na})_2 \end{array} \right. + \text{H}_2\text{O}$ verlangt
C <sub>6</sub>	17,73	17,70	17,68	17,64
H <sub>2</sub>	0,49	0,78	0,62	0,98
Na <sub>4</sub>	22,66	22,78	22,59	22,55
S <sub>3</sub>	15,78	15,60	—	15,68
O <sub>11</sub>	43,34	—	—	43,15
	<hr/> 100,00			100,00.

*Euthiochronsaurer Baryum*, C<sub>6</sub>  $\left\{ \begin{array}{l} \text{O}_2 \\ \text{O} \\ \text{O} \\ (\text{SO}_3)_2 \end{array} \right. \text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$ . — Dieses

Salz habe ich, wie Hesse, durch Fällen von euthiochronsaurer Kalium mit Chlorbaryum erhalten; in Bezug auf die Beschreibung der physikalischen Eigenschaften habe ich nur hinzuzufügen, daß der Anfangs amorphe ockergelbe Niederschlag bei mehrstündigem Stehen krystallinisch wird, und man mit bloßem Auge erkennen kann, daß sich längliche Prismen gebildet haben. Bei 130° hält es, wie Greiff und Hesse fanden, noch drei Molecule Krystallwasser zurück; ich habe es deshalb bei 170° so lange getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr zu bemerken war, und dann das so erhaltene, völlig von dem Krystallwasser befreite Salz analysirt.

1,1082 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 170° 0,1420, entsprechend 12,82 pC. H<sub>2</sub>O.

0,2838 Grm. des bei 170° getrockneten Salzes gaben 0,2297 BaSO<sub>4</sub>.

0,8105 " " " " " " " 0,1404 CO<sub>2</sub> u.  
0,0053 H<sub>2</sub>O.



0,3261 Grm. des bei 170° getrockneten Salzes gaben 0,1487 CO<sub>2</sub> und 0,0052 H<sub>2</sub>O.

0,2420 Grm. des bei 170° getrockneten Salzes gaben 0,1974 BaSO<sub>4</sub>.

Diese Zahlen führen zur Formel  $C_6 \left\{ \begin{matrix} (O_2) \\ (SO_2)_2 \end{matrix} \cdot Ba \right.$  :

	berechnet		gefunden		Die Formel von Greiff verlangt
C <sub>6</sub>	72	12,63	12,56	12,46	12,59
H		0,00	0,18	0,16	0,35
Ba <sub>2</sub>	274	48,07	47,6	48,08	47,91
S <sub>2</sub>	64	11,28	—	—	11,17
O <sub>10</sub>	160	28,07	—	—	27,98
	570	100,00.			
4 H <sub>2</sub> O		12,78	12,82.		

Auch der von Greiff für das bei 130° getrocknete Salz gefundene Wasserstoffgehalt stimmt besser mit meiner als mit seiner eigenen Formel :

	Greiff		Meine Formel C <sub>6</sub> Ba <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>10</sub> + 3 H <sub>2</sub> O verlangt
	gefunden	berechnet	
C	11,06	11,50	11,58
H	1,18	1,27	0,96
Ba	43,58	43,76	43,91
S	10,92	10,22	10,26.

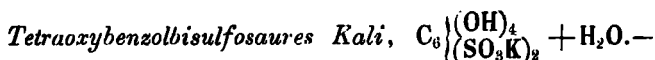
*Euthiochronsäures Silber*,  $C_6 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ (OAg)_2 \\ (SO_2Ag)_2 \end{matrix} \right.$  . — Bei einer gröfse-

ren Zahl von Silberbestimmungen habe ich den Silbergehalt immer etwas zu gering gefunden. Es scheint daher, dafs beim Fällen des Kalisalzes durch salpetersaures Silber nicht alles Kalium durch Silber ersetzt wird; qualitativ liefs sich auch nach lange fortgesetztem Auswaschen noch Kalium nachweisen. Aus folgender Verbrennung folgt aber unzweifelhaft, dafs das Silbersalz keinen Wasserstoff enthält, und diefs ist für meine Formel der Euthiochronsäure beweisend. Das lufttrockene Salz verlor bei 100° Nichts an Gewicht.

0,2601 Grm.	gaben	0,1885 AgCl	und	0,0073 Ag.
0,2830	" "	0,2105	"	
0,4260	" "	0,3157	"	
0,3227	" "	0,1233 CO <sub>2</sub>	und	0,054 H <sub>2</sub> O.

	gefunden			berechnet für C <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Ag <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	berechnet für C <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Ag <sub>3</sub> KO <sub>10</sub>	Hesse fand
C	10,4	—	—	9,9	10,9	—
H	0,12	—	—	0,0	0,0	—
Ag	57,2	56,1	55,9	59,3	49,0	56,5.

XIII. *Tetraoxybenzolbisulfosäure*,  $C_6 \left\{ \begin{array}{l} (OH)_4 \\ (SO_3H)_2 \end{array} \right.$ ,  
*Hydroeuthiochronsäure.*



Euthiochronsäures Kali wird mit Zinn und Salzsäure gekocht, bis die Lösung vollständig farblos ist; dann wird filtrirt und die Flüssigkeit eingeengt, bis sich Krystalle auszuschcheiden beginnen. Nach dem Erkalten erhält man das tetraoxybenzolbisulfosaure Kali in schönen farblosen Säulen, die sich in der salzsauren Lösung von Zinnchlorür farblos erhalten, aber in reinem Wasser sofort gelbroth färben. Man muß sie möglichst rasch auswaschen, auspressen und unter eine luftleere Glocke bringen. In ganz trockenem Zustande ist das Salz beständig, bei Gegenwart von Wasser dagegen oxydirt es sich rasch. Es ist in heißem Wasser sehr löslich, kaltes Wasser löst es weniger reichlich. Die Lösungen werden an der Luft rasch roth, noch schneller nehmen sie diese Färbung durch Oxydationsmittel an. Sie reduciren salpetersaures Silber augenblicklich; aus salpetersaurem Quecksilberoxydul wird beim Kochen Quecksilber ausgeschieden. Eisenchlorid bringt eine dunkel-braunrothe Färbung hervor. Setzt man Alkalien zu, so scheiden sich an der Luft euthiochronsäure Salze aus.—Bei 130 bis 140° verliert das Salz sein Krystallwasser.

0,6244 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 140° 0,0553 H<sub>2</sub>O.

0,2830 Grm. der bei 140° getrockneten Substanz gaben 0,1989 CO<sub>2</sub>  
und 0,0292 H<sub>2</sub>O.

0,2712 Grm. der bei 140° getrockneten Substanz gaben 0,1232 SK<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Diese Zahlen führen zur Formel  $C_6 \left\{ \begin{matrix} (OH)_4 \\ (SO_3K)_2 \end{matrix} \right\} + 2H_2O$  :

	berechnet		gefunden
C <sub>6</sub>	72	19,03	19,15
H <sub>4</sub>	4	1,06	1,14
K <sub>2</sub>	78,4	20,71	20,3
O <sub>10</sub>	160	42,36	—
S <sub>2</sub>	64	16,84	—
	378,4	100,00.	
2 H <sub>2</sub> O	36	8,64	8,85.

Wie schon erwähnt, oxydirt die atmosphärische Luft das tetraoxybenzolbisulfosaure Kali in alkalischer Lösung rasch zu euthiochronsäuren Salzen. Läßt man auf dasselbe ein Oxydationsmittel in neutraler oder saurer Lösung einwirken, so nimmt die Lösung eine rothgelbe Färbung an und aus derselben setzen sich schöne mennigrothe Nadeln ab. Zur Darstellung dieses Salzes habe ich die Lösung von tetraoxybenzolbisulfosaurem Kali kurze Zeit mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gekocht, abfiltrirt und die erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren gereinigt. Die Ausbeute war keine sehr gute und ich konnte deshalb die Natur der rothen Nadeln bis jetzt noch nicht ganz sicher feststellen; doch beabsichtige ich in einer späteren Mittheilung hierauf zurückzukommen.

*Tetraoxybenzolbisulfosaures Natron*,  $C_6 \left\{ \begin{matrix} (OH)_4 \\ (SO_3Na)_2 \end{matrix} \right\} + 2H_2O$ ,  
wurde aus dem euthiochronsäuren Natron durch Zinn und Salzsäure in derselben Art dargestellt, wie oben beim Kalisalz beschrieben. Aus der heifsen Lösung schied es sich beim Erkalten in Säulen aus, die in heifsem Wasser sich

sehr leicht, weniger in kaltem lösen. Es verhält sich gegen den Sauerstoff der Luft, gegen salpetersaures Silber u. s. w. gerade so wie das tetraoxybenzolbisulfosaure Kali.

0,5730 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 120° 0,0508 H<sub>2</sub>O.  
 0,3977 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,1650 SNa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.  
 0,2540 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,1914 CO<sub>2</sub>  
 und 0,0320 H<sub>2</sub>O.

	berechnet		gefunden
C <sub>6</sub>	72	20,8	20,6
H <sub>4</sub>	4	1,1	1,4
Na <sub>2</sub>	46	13,3	13,7
O <sub>10</sub>	160	46,3	—
S <sub>2</sub>	64	18,5	—
	346	100,0.	

XIV.  $\beta$  Hydrochinonbisulfosaure, C<sub>6</sub>  $\left\{ \begin{array}{l} (\text{OH})_2 \\ \text{H}_2 \\ (\text{SO}_3\text{H})_2 \end{array} \right.$ .

Wie oben angegeben, erhält man das Kalisalz dieser Säure bei Einwirkung sehr verschiedenartiger Reagentien auf thiochronsäures Kali. Um die freie Säure darzustellen, habe ich das hydrochinonbisulfosaure Kali mit basisch-essigsäurem Blei gefällt, den weissen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbad zur Syrupconsistenz eingedampft und über Schwefelsäure stehen gelassen, bis die Säure vollständig erstarrt war. Sie besteht aus gut ausgebildeten harten dicken Tafeln, die an der Luft rasch zerfliessen, sich leicht in Alkohol, kaum in Aether lösen. Sie reagirt stark sauer und treibt die Kohlensäure aus ihren Salzen aus. Eisenchlorid färbt sie schön blau.



Von den verschiedenen oben angeführten Bildungsweisen

eignet sich das Erhitzen von thiochronsäurem Kali mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre auf 140 bis 150° am Besten zur Darstellung dieses Kalisalzes. Man muß die Röhre so lange erwärmen, bis alle gelben Krystalle verschwunden sind; dann reinigt man die ausgeschiedene weiße Masse durch Umkrystallisiren aus Wasser. Beim Erkalten der heißen wässerigen Lösung scheidet sich das hydrochinonbisulfosaure Kali in glänzenden, durch schiefe Endflächen abgestumpften Säulen aus, die bei langsamem Krystallisiren leicht zolllang erhalten werden können. Zuweilen haben die Krystalle durch Vorherrschen zweier Säulenflächen einen tafelartigen Habitus. Ueber Schwefelsäure verwittern sie und verlieren, wenn man sie lange genug stehen läßt, alles Krystallwasser.

1,0004 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 120° 0,1688 H<sub>2</sub>O.

1,0296 " " " " " " 0,2050 "

0,2906 " bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,2196 CO<sub>2</sub> und 0,0322 H<sub>2</sub>O.

0,2529 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,1269 SK<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

0,2220 " " " " " " 0,2340 SBaO<sub>4</sub>.

	berechnet		gefunden
C <sub>6</sub>	72	20,79	20,60
H <sub>2</sub>	4	1,16	1,23
S <sub>2</sub>	64	22,63	22,55
K <sub>2</sub>	78,4	18,48	18,74
O <sub>8</sub>	128	36,94	—
	346,4	100,00.	

4 H<sub>2</sub>O

17,2

16,9 u. 16,6.

Das hydrochinonbisulfosaure Kali ist in heißem Wasser sehr löslich, kaltes Wasser löst es viel weniger. Die Lösungen reagiren neutral; sie nehmen durch Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung an, die beim Erwärmen in eine braune übergeht. Chlorbaryum und Chlorcalcium erzeugen keine Fällungen, essigsäures Blei bringt einen weißen Niederschlag hervor, der in Wasser unlöslich, in Essigsäure leicht löslich

ist. Salpetersaures Silber fällt sie nicht, wird aber beim Kochen reducirt. Quecksilberchlorid, welches ebenfalls keinen Niederschlag erzeugt, wird in Quecksilberchlorür übergeführt. Aus einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul scheidet sich beim Erwärmen mit dem Kalisalz Quecksilber aus. In Alkohol ist das hydrochinonbisulfosaure Kali unlöslich.

*β*Hydrochinonbisulfosaures Calcium, aus der freien Säure und kohlensaurem Kalk dargestellt, ist eine in Wasser außerordentlich leicht lösliche Verbindung, die aus der bis zur Syrupconsistenz eingedampften Lösung sich in Tafeln ausscheidet.

Hesse hat durch Behandeln von Chinasäure mit Schwefelsäure eine Hydrochinonbisulfosäure erhalten, die mit der aus Thiochronsäure entstehenden nicht identisch ist, wie sich aus einem Vergleich der Eigenschaften ergibt. Die erste dieser beiden isomeren Säuren konnte Hesse nicht krystallisirt erhalten, während meine Säure leicht in Tafeln zu gewinnen ist. Das Kalisalz der Hesse'schen Säure verliert erst bei 150° das Krystallwasser, das der anderen schon im Exsiccator über Schwefelsäure. Das Kalksalz der zuerst genannten Sulfosäure entsteht durch Fällen des Kalisalzes mit Chlorcalcium und ist in kaltem Wasser wenig löslich; das der zweiten kann auf diesem Wege nicht erhalten werden, da es auch von kaltem Wasser sehr reichlich gelöst wird.

Zur Unterscheidung der beiden Sulfosäuren schlage ich vor, die von Hesse erhaltene Säure *α*Hydrochinonbisulfosäure, die von mir dargestellte dagegen *β*Hydrochinonbisulfosäure zu nennen. Die Ursache dieser Isomerie ist in einer relativ verschiedenen Stellung der Schwefelsäurereste zu den Hydroxylen zu suchen.

XV. Trichlorhydrochinonsulfosäure,  $C_6 \begin{matrix} \left\{ \begin{matrix} (OH)_2 \\ Cl_3 \\ SO_3H \end{matrix} \right\}$ .

Trichlorchinon löst sich in einer erwärmten Lösung von schwefligsaurem Kali auf und nach dem Erkalten scheidet sich ein weißes Salz aus, welches sich in Wasser sehr leicht löst. Ich habe dasselbe sowohl bei Anwendung von neutralem, wie von saurem schwefligsaurem Kali erhalten. In der Mutterlauge befindet sich noch ein zweites Salz, welches weiter unten besprochen werden soll.

Durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt erhält man das trichlorhydrochinonsulfosaure Kali in mikroskopischen Krystallen, die bei 110 bis 120° ihr Krystallwasser verlieren.

0,5698 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 110° 0,0313 H<sub>2</sub>O.

0,6342 " " " " " " " 0,0360 "

0,3044 " des wasserfreien Salzes gaben 0,2420 CO<sub>2</sub> und 0,0191 H<sub>2</sub>O.

0,3041 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,2350 CO<sub>2</sub> und 0,0195 H<sub>2</sub>O.

0,2846 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,0749 SK<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

0,2011 " " " " " " " 0,2576 AgCl.

Die Zahlen führen zur Formel  $C_6 \begin{matrix} \left\{ \begin{matrix} (OH)_2 \\ Cl_3 \\ SO_3K \end{matrix} \right\} + H_2O :$

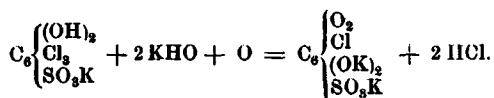
	berechnet		gefunden	
C <sub>6</sub>	72	21,72	21,82	21,33
H <sub>2</sub>	2	0,60	0,60	0,71
Cl <sub>3</sub>	106,5	32,12	31,75	—
S	32	9,67	—	—
K	39	11,77	11,90	—
O <sub>6</sub>	80	24,12	—	—
	<hr/>	<hr/>		
	331,5	100,00.		
1 H <sub>2</sub> O		5,1	5,3	5,6.

Das trichlorhydrochinonsulfosaure Kali ist in heißem Wasser sehr löslich, in kaltem etwas weniger; auch von Alkohol wird es leicht gelöst. Eisenchlorid färbt die Lö-

sungen desselben tief blau; beim Kochen geht diese Färbung in eine braune über. Essigsäures Blei erzeugt einen in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag. Chlorbaryum und Chlorcalcium bringen keine Fällungen hervor. Salpetersaures Silber wird beim Erwärmen reducirt. Kalilauge färbt sie roth und bei längerem Stehen an der Luft scheiden sich

Nadeln von monochlorbioxychinonsulfosaurem Kali  $C_6 \begin{cases} O_2 \\ Cl \\ (OK)_2 \\ SO_3K \end{cases}$

aus, welches aus dem trichlorhydrochinonsulfosauren Kali sich bildet, wie die Chloranilsäure aus Tetrachlorhydrochinon :



Neben diesen Nadeln entstehen häufig noch braun oder gelbbraun gefärbte Salze, die ich nicht untersucht habe.

Die freie *Trichlorhydrochinonsulfosäure* habe ich durch Zersetzung des Bleisalzes dargestellt, welches sich durch Fällen des Kalisalzes mit basisch-essigsäurem Blei bildet. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung wurde auf dem Wasserbad zur Syrupconsistenz eingedampft und über Schwefelsäure stehen gelassen, bis die Masse erstarrt war. Die Trichlorhydrochinonsulfosäure krystallisirt in langen Nadeln, die sich leicht in Alkohol und Aether lösen und an feuchter Luft zerfließen. Sie reagirt stark sauer und wird durch Eisenchlorid blau gefärbt.



Die Darstellung des monochlorbioxychinonsulfosauren Kali's aus Trichlorhydrochinonsäure habe ich oben erwähnt



und auch schon angeführt, daß häufig braune Producte in reichlicher Menge neben demselben entstehen.

Eine gute Methode, dasselbe zu gewinnen, habe ich bisher nicht auffinden können; am Zweckmäßigsten scheint es mir zu sein, die Lösung von trichlorhydrochinonsulfosaurem Kali mit Kalilauge zu versetzen und in einer flachen Schale an der Luft stehen zu lassen, bis sich rothe Nadeln ausscheiden. Dieselben werden aus Wasser, in dem sie sich mit purpurrother Farbe lösen, umkrystallisirt. Sie sind sowohl in heißem, wie in kaltem Wasser sehr löslich, lösen sich dagegen weniger in einer alkalischen Flüssigkeit und nicht in Alkohol.

0,3887 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 140° 0,0318 H<sub>2</sub>O.

0,3472 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,2505 CO<sub>2</sub> und 0,0058 H<sub>2</sub>O.

0,1296 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,0910 SK<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Diese Zahlen führen zur Formel  $C_6 \begin{matrix} O_2 \\ Cl \\ (OK)_2 \\ SO_2K \end{matrix} + 2 H_2O :$

	berechnet		gefunden
C <sub>6</sub>	72	19,55	19,67 (H=0,18)
S	32	8,68	—
K <sub>2</sub>	117	31,75	31,56
Cl	35,5	9,63	—
O <sub>7</sub>	112	30,39	—
	368,5	100,00.	
2 H <sub>2</sub> O		8,8	8,2.

Chlorcalcium fällt aus der wässrigen Lösung ein roth-violettes Kalksalz, das in Wasser unlöslich ist.

Auf Zusatz von Salzsäure zu einer concentrirten Lösung des Kalisalzes erhält man einen aus gelben Krystallen bestehenden Niederschlag, der sich in Wasser mit blutrother Farbe löst und beim Erkalten einer heiß gesättigten Lösung in gelben Blättchen ausscheidet. In salzsäurehaltigem Wasser

ist er viel weniger löslich, wie in reinem Wasser. Wie folgende Analyse zeigt, ist diese Verbindung ein saures Salz der Monochlorbioxychinonsulfosäure.

0,1403 Grm. Substanz bei 120° getrocknet gaben 0,0426  $K_2SO_4$ .

berechnet für



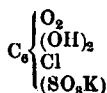
K 13,8

gefunden

13,5.

Sie reagirt stark sauer und treibt die Kohlensäure aus.

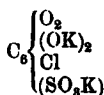
In den Eigenschaften und dem Verhalten zeigen die beiden Kalisalze eine große Aehnlichkeit mit der Chloranilsäure und dem chloranilsauren Kali. Vergleicht man die Formeln :



Saures monochlorbioxy-  
chinonsulfos. Kali



Chloranilsäure



Monochlorbioxy-  
chinonsulfos. Kali



Chloranilsaures  
Kali,

so sieht man, daß sich dies durch die Constitution dieser Verbindungen erklärt. Die ersteren enthalten nämlich an Stelle von einem Atom Chlor der Chloranilsäure die Gruppe  $(SO_3K)$ .

Durch Zinn und Salzsäure erhält man aus dem monochlorbioxyhydrochinonsulfosauren Kali ein farbloses Salz, welches ich wegen Mangel an Material nicht weiter untersuchen konnte. Vermuthlich hat es die Formel  $C_6 \begin{cases} (OH)_2 \\ Cl \\ SO_3K \end{cases}$  und ist als monochlortetraoxybenzolsulfosaures Kali anzusehen. Durch Oxydationsmittel geht dasselbe wieder in das saure Kalisalz der Monochlorbioxychinonsäure über.

## XVII. Bildung von Euthiochronsäure aus Trichlorchinon.

In den Mutterlaugen des durch Einwirkung von schweflig-saurem Kali auf Trichlorchinon erhaltenen trichlorhydrochinonsulfosauren Kali's ist noch ein gelbgefärbtes Salz enthalten, welches ich nicht von den Beimengungen trennen konnte. Ich habe daher, um zu einer reinen Verbindung zu gelangen, die obige Mutterlauge direct mit Kalilauge gekocht und so ein gelbes Krystallpulver erhalten, welches in seinen Eigenschaften vollkommen dem euthiochronsauren Kali gleicht. Eine Kalibestimmung gab folgende Zahlen :

0,3062 Grm. bei 140° getrocknete Substanz gaben	0,2254	SK <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .
	berechnet	gefunden
K	33,3	33,0.

Da das Barytsalz sehr characteristisch ist und bei der Analyse leicht gute Resultate giebt, so habe ich dasselbe durch Fällen der Lösungen des Kalisalzes mittelst Chlorbaryum dargestellt.

0,3669 Grm. bei 160° getrocknete Substanz gaben 0,1667 CO<sub>2</sub> und 0,0062 H<sub>2</sub>O.

0,2720 Grm. bei 160° getrocknete Substanz gaben 0,2217 SK<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Die Zahlen führen zur Formel  $C_8 \begin{cases} (O_2) \\ O_2Ba \\ (SO_3)_2Ba \end{cases}$  :

	berechnet	gefunden
C	12,6	12,4
H	0,0	0,15
Ba	48,1	48,1.

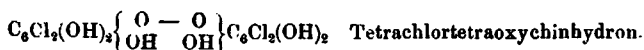
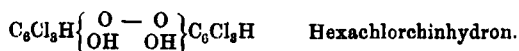
Analysen wie Eigenschaften beweisen die Identität des erhaltenen Salzes mit euthiochronsaurer Baryt.

Man gelangt also vom Trichlorchinon wie vom Tetrachlorchinon zur Euthiochronsäure; nur habe ich das bei dem ersten sich bildende Zwischenproduct, welches vielleicht eine ähnliche Zusammensetzung wie die Thiochronsäure hat, nicht isoliren können.

In dem vorhergehenden experimentellen Theile wurden alle aus dem Tetra- und Trichlorchinon sich herleitenden Verbindungen einzeln abgehandelt, mit Ausnahme derjenigen, die durch Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf Tetrachlorchinon entstehen. Nachdem aber die Constitution der Chloranilsäure festgestellt worden ist, ergibt sich auch die Zusammensetzung dieser Substanzen, ohne dafs neue experimentelle Beweise erforderlich wären. Die Chloratome des Tetrachlorchinons, die bei der Bildung der Chloranilsäure durch Hydroxyl ersetzt werden, sind im Chloranilamid  $C_6Cl_2(O_2)''(H_2N)_2$  und Chloranilphenylamid  $C_6Cl_2(O_2)''(C_6H_5.HN)_2$  durch Amid und Phenylamid vertreten, und es sind daher alle Körper, zu denen man vom Chloranil ausgehend gelangt, als aufgeklärt anzusehen. Der besseren Uebersicht wegen stelle ich sie im Folgenden zusammen :

$C_6Cl_3H(O_2)''$	Trichlorchinon.
$C_6Cl_4(O_2)''$	Tetrachlorchinon.
$C_6Cl_2 \left\{ \begin{array}{l} (O_2)'' \\ (OH)_2 \end{array} \right.$	Chloranilsäure, Bichlorbioxychinon.
$C_6Cl_2 \left\{ \begin{array}{l} (O_2)'' \\ (H_2N)_2 \end{array} \right.$	Chloranilamid, Bichlorbiamidochinon.
$C_6Cl_2 \left\{ \begin{array}{l} (O_2)'' \\ H_2N \\ OH \end{array} \right.$	Chloranilaminsäure, Bichloramidooxychinon.
$C_6Cl_2 \left\{ \begin{array}{l} (O_2)'' \\ (C_6H_5.HN)_2 \end{array} \right.$	Chloranilphenylamid, Bichlorbiphenylamidochinon.
$C_6 \left\{ \begin{array}{l} (O_2)'' \\ (OH)_2 \\ (SO_3H)_2 \end{array} \right.$	Euthiochronsäure, Bioxychinonbisulfosäure.
$C_6 \left\{ \begin{array}{l} (O_2)'' \\ (OH)_2 \\ Cl \\ SO_3H \end{array} \right.$	Monochlorbioxychinonsulfosäure.
$C_6 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ O(SO_3H) \\ (SO_3H)_4 \end{array} \right.$	Thiochronsäure.

$C_6Cl_3H(OH)_2$	Trichlorhydrochinon.
$C_6Cl_4(OH)_2$	Tetrachlorhydrochinon.
$C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} (OH)_2 \\ (SO_3H)_2 \end{array} \right.$	$\beta$ Hydrochinonbisulfosäure.
$C_6Cl_2 \left\{ \begin{array}{l} (OH)_2 \\ (SO_3H)_2 \end{array} \right.$	Bichlorhydrochinonbisulfosäure.
$C_6Cl_3 \left\{ \begin{array}{l} (OH)_2 \\ SO_3H \end{array} \right.$	Trichlorhydrochinonsulfosäure.
$C_6Cl_2(OH)_4$	Hydrochloranilsäure, Bichlortetraoxybenzol.
$C_6 \left\{ \begin{array}{l} (OH)_4 \\ (SO_3H)_2 \end{array} \right.$	Tetraoxybenzolbisulfosäure.



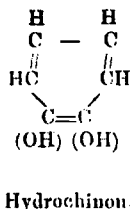
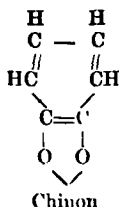
Bei der Aufstellung der Formel des Chinons wurde bisher nicht berücksichtigt, welche relative Stellung im Benzolkern die beiden Wasserstoffatome haben, die durch die zweiwerthige Gruppe ( $O_2$ ) ersetzt sind.

Diese noch zu lösende Frage fällt offenbar mit der nach der Lage der Hydroxyle im Hydrochinon zusammen. Es hatten sich bisher keine Anhaltspunkte zur Beantwortung derselben auffinden lassen. Folgende Betrachtung ist aber, wie ich glaube, im Stande, zur Lösung dieser Aufgabe wesentlich mit beizutragen.

Aus der Thatsache, dass nur Hydrochinon aber nicht die beiden Isomeren, Brenzcatechin und Resorcin, durch Oxydationsmittel in ein Chinon übergehen, folgt, dass eine ganz bestimmte relative Stellung der Hydroxyle erforderlich ist, damit die Vereinigung der beiden Sauerstoffatome unter sich erfolgen kann. Diefs erklärt sich offenbar am Einfachsten, wenn man annimmt, im Hydrochinon seien die beiden

Hydroxyle mit benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden, und nur in diesem Fall, wenn die Hydroxyle des Bioxybenzols sich so nahe stehen wie möglich, kann die Bildung der Gruppe (O<sub>2</sub>)“ erfolgen. Es ist dann verständlich, daß aus Brenzcatechin und Resorcin, in denen dieser Ansicht nach die Hydroxyle die Stellungen 1,3 und 1,4 nach Kekulé'scher Bezeichnung haben, kein Chinon entsteht.

Da keine einzige Thatsache dieser Anschauungsweise widerspricht, so halte ich sie für sehr wahrscheinlich und gebe im Folgenden die ihr entsprechenden Formeln des Chinons und Hydrochinons :



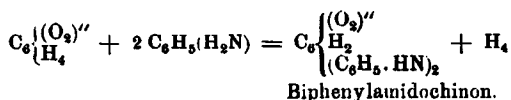
Zum Schluß werde ich den Einfluss, den die Sauerstoffgruppe des Chinons auf die übrigen im Molecul befindlichen Atome ausübt, besprechen. Bei der Chloranilsäure habe ich schon darauf hingewiesen, daß die gechlorten Chinone wesentlich in ihrem Verhalten von den übrigen Chlorsubstitutionsproducten der aromatischen Reihe abweichen. Die Chloratome werden in den ersteren leicht durch Hydroxyl, die Amidogruppe oder den Schwefelsäurerest, SO<sub>3</sub>H, ersetzt, während in den letzteren diefs nicht möglich ist, mit alleiniger Ausnahme des aus Pikrinsäure erhaltenen Monochlortrinitrobenzols, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Cl, welches sich leicht in Pikramid oder Prikrinsäure verwandelt.

Es ist eine bekannte Thatsache, daß der Eintritt von Sauerstoff in eine organische Verbindung den chemischen Character des Chlors und Wasserstoffs in sehr hohem Grade

ändert, wenn Sauerstoff und Chlor oder Wasserstoff mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind, wie in den Säurechloriden und Aldehyden. Bei den gechlorten Chinonen zeigt sich aber die interessante Thatsache, dafs in Folge der eigenthümlichen Gruppierung des Sauerstoffs in demselben die mit anderen Kohlenstoffatomen verbundenen Wasserstoff- oder Chloratome eben so stark beeinflusst werden. Der Unterschied in dem chemischen Verhalten des Chlors im Tetrachlorchinon und in dem der gechlorten Benzole ist unstrittig ein gröfserer, wie wir ihn beim Benzylchlorid,  $C_6H_5$ ,  $CH_2Cl$ , und beim Benzoylchlorid,  $C_6H_5$ ,  $COCl$ , beobachten.

Der Eintritt der Gruppe  $(O_2)$  ins Benzol ändert ferner vollständig die Eigenschaften des mit dem Kohlenstoffkern verbundenen Wasserstoffs. Derselbe verhält sich im Trichlorchinon, wie das in den Aldehyden an das Carbonyl gebundene Wasserstoffatom. Durch Einwirkung von Alkalien tritt, wie oben nachgewiesen, Hydroxyl an seine Stelle, indem entweder der Sauerstoff der Luft oxydirend wirkt, oder ein Theil der Substanz gleichzeitig reducirt wird, genau wie bei der Bildung von Benzoësäure aus Bittermandelöl. In der Entstehung von Trichlorhydrochinonsulfosäure aus Trichlorchinon und schwefligsaurem Kali besitzen wir ein zweites Beispiel für die leichte Ersetzbarkeit des Wasserstoffs im Trichlorchinon.

Die von Hofmann beobachtete Bildung von Biphenylamidochinon \*) aus Chinon und Anilin beruht gleichfalls auf der leichten Vertretbarkeit zweier Wasserstoffatome im Chinon :



\*) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1863.

Endlich wird in der Thiochronsäure die Gruppe  $\text{SO}_3\text{H}$  schon bei Einwirkung sehr verdünnter, schwach erwärmter Lösungen von Alkalien durch Hydroxyl ersetzt, während aus der Benzolsulfosäure erst durch Schmelzen mit Kalihydrat Phenol entsteht.

Dafs in den Chinonen nicht blofs die Gegenwart der beiden Sauerstoffatome, sondern auch die Art und Weise, wie sie gruppirt sind, für das Verhalten der im Molecul befindlichen Atome von Einflufs ist, folgt aus den Eigenschaften der Hydrochinone. In den letzteren findet nur dann ein Austausch des Chlors gegen Hydroxyl statt, wenn gleichzeitig die Hydrochinonhydroxyle in die Gruppe ( $\text{O}_2$ ) übergehen, wie bei der Bildung von Chloranilsäure aus Tetrachlorhydrochinon und Kalihydrat bei Gegenwart atmosphärischer Luft. Diese Substitution erfolgt aber nicht, wenn kein Sauerstoff zugegen ist, oder wenn man die Bildung der Gruppe ( $\text{O}_2$ ) dadurch unmöglich macht, dafs man Aethyl oder Acetyl in die Hydroxyle einführt. Auch die Thatsache, dafs schweflige-saure Salze nicht auf die gechlorten Hydrochinone wirken, ist eine Bestätigung obiger Ansicht.

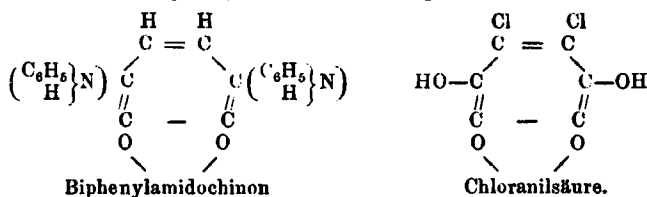
In dem experimentellen Theile haben wir bei einer Reihe von Beispielen gesehen, dafs der Einflufs der Sauerstoffgruppe ( $\text{O}_2$ ) auf das chemische Verhalten der übrigen vier im Chinon mit dem Kohlenstoff verbundenen Atome oder Atomgruppen sich nicht in gleicher Stärke auf alle vier erstreckt, sondern dafs zwei sich leichter herausnehmen lassen, wie die beiden anderen. Ich brauche nur an die Bildung von Chloranilsäure aus Tetra- und Trichlorchinon, an die Einwirkung von Anilin auf Chinon zu erinnern, um die Beweise für das Gesagte zu liefern. Es wirft sich nun die Frage auf: welche Lage nehmen die beiden leicht angreifbaren Plätze im Chinon den Sauerstoffatomen gegenüber ein? Die Erfahrung lehrt uns, dafs der Sauerstoff diejenigen Chloratome, die ihm im Molecul



am Nächsten liegen, auch am Meisten befähigt, doppelten Austausch zu zeigen. Monochloraceton,  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CO}-\text{CH}_3$ , ist gegen Wasser beständiger wie Chloracetyl  $\text{CH}_3-\text{COCl}$ . In der aus Milchsäure entstehenden Chlorpropionsäure,  $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CO}_2\text{H}$ , wird das Chlor viel leichter herausgenommen, wie in der von Wichelhaus aus der Glycerinsäure erhaltenen Chlorpropionsäure  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ .

Dasselbe gilt für den Wasserstoff, der auch in der Gruppe  $\text{COH}$  des Aldehyds viel leichter zu ersetzen ist, wie im Aceton. Bei der Einwirkung von Brom auf Propionsäure substituirt dasselbe einen Wasserstoff, der dem Carboxyl am Nächsten liegt, da nach den Versuchen von Buff hierbei die Brompropionsäure von der Formel  $\text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CO}_2\text{H}$  entsteht.

Ich halte es daher für sehr wahrscheinlich, dafs im Chinon die beiden leicht angreifbaren Plätze der Gruppe ( $\text{O}_2$ ) benachbart liegen, und dafs daher z. B. die Chloranilsäure und das Biphenylamidochinon folgende Formeln haben :



Es läßt sich diese Ansicht leicht auf alle übrigen Chinone ausdehnen, und es ist daher unnöthig, diese Betrachtung hier weiter auszuführen. Ich will nur noch darauf aufmerksam machen, dafs aus dieser aufgelösten Formel der Chloranilsäure folgt, dafs im Trichlorchinon das Wasserstoffatom einem der Sauerstoffatome benachbart ist.

Organisches Laboratorium der Gewerbeacademie in Berlin,  
den 2. December 1867.