Mittheilungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium
zu Jena.

(Eingelaufen den 18. Februar 1883.)

III Beiträge zur Kenntnifs des Benzochinons;
von Dr. Bernhard Scheid.

I. *Geschichtliches.*

Das *Benzochinon* oder *Chinon* schlechthin ist seit seiner Entdeckung im Jahre 1838 durch Woskresensky*), der es durch Destillation von Chinasäure mit Braunstein und Schwefelsäure gewann, aber nicht näher studirte, der Gegenstand wiederholter experimenteller Untersuchungen gewesen. Die ersten genaueren Angaben über diesen interessanten Körper verdanken wir Wöhler**), der im Jahre 1844 bei Gelegenheit einer Arbeit über die Destillationsproducte der Chinasäure auch das Chinon in den Kreis seiner Untersuchungen zog und im Verfolge derselben sein Hauptinteresse darauf concentrirte. Wöhler nannte den Körper *Chinon*, weil er ihn für ein Analogon der Acetone hielt und gab ihm damals die Formel $C_{25}H_8O_8$ ($C = 6$), die er im Jahre 1849, veranlaßt durch eine Arbeit Städeler's***), in Uebereinstimmung mit Woskresensky, in $C_{12}H_4O_4$ ($C = 6$) umänderte†).

Mit den experimentellen Ergebnissen hielt jedoch die theoretische Erkenntnifs der Constitution des Chinons lange Zeit nicht Schritt, und kann es uns daher nicht befremden, wenn wir in den älteren Lehrbüchern, wie z. B. denen von

*) Diese Annalen **27**, 268.

) Daselbst **51, 148.

***) Daselbst **69**, 300.

†) Daselbst **69**, 294.

Kolbe, Gerhardt und Limpricht, die verschiedensten Ansichten über die Constitutionsformel dieser Substanz finden

Während Gerhardt das Chinon als Hydrür der zweiwerthigen Gruppe $C_6H_2O_2$ auffasst, leitete Limpricht es von einer bis jetzt noch nicht dargestellten Chinonsäure $C_6H_4O_4$ ab.

Der gemeinschaftliche Gedanke, der diesen Anschauungen zu Grunde lag, war, dafs das Chinon eine aldehydartige Substanz sei. Kekulé*) ging bei Aufstellung seiner Formel des Chinons von einer ähnlichen Ansicht aus, nur dafs er eine offene Benzolkette annahm und diese graphisch so zu veranschaulichen suchte: $CO=CH-CH=CH-CH=CO$.

Gegen diese Annahme Kekulé's machte Graebe**) im Jahre 1868 geltend, dafs danach im Chinon die sechs Kohlenstoffatome, anstatt wie gewöhnlich im Benzolring mit sechs, mit acht freien Valenzen aufträten, und beim Uebergang des Chinons in Hydrochinon durch reducirende Agentien aus einer gesättigten eine ungesättigte Verbindung entstände.

Zudem müfsten bei der Reduction eines Körpers, welcher den Sauerstoff ganz an Kohlenstoff, ähnlich wie ein Keton, gebunden enthalte, für jedes Atom des zweiwerthigen Sauerstoffs je zwei Atome des einwerthigen Wasserstoffs eintreten, also eine Substanz von der Zusammensetzung $C_6H_8O_2$ und nicht $C_6H_6O_2$ entstehen, ebenso wie aus Aceton C_3H_6O der Isopropylalkohol C_3H_8O entsteht. Man könne das Chinon aber auch nicht als ein aromatisches Additionsproduct auffassen, indem alle bis jetzt bekannten derartigen Verbindungen das Bestreben zeigten, in Körper vom Benzoltypus sich zurückzuverwandeln, das Chinon sich beispielsweise gegenüber Oxydationsmitteln aber beständiger verhalte als Hydrochinon.

*) Diese Annalen **137**, 129.

) Daselbst **146, 1 u. f.

In Folge hiervon betrachtete Graebe, im Gegensatz zu den Ansichten der vorgenannten Chemiker, das Chinon als ein Substitutionsproduct des Benzols, in dem zwei Atome Wasserstoff durch zwei, mit je einer ihrer Affinitäten unter einander gebundene Sauerstoffatome ersetzt sind; oder als ein Benzol, in dem zwei Atome Wasserstoff durch die zweiwerthige Gruppe $-O-O-$ vertreten werden. Nothwendiger Weise folgt hieraus, daß wenn man, wie Graebe, die Kekulé'sche Benzolformel zu Grunde legt, die beiden Sauerstoffatome zwei benachbarte Plätze einnehmen müssen. Diese Anschauung blieb jahrelang die herrschende, bis Fittig *) im Jahre 1873, gestützt auf die Bildungsweise des Anthrachinons aus Benzoëssäure unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser, sowie des Diphenylketons aus Phenylbenzoëssäure, die Bindung der Sauerstoffatome unter sich in den Chinonen für sehr unwahrscheinlich erklärte und das Anthrachinon nach dem Vorgang Zincke's als ein Doppelketon definirte, in der Art entstanden, daß bei der Chinonbildung durch den Eintritt zweier Sauerstoffatome an Stelle zweier Wasserstoffatome, eine Bindung zweier benachbarten Kohlenstoffatome aufgehoben worden sei. Hiergegen erhob Graebe **) den Einwand, daß, wenn er auch bezüglich des Anthrachinons die von Fittig vorgeschlagene Constitutionsformel adoptire, er doch hinsichtlich der übrigen Chinone, wie des Benzochinons, des Naphto-, Phenanthren- und Chrysochinons, auf seiner früheren Hypothese beharren zu müssen glaube, da diese dem Verhalten der vier so ähnlichen Chinone am besten Rechnung trage, während sie allerdings die große Indifferenz des Anthrachinons gegenüber den meisten, auf die anderen Chinone so kräftig wirkenden Reagentien durchaus nicht zu erklären vermöge. Da das Anthra-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 168.

) Dasselbst **7, 785.

chinon bei manchen Reactionen sich etwas anders verhalte, als die meisten anderen Chinone, sei ein Rückschluss von der Constitution desselben auf die der anderen Chinone nicht berechtigt. Als dann im Jahre 1875 Fittig und Siepermann*) auch für das Phenanthrenchinon wegen seines Verhaltens bei der Oxydation die Annahme wahrscheinlich gemacht hatten, daß dasselbe auch wie das Anthrachinon ein Doppelketon sei und demgemäß das in seinem Verhalten ihm so nahestehende Benzochinon gleichfalls als ein solches zu betrachten sei, verschaffte sich die Fittig'sche Auffassung der Chinone als Doppelketone immer mehr Geltung, so daß sich jetzt wohl Graebe's und Fittig's Hypothesen über die Constitution der Chinone als die maßgebenden gegenüber stehen. Ausgehend von der Thatsache, daß weder in der Fettsäure- noch in der aromatischen Reihe ein der Graebe'schen oder Fittig'schen Formel analog constituirter Körper, aufser den von diesen beiden Forschern für ihre Zwecke als Beleg in Anspruch genommenen Chinonen bis jetzt bekannt sei, erschien mir eine eingehende Untersuchung eines Chinons um so mehr geboten, als zu erwarten stand, daß durch die Aufhellung der Constitution eines Vertreters dieser wichtigen Körperklasse, auch die der übrigen aufgeklärt sein würde. Als einfachsten Repräsentanten wählte ich das Benzochinon, einestheils seiner einfachsten Zusammensetzung, dann aber auch seiner Wichtigkeit halber. Das zu den Versuchen verwandte Material stammte aus der bekannten Fabrik von Kahlbaum in Berlin und bildete schöne gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 114°.

II. Einwirkung von Phosphorchlorür auf Chinon.

Nach den bisher über die Natur des Chinons herrschenden Ansichten galt es für ausgemacht, daß das Chinon zwei

*) Diese Annalen 1880, 24.

mit Kohlenstoff verbundene Sauerstoffatome, welche entweder ganz mit dem Kohlenstoff, oder zum Theil mit demselben, zum Theil unter sich verbunden gedacht wurden, enthalten müsse. Es schien mir deshalb wichtig, das Chinon auch einmal nach der Richtung zu untersuchen, ob es nicht vielleicht eine oder zwei Hydroxylgruppen enthalte. Zu dem Ende studirte ich zunächst die Einwirkung von Phosphorchlorür auf dasselbe.

Auf 1 Mgt. (5 g) Chinon wurde etwas mehr als 1 Mgt. Phosphorchlorür (7 g) in der Kälte in einem trockenen geräumigen Destillationskölbchen, das mit umgekehrtem Kühler verbunden war, einwirken gelassen. Das Chinon färbte sich anfänglich grünschwarz, eine Erwärmung oder Gasentwicklung war dabei nicht wahrzunehmen. Zur Unterstützung der Reaction wurde dann im Wasserbad auf 40° erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde die Masse plötzlich flüssig, schäumte auf unter heftiger Gasentwicklung und erwärmte sich so stark, daß trotz guten Kühlens das Phosphorchlorür zu sieden begann und aus dem vorgelegten Kühler entwich. Schliesslich wurde die Einwirkung so heftig, daß die Masse sich stark aufblähte und die Abflusssröhre des Kölbchens verstopfte, so daß dasselbe zersprang. Das Chinon hatte dabei ein gelblichweißes, glänzendes Aussehen angenommen. Der dabei noch übrig gebliebene Theil der Masse wurde mit Wasser zersetzt, dabei trat ziemlich starke Erwärmung ein, indem sich Alles zu einer farblosen, etwas getrübten Flüssigkeit auflöste, welcher durch Aether die organische Substanz entzogen wurde. Nach dem Entwässern und Abdestilliren des Aethers blieb ein gelbweißser krystallinischer Körper zurück, der chlorhaltig war und nach dem Umsublimiren bei 105 bis 118° schmolz. Es war demnach ein Gemenge. Das Chlor wurde in ihm auf die gewöhnliche Weise nachgewiesen. Phosphor konnte nicht darin entdeckt werden. Dagegen war in der wässerigen Flüssigkeit Salzsäure, phos-

phorige Säure und Phosphorsäure enthalten. Bei einem zweiten Versuch wurden nur 2 g Chinon mit 3 g Phosphorchlorür in einem noch geräumigeren Destillationskölbchen auf dieselbe Weise behandelt und dabei das Wasserbad sehr langsam erwärmt. Zuerst färbte sich das Chinon wieder grünschwarz; sobald die Farbe desselben bei etwa 40° hellgelb geworden war, wurde das Wasserbad entfernt und das Kölbchen in kaltes Wasser getaucht, um die jetzt eintretende sehr stürmische Reaction zu mäßigen. Dennoch, und obgleich dabei der Kühler möglichst kalt gehalten wurde, entwich etwas Phosphorchlorür neben sehr viel Salzsäuregas. Das gelblichweisse Reactionsproduct wurde von Neuem mit noch 1 Mgt. Phosphorchlorür zusammengebracht und im Wasserbad am umgekehrten Kühler erwärmt. Dabei sank die vorher aufgeblähte Masse zusammen und löste sich in dem Phosphorchlorür unter nur noch schwacher Salzsäureentwicklung vollständig auf. Nach einstündigem Erhitzen im Wasserbad hatte sich die vorher klare Flüssigkeit milchig getrübt und schied nach weiterem Erhitzen eine geringe Menge einer grauweißen Masse ab. Als der Ueberschuß des Phosphorchlorürs im Wasserbad in einem Strom trockener Kohlensäure vollständig abdestillirt worden war, entstand an den Wänden des Destillationsgefäßes und an der Einleitungsröhre eine gelbrothe Färbung, wie von ausgeschiedenem Phosphor.

Die Substanz wurde wie früher behandelt.

Ein dritter Versuch wurde mit unmittelbar vorher rectificirtem Phosphorchlorür unter sofortiger Anwendung von 2 Mgt. (6 g) desselben auf 1 Mgt. Chinon (2 g) und unter Abhaltung der Feuchtigkeit durch ein am offenen Ende des Kühlers angebrachtes Chlorcalciumrohr ausgeführt. Im Uebrigen wurde wie vorher verfahren. In diesem Falle trat nur eine ganz geringe Ausscheidung von grauweißer resp. gelbrother Substanz auf. Bei dem Abde-

stilliren des überschüssigen Phosphorchlorürs im trockenen Kohlensäurestrom wurde nur eine kleine Menge, circa 0,75 g, wieder erhalten. Demnach waren also 2 Mgt. Phosphorchlorür mit 1 Mgt. Chinon in Wechselwirkung getreten. Um das Einwirkungsproduct des Phosphorchlorürs auf Chinon von der erwähnten Ausscheidung zu trennen, wurde die dickflüssige gelbliche Masse in ein vollkommen trockenes Destillationskölbchen von der festen Substanz abgegossen, nochmals im Wasserbad bis zur Siedehitze des Wassers erhitzt und so lange trockene Kohlensäure in starkem Strome eingeleitet, bis keine bleibende saure Reaction auf blaues Lackmuspapier sich mehr zeigte. Die syrupförmige Flüssigkeit wurde dann analysirt.

0,4212 g Substanz lieferten 0,3704 CO_2 , entspr. 0,10101 = 24 pC. C, und 0,0458 H_2O , entspr. 0,00509 = 1,2 pC. H.

0,3662 g Substanz mit Kalk geglüht ergaben 0,6804 AgCl , entspr. 0,1683 = 46,0 pC. Cl.

Eine zweite Chlorbestimmung wurde, um zu constatiren, ob alles Chlor durch Wasser aus dieser Verbindung herausnehmbar und durch Argentinitrat fällbar sei, oder ob Chlor theilweise auch an Kohlenstoff gebunden zurückbliebe, in folgender Weise ausgeführt:

0,2509 g Substanz wurden in einem trockenen Cylinder mit eingeschlifffenem gut schließenden Stöpsel abgewogen, mit sehr viel Wasser übergossen und der Cylinder schnell verschlossen. Es wurde dann die etwas opalisirende Flüssigkeit noch längere Zeit geschüttelt, in einem Becherglas mit Salpetersäure angesäuert und dann mit Silberlösung gefällt; erhalten 0,4904 g AgCl , entspr. 0,1213 = 48,3 pC. Cl, d. h. 2,3 pC. Cl mehr als bei der vorigen Bestimmung.

Um über diese auffallende Thatsache Aufklärung zu erhalten, zersetzte ich eine kleine Menge der Flüssigkeit mit Wasser und schüttelte mit Aether aus. Der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand schmolz von 105 bis 125°; derselbe löste sich zum größten Theil in kaltem Wasser.

Diese Lösung reducirte eine Silberlösung in der Kälte langsam, schneller beim Erwärmen; bei vorherigem Zusatz von starker Salpetersäure wurde dagegen aus Argentinitratlösung kein metallisches Silber gefällt. Die Substanz mit gebranntem Marmor geglüht erwies sich als chlorhaltig.

Nach diesem Verhalten konnte der Körper Monochlorhydrochinon sein. Um nun zu sehen, ob das Monochlorhydrochinon durch salpetersaure Silberlösung unter Abscheidung von metallischem Silber oxydirt werden könne, wodurch sich der hohe Chlorgehalt bei der zweiten Bestimmung begreifen ließe, untersuchte ich diese Einwirkung.

Das Monochlorhydrochinon wurde aus Chinon und concentrirter Salzsäure so dargestellt, daß das Chinon in der kleinsten Menge concentrirter Salzsäure gelöst, der Ueberschuß derselben bei niedriger Temperatur verdunstet und die letzten Spuren über Aetzkalk weggenommen wurden.

0,8291 g des so erhaltenen farblosen Monochlorhydrochinons, vom Schmelzpunkt 104° , wurden in Wasser gelöst und mit Silberlösung im Ueberschuß versetzt; die Flüssigkeit wurde dann bis zum Sieden erhitzt, absetzen gelassen, abfiltrirt und das reducirte metallische Silber auf einem bei 100° getrockneten und dann gewogenen Filter gesammelt. Erhalten wurden so 0,6395 g metallisches Silber, entspr. 77,1 pC. Ag. Das Silber wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst, dasselbe als Chlorsilber ausgefällt und dann gewogen. Es wurden erhalten: 0,8474 g AgCl_2 , entspr. $0,6877 = 78,9$ pC. Ag.

Die vom ausgeschiedenen Silber abfiltrirte, gelb aussehende, wässrige Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt; nach dem Entwässern und Abdestilliren desselben hinterblieb ein braunrothes Oel, das über Schwefelsäure gestellt nach einiger Zeit zuerst zu braunroth aussehenden, nach längerem Stehen aber grünschwartz sich färbenden Krystallen erstarrte. Dieselben sublimirten schon bei gewöhnlicher Temperatur und waren in kaltem Wasser leicht löslich. Nach dreitägigem Stehen über

Schwefelsäure war die Substanz trocken geworden und sah nun braunschwarz aus.

0,2185 g derselben ergaben 0,3339 CO_2 und 0,0558 H_2O .

0,3266 g Substanz lieferten 0,3227 AgCl_2 , entspr. 0,0798 Cl

Danach erscheint die Substanz als noch etwas verunreinigtes Monochlorchinhydron : $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_4$, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist :

	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_4$	Gefunden
C	50,2	49,2
H	2,8	2,8
Cl	24,7	24,4.

Unter der Voraussetzung, daß das Monochlorhydrochinon durch Silbernitratlösung zu Monochlorchinhydron oxydirt wird nach der Gleichung :

berechnen sich : 74,7 pC. metallisches Silber, während, wie oben mitgetheilt, 77,1 pC. gefunden wurden.

Zur Bestimmung des Phosphorgehalts im ursprünglich erhaltenen Product wurde das Filtrat benutzt, welches bei der zweiten Chlorbestimmung nach der Zersetzung mit Wasser, Ausfällen der Salzsäure mit überschüssigem Argentinitrat und nachherigem Abfiltriren erhalten worden war. Zunächst wurde der Ueberschuß des Silbers mit Salzsäure ausgefällt, die Lösung abfiltrirt, eingedampft, um die größte Menge der freien Säure zu verjagen, mit reinem festem Natriumcarbonat übersättigt, zur Trockne gebracht und im Platintiegel unter Zusatz von reinem Kaliumnitrat geschmolzen. Die Schmelze wurde dann in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, mit Salzsäure angesäuert, darauf ammoniakalisch gemacht und mit einer Mischung von Ammoniak, Ammoniumchlorid und Magnesiumsulfat gefällt.

0,2509 g Substanz ergaben 0,1722 $\text{P}_2\text{O}_5\text{Mg}_4$, entspr. 0,04809
= 19,2 pC.

Für die durch Einwirkung von 2 Mgt. Phosphor-

chlorür auf 1 Mgt. Chinon erhaltene dickölige Substanz läßt sich nach den gefundenen analytischen Resultaten eine der Formel $C_{12}H_7O_4P_3Cl_6$ nahezu entsprechende Zusammensetzung annehmen.

	Berechnet für $C_{12}H_7O_4P_3Cl_6$	Gefunden
C	24,8	24,0
H	1,2	1,2
O	10,8	(9,6)
P	15,7	19,2
Cl	48,0	46,0
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0.

Der zu hohe Phosphorgehalt rührt offenbar daher, daß durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf durch Feuchtigkeit gebildete phosphorige Säure etwas gelber Phosphor mit abgeschieden worden war, der von dem übrigen Reactionsproduct nicht getrennt werden konnte.

III. Zersetzung des Products der Einwirkung von Phosphorchlorür und Chinon durch Wasser.

Um nun über die Constitution des im Vorhergehenden beschriebenen Productes weiteren Aufschluß zu erhalten, wurden die Zersetzungsproducte, welche dasselbe mit Wasser liefert, näher untersucht. Dasselbe löst sich dabei zu einer opalisirenden Flüssigkeit, welche mit Aether ausgeschüttelt wurde. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine gelblichweiße Krystallmasse, welche chlorhaltig aber phosphorfrei war und nach dem Umsublimiren bei 105 bis 125° schmolz. Dieses offenbare Gemenge wurde als solches analysirt, um eine ungefähre Vorstellung von seinem Wesen zu erhalten.

- I. 0,2484 g davon ergaben 0,4405 CO_2 und 0,0813 H_2O .
- II. 0,222 g gaben 0,4009 CO_2 und 0,0782 H_2O .
- III. 0,2004 g Substanz lieferten 0,2611 $AgCl_2$, entspr. 0,0645 Cl.

Das Product schien demgemäfs zum größten Theil aus Monochlorhydrochinon und einer chlorreicheren Verbindung zu bestehen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt :

	Berechnet für $C_6H_5ClO_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	49,8	48,4	49,2
H	3,4	3,6	3,9
Cl	24,6	32,2	—
O ₂	22,2	(15,8)	—
	100,0	100,0.	

Es wurde nun versucht, die in diesem Gemenge enthaltenen verschiedenen Substanzen durch fractionirte Sublimation zu trennen. In der That gelang es, neben bei 104° schmelzendem Monochlorhydrochinon, eine bei 164° schmelzende, schwerer flüchtige Verbindung zu erhalten, die dem Schmelzpunkt nach nur Dichlorhydrochinon sein konnte. Dafs die leichter sublimirende, bei 104° schmelzende Substanz wirklich Monochlorhydrochinon war, wurde noch dadurch bewiesen, dafs sie sich in kaltem Wasser sehr leicht löste, und dafs diese wässerige Lösung langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen aus einer Silberlösung metallisches Silber reducirte, während die Flüssigkeit dabei eine grünliche Farbe annahm. Als diese mit Aether ausgeschüttelt wurde, hinterblieben nach dem Verdunsten braunrothe Krystalle von Monochlorchinhydron. Die bei 164° schmelzenden Krystalle besitzen alle Eigenschaften des Dichlorhydrochinons, sie sind in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heifsem. Dies Verhalten wurde ebenfalls benutzt, um Monochlorhydrochinon und Dichlorhydrochinon der Hauptmenge zu trennen, was mit viel geringerem Verlust an Substanz verbunden ist, als wenn man diese Trennung durch Sublimation bewirkt.

Eine sehr sorgfältig ausgeführte Chlorbestimmung ergab aus 0,0684 g Substanz 0,1103 AgCl₂, entspr. 0,0272 = 39,8 pC. Cl, während sich für *Dichlorhydrochinon* 39,7 pC. berechnen.

Ein anderes kohlenstoffhaltiges Product aufser Mono- und Dichlorhydrochinon war nicht gebildet worden.

Um zu sehen, ob das Dichlorhydrochinon ein unmittelbares Product der Einwirkung des Phosphorchlorürs auf Chinon sei, oder ob es durch längere Einwirkung der Wärme erst gebildet würde, habe ich die folgenden Versuche angestellt :

1) Das Product der Einwirkung von 2 Mgt. Phosphorchlorür auf 1 Mgt. Chinon wurde sogleich, nachdem sich die Reaction vollendet hatte, mit kaltem Wasser zersetzt, die Lösung mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Verdunsten des Aethers der zwischen 106 und 120° schmelzende Rückstand der fractionirten Sublimation unterworfen. So gelang die Reindarstellung einer beträchtlichen Menge von Monochlorhydrochinon und einer sehr geringen Menge von Dichlorhydrochinon.

2) Das Product der Einwirkung von 2 Mgt. Phosphorchlorür auf 1 Mgt. Chinon wurde nach Vollendung der Reaction so lange erhitzt, bis die Ausscheidung der grauweißen halbfesten Substanz erfolgt, aber noch keine Gelbfärbung eingetreten war. Im Uebrigen wurde wie im vorigen Versuche verfahren; dabei zeigte sich, daß aufser Monochlorhydrochinon eine gröfsere Menge Dichlorhydrochinon entstanden war, was sich sogleich bei dem Schmelzen des Products zeigte, welches zwischen den Temperaturen 109 und 132° erfolgte.

Das *Dichlorhydrochinon* ist also nur in sehr kleiner Menge unter den unmittelbaren Einwirkungsproducten. Es wird aus diesen aber durch längere Einwirkung der Wärme mehr und mehr erzeugt.

Ich habe versucht, die wiederholt erwähnte, bei längerer Einwirkung der Wärme nach der Reaction sich abscheidende, grauweiße, halbfeste Substanz ihrer Natur nach zu erkennen,

bin dabei aber nicht zu vollständigen und sicheren Resultaten gelangt. Da dieselbe in Aether schwer löslich war, so wurde zu ihrer Lösung Alkohol verwandt, worin sie sich leicht löste. Diese Lösung wurde filtrirt und in einem kleinen Bechergläschen auf dem Wasserbad verdunstet. Es hinterblieb eine graugelb gefärbte, zähe, klebrige Masse die auch nach vierwöchentlichem Stehen über Schwefelsäure ihr Aussehen nicht veränderte. Sie wurde nun, um sie von anhaftender Salzsäure, phosphoriger Säure und Phosphorsäure zu befreien, wieder in sehr wenig Alkohol gelöst, derselbe zum größten Theil verdunstet und diese Manipulation mehrmals wiederholt. Schliesslich wurde die alkoholische Lösung in viel Wasser gegossen. Dabei fiel die Substanz feinvertheilt nieder. Nachdem die überstehende Flüssigkeit entfernt und die Substanz mehrmals mit Wasser abgewaschen worden war, wurde sie wieder in Alkohol gelöst, auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht und danach 14 Tage lang über Schwefelsäure gestellt. Auch nun nahm sie keine krystallinische Structur an. Bei der qualitativen Untersuchung ergab sich, dass dieselbe *chlorhaltig*, aber *phosphorfrei* war. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Schwärzung. Eine Analyse damit auszuführen, war der geringen noch übrig gebliebenen Menge halber nicht möglich.

IV. *Einwirkung von Phosphorchlorür auf Hydrochinon.*

In ähnlicher Weise wie das Chinon wurde auch das Hydrochinon der Einwirkung des Phosphorchlorürs ausgesetzt.

Zunächst wurden 1 Mgt. Hydrochinon (2 g) und etwas mehr als 1 Mgt. Phosphorchlorür (3 g) in der Kälte zusammengebracht, und, da keine Wirkung bemerkbar war, im Wasserbad am umgekehrten Kühler bis zum Siedepunkt des Phosphorchlorürs erhitzt. Bei dieser Temperatur begann nun eine mäfsig starke Entwicklung von Chlor-

wasserstoffgas. Als die Einwirkung aufgehört hatte und noch unangegriffenes Hydrochinon zu erkennen war, wurde noch 1 Mgt. Phosphorchlorür zugefügt, die Mischung allmählich im Wasserbad auf 90 und endlich auf 100° einige Zeit erhitzt, bis alles Hydrochinon sich gelöst hatte. Der Kühler wurde nun umgedreht und aus dem Wasserbad alles Flüchtige überdestillirt; so wurden wiedergewonnen annähernd 3 g unverändert gebliebenes Phosphorchlorür, es hatte also nur 1 Mgt. Phosphorchlorür eingewirkt. Nachdem die letzten Spuren desselben in trockenem Kohlensäurestrom entfernt waren, stellte der Rückstand eine gleichförmig aussehende, gelbliche, dicke Flüssigkeit dar, ähnlich der aus Chinon und Phosphorchlorür erhaltenen.

- Ia. 0,1738 g dieser Substanz wurden zur Phosphorbestimmung in einem Cylinder mit Wasser zersetzt und mit überschüssiger concentrirter Salpetersäure vollständig oxydirt, darauf mit Natriumcarbonat übersättigt, zur Trockne eingedampft und in einem Platintiegel geschmolzen. Es wurden 0,1174 g P_2O_5 , entspr. 0,0327 P erhalten.
- II a. 0,7121 g Substanz ergaben 0,4689 P_2O_5 , entspr. 0,1365 P. 0,1885 g Substanz lieferten, mit Kalk geglüht, 0,2462 $AgCl$, entspr. 0,0609 Cl.
- Ib. 0,2733 g gaben 0,3297 CO_2 und 0,0463 H_2O .
- IIb. 0,2969 g Substanz gaben 0,3536 CO_2 und 0,0588 H_2O .
- III. 0,2622 g ergaben 0,3012 CO_2 und 0,0526 H_2O .

Diese Resultate liegen in der Mitte zwischen denen, die sich für die Formeln :

berechnen, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Berechnet für $C_6H_5O_2PCl_2$	Gefunden			Berechnet für $C_6H_4O_2P_2Cl_4$
		I.	II.	III.	
C	34,1	32,9	32,5	32,6	28,1
H	2,4	1,9	2,2	2,3	1,3
O	15,2	(14,0)	(13,8)	—	10,2
P	14,7	18,9	19,2	—	19,9
Cl	33,6	32,3	32,3	—	45,5
	100,0	100,0	100,0		100,0.

Die größere gefundene Phosphormenge mag ihren Ursprung in phosphoriger Säure haben, die durch die Einwirkung von Feuchtigkeit entstanden, sich dem Einwirkungsproducte beigemengt hatte. Jedenfalls geht aus der Zusammensetzung des Products und aus den bei der Einwirkung sich betheiligenden Mengen so viel hervor, dafs zunächst nur die *eine* Hydroxylgruppe des Hydrochinons unter Salzsäurebildung angegriffen wird, nach der Gleichung :

dafs aber dann durch andauernde Wärmewirkung in analoger Weise die zweite Hydroxylgruppe sich zu verändern beginnt, wie folgt :

Eine Probe der Verbindung wurde mit Wasser zersetzt, wobei Erwärmung eintrat, sodann die gebildete Lösung mit Natriumcarbonat neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des letzteren blieb eine weifse krystallinische Substanz zurück, welche *chlor-* und *phosphorfrei* war, und nachdem sie durch einmaliges Sublimiren gereinigt war, den Schmelzpunkt 169°, also den des Hydrochinons besafs. Dafs der Körper diese Verbindung wirklich war, zeigte sich bei der Untersuchung seiner übrigen Eigenschaften, welche mit denen des Hydrochinons übereinstimmten. Ausser dem Hydrochinon war in der wässerigen Lösung nichts als Salzsäure und phosphorige Säure nachzuweisen. Es hatte also die Rückbildung des Hydrochinons durch Wasser aus den beiden gebildeten Verbindungen nach folgenden Gleichungen stattgefunden :

Läfst man auf das Einwirkungsproduct in ätherischer Lösung *Natriumalkoholat* einwirken, so findet eine reichliche Abscheidung von Chlornatrium statt. Der Aether enthält dann, nachdem durch trockenes Kohlensäuregas das überschüssige Alkoholat in darin unlösliches Natriumäthylcarbonat verwandelt worden ist, eine *chlorfreie*, aber phosphorhaltige flüssige Verbindung gelöst, die zwischen 200 und 215° unter Zersetzung destillirt und offenbar aus den entsprechenden *Aethoxyverbindungen* besteht, nämlich :

V. Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Chinon.

Um zu untersuchen, ob die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf Chinon im Sinne der Gleichung :

verlaufen würde, wurden auf drei Mgt. Chinon (2,5 g) etwas mehr als ein Mgt. Phosphoroxychlorid (1,4 g) einwirken gelassen. Das Phosphoroxychlorid war vorher frisch rectificirt worden. Beim Zusammenkommen des Oxychlorids mit dem Chinon färbte sich das letztere grünschwartz, eine weitere Einwirkung, wie etwa eine Salzsäurebildung oder Erwärmung, war nicht wahrzunehmen. Beim Erhitzen auf 80° im Wasserbad aber trat eine stürmische Entwicklung von Salzsäure auf, wodurch auch etwas Phosphoroxychlorid mit verflüchtigt wurde. Die grünschwartz Masse wurde dabei stark schaumig aufgetrieben. Nachdem einige Zeit auf 100° erhitzt und sodann im Oelbad die Temperatur bis 120° gesteigert war, wurde erkalten gelassen und noch die gleiche Menge Phosphoroxychlorid zu der Masse gegeben. Jetzt trat aber keine weitere Reaction mehr ein; deshalb wurde anfänglich bis auf 100° und dann so lange im Oelbad

auf etwa 110° am umgekehrten Kühler erhitzt als noch Salzsäure entwich. Der Rückstand wurde nun mit Wasser versetzt. Dabei fand geringe Erwärmung statt, bei unverändert bleibendem Aussehen der grünschwärzen Substanz. Bei anhaltendem Erhitzen löste sich dieselbe aber zu einer dunkelgrünen schleimigen Flüssigkeit auf. Nach dem Filtriren wurde sie mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug erschien im durchfallenden Licht gelb, bei auffallendem Licht schön violettblau. Nach dem Entwässern wurde der Aether abdestillirt, der Rückstand stellte eine gelbbraun gefärbte dicke Masse dar, die nach einigem Stehen über Schwefelsäure vollständig erstarrte und dabei theilweise krystallisirte. Bei einem Versuche, sie zu sublimiren, wurde unter Zurücklassung von kohligter Masse ein Sublimat erhalten, das bei 103 bis 122° , nach nochmaligem Umsublimiren bei 104 bis 115° schmolz. Da sich dasselbe chlorhaltig und phosphorfrei erwies, so war es wahrscheinlich ein Gemenge von Monochlorhydrochinon und Dichlorhydrochinon. Beide wurden durch Behandeln mit kaltem Wasser getrennt und so in der That eine in Wasser leicht lösliche, bei 104° schmelzende und eine in Wasser schwerer lösliche, bei 164° schmelzende Substanz erhalten, also Mono- und Dichlorhydrochinon. Das letztere war nur in sehr kleiner Menge vorhanden. Aus diesen beiden Körpern bestand also der *krystallinische* Theil des Rückstandes; der *amorphe* konnte, weil er beim Sublimiren verkohlte, hierbei nicht weiter untersucht werden.

Um aber ferner zu untersuchen, ob die anhaltende Einwirkung der Wärme die Dichlorhydrochinonbildung begünstigte, habe ich einen zweiten Versuch in der Art angestellt, daß ich auf ein Mgt. Chinon sogleich ein Mgt. Phosphoroxychlorid einwirken ließ, und nachdem die Reaction sich vollendet hatte, abermals noch ein Mgt. Phosphoroxychlorid hinzufügte und dann am umge-

kehrten Kühler nur kurze Zeit bis 100° erwärmte. Nach dem Erkalten wurde der grünschwarze Rückstand mit Wasser versetzt und dann so lange damit gekocht, bis wieder Lösung desselben eingetreten war. Nach dem Ausschütteln mit Aether wurde wieder ein darin löslicher Rückstand gewonnen, der, über Schwefelsäure gestellt, abermals zum Theil krystallisirte. Bei seiner Sublimation verkohlte der amorph gebliebene Theil, während der krystallinische Theil sich verflüchtigte. Nachdem der letztere durch nochmaliges Umsublimiren von beigemengten färbenden Destillationsproducten des amorphen Theiles gereinigt worden war, besaß derselbe seiner ganzen Menge nach den Schmelzpunkt von 104°, war also reines *Monochlorhydrochinon*, das sich in Wasser leicht und vollständig auflöste. *Dichlorhydrochinon* war also gar nicht entstanden; dasselbe ist also in der That als ein durch die forgesetzte Einwirkung der Wärme entstandenes *secundäres* Product zu betrachten.

Um nun weiter den in Aether theilweise löslichen, seiner größten Menge nach aber in der wässerigen Lösung verbleibenden *grünschwarzen Körper* näher zu untersuchen, wurde die wässerige Lösung mit geringem Ueberschuss von Natriumcarbonat übersättigt, auf dem Wasserbad nahe zur Trockne gebracht und darauf wieder mit concentrirter Salzsäure angesäuert. Die sich jetzt ausscheidende grünschwarze Substanz wurde abfiltrirt, mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen, dann in Alkohol gelöst, diese Lösung nochmals filtrirt und der Alkohol aus dem Wasserbad abdestillirt. Sie blieb hart, amorph und glänzend schwarz zurück. Sie wurde gepulvert und über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet, zur Analyse verwandt. Dabei erwies sie sich als *chlorfrei*.

0,3228 g Substanz lieferten 0,7963 CO₂ und 0,0901 H₂O.

Diese Zahlen entsprechen dem durch die Formel C₂₁H₁₄O₁₁ ausgedrückten Zusammensetzungsverhältniss.

	Berechnet	Gefunden
C	60,2	59,8
H	2,9	3,1.

Vergleicht man diesen Körper mit vier Mgt. Chinon, so ist derselbe um zwei Mgt. *Wasserstoff* ärmer, um drei Mgt. *Sauerstoff* reicher.

Da, wie ich mich noch besonders überzeugt habe, die wässrige Lösung von Phosphoroxydationsstufen nur Phosphorsäure, aber keine phosphorige Säure enthält, so kann man nicht daran denken, daß das Phosphoroxychlorid etwa durch Sauerstoffabgabe zu Phosphorchlorür reducirt worden sei. Eine genaue Einsicht in den Hergang vermag ich nicht zu geben. Möglicherweise nimmt der Sauerstoff der Luft wesentlichen Antheil an der Reaction.

VI. *Einwirkung von Chloracetyl auf Chinon.*

Da die Einwirkung des Phosphorchlorürs sowohl als des Phosphoroxychlorids auf Chinon nicht so klare Resultate ergeben hatte, als sie zur Aufklärung der Constitution nöthig sind, so habe ich die Einwirkung eines anderen einfacheren Chlorids, nämlich des Acetylchlorids, auf das Chinon untersucht. Es geschah dies vorzüglich in der Meinung, daß, wenn bei dieser Einwirkung Salzsäureentwicklung auftrate, die Existenz einer Hydroxylgruppe im Chinon erwiesen sei.

Der Versuch wurde, um alle Feuchtigkeit abzuhalten, im verschlossenen Rohr vorgenommen. Angewandt wurde ein Mgt. (2 g) Chinon und etwas mehr als zwei Mgt. (3,5 g) frisch rectificirtes, zwischen 55 und 57° übergegangenes Chloracetyl. Das Rohr wurde zunächst stark geschüttelt und dann bei Zimmertemperatur, etwa 22°, stehen ge-

lassen. Das Chinon nahm anfänglich eine grünschwarze Farbe an. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen machte sich die Einwirkung dadurch bemerklich, daß Gasblasen sich entwickelten und das Chinon sich unter dunkelbrauner Färbung vollständig löste. Diese Färbung der Flüssigkeit machte dann einer dunkelrothen Platz, bis durch immer heller und heller Werden schliesslich die Farbe derselben hellgelb geworden war. Als nach beendeter Reaction das Rohr in kaltes Wasser gestellt wurde, schieden sich nach zweistündigem Stehen in der Flüssigkeit sternförmig vereinigte farblose Nadeln aus. Beim Oeffnen des Rohres in der Flamme entwich eine große Menge von Salzsäuregas, das durch die Reaction auf blaues Lackmuspapier, sowie durch die Fällung einer Lösung von Argentinitrat nachgewiesen wurde. Das Rohr wurde nun in warmes Wasser gestellt, um die ausgeschiedenen Krystalle in dem Ueberschuß des Chloracetyls wieder zu lösen. Die Lösung wurde dann in ein trockenes Destillationskölbchen ausgegossen und das überschüssige Chloracetyl aus dem Wasserbad abdestillirt. Es konnten nur 0,5 g davon wieder erhalten werden, demnach hatten auf ein Mgt. Chinon zwei Mgt. Chloracetyl eingewirkt. Um die letzten Spuren des Chloracetyls fortzuschaffen, wurde über die Substanz, während das Kölbchen sich in siedendem Wasser befand, ein Strom trockener Kohlensäure geleitet. Schliesslich wurde die geschmolzene Masse in eine Krystallisirschale ausgegossen, im Luftbad während mehrerer Stunden bei einer Temperatur von 80° erhalten und im Exsiccator erkalten gelassen. Die Flüssigkeit erstarrte zu einer weissen Krystallmasse, deren Schmelzpunkt bei $+56^{\circ}$ gefunden wurde; sie erwies sich als chlorhaltig. Um mehr von ihr zu erhalten, wurden weitere 4 g (ein Mgt.) Chinon mit 7 g (zwei Mgt.) Chloracetyl in gleicher Weise zusammengebracht. Es traten genau dieselben Erscheinungen

auf. Nachdem das Chloracetyl im Destillationskölbchen entfernt war, wurde die geschmolzene Substanz ebenfalls wieder ausgegossen, aber das Gefäß nicht wie erst in das Luftbad sondern sogleich über Schwefelsäure gestellt. Der Schmelzpunkt dieser Substanz lag bei $+58^{\circ}$.

I. 0,2488 g Substanz von der ersten Darstellung lieferten bei der Verbrennung 0,4810 CO_2 und 0,0888 H_2O .

Eine Chlorbestimmung ergab von 0,5448 g Substanz 0,3464 AgCl , entspr. 0,08569 Cl.

II. 0,2502 g Substanz von der zweiten Darstellung gaben 0,4833 CO_2 und 0,0941 H_2O .

0,313 g Substanz gaben 0,1943 AgCl , entspr. 0,04806 Cl.

Aus diesen Resultaten berechnet sich die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{ClO}_4$.

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{ClO}_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	52,5	52,7	52,7
H	3,9	3,9	4,2
Cl	15,5	15,7	15,4
O	28,1	(27,7)	(27,7)
	100,0	100,0	100,0.

Die gebildete Verbindung ist also *Monochlordiacetylhydrochinon*, entstanden nach folgender Gleichung:

Wasser läßt die Substanz vollständig unverändert, in siedendem Wasser schmilzt sie, ohne sich darin zu lösen. In absolutem Alkohol löst sie sich beim Erwärmen leicht auf, auch beim anhaltenden Kochen damit bleibt sie unverändert; beim Verdunsten dieser Lösung wird sie in weißen Blättchen erhalten. In Aether löst sie sich ebenfalls leicht. Trocken erhitzt sublimirt sie zu farblosen durchsichtigen Krystallblättchen.

Durch das Kochen mit Wasser sowohl als mit absolutem Alkohol wird die Substanz von eingeschlossenem anhängenden Chloracetyl, resp. durch Feuchtigkeit daraus entstandener Essigsäure gereinigt, dabei erhöht sich ihr Schmelzpunkt sehr be-

trächtlich, denn der von der reinen Substanz liegt nicht bei $+58^{\circ}$, sondern bei $+99^{\circ}$. Solches durch Wasser und Alkohol gereinigtes Monochlordiacetylhydrochinon wurde nochmals analysirt.

I. Monochlordiacetylhydrochinon durch Kochen mit absolutem Alkohol gereinigt :

0,2578 g lieferten 0,4979 CO_2 und 0,0969 H_2O .

II. Monochlordiacetylhydrochinon durch anhaltendes Kochen mit Wasser gereinigt :

0,2245 g Substanz gaben 0,1397 AgCl , entspr. 0,0345 Cl.

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4\text{Cl}$	Gefunden
C	52,5	52,7
H	3,9	4,2
O	28,1	(27,7)
Cl	15,5	15,4
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0.

Wenn diese Verbindung wirklich so wie angenommen zu betrachten war, nämlich in der That Monochlordiacetylhydrochinon war, so mußte sich dieselbe auch aus Monochlorhydrochinon und Chloracetyl erzeugen lassen nach der Gleichung :

Ein Mgt. (1 g) ganz reines, nach oben angeführter Methode dargestelltes Monochlorhydrochinon wurde mit etwas mehr als zwei Mgt. (1,5 g) Chloracetyl in ein Rohr eingeschlossen. Die Einwirkung begann schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Salzsäureentwicklung, und zwar so rasch, daß es nicht möglich war, das Rohr zuzuschmelzen, ehe dasselbe durch Stellen in eiskaltes Wasser gut gekühlt worden war. Nach kurzem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die Gasentwicklung wieder lebhafter, die Reaction beendigte sich nun rasch von selbst, indem Alles zu einer klaren, schwach gelben Flüssigkeit sich löste. Beim Öffnen des Rohres in der Flamme entwich noch viel Salz-

säuregas. Mit dem Röhreninhalt wurde wie im vorigen Versuch verfahren. Das ungereinigte Product schmolz ebenfalls bei $+58$ bis 59° , nach der Reinigung mit Wasser oder Alkohol erhöhte sich der Schmelzpunkt aber auf genau $+99^\circ$. Auch ihren übrigen Eigenschaften nach erwies sie sich absolut identisch mit der aus Chinon erhaltenen Verbindung, die also dadurch mit Sicherheit als *Monochlordiacetylhydrochinon* erwiesen wird.

VII. Ueber die Constitution des Chinons und der im Vorhergehenden beschriebenen Verbindungen.

Die Thatsache, dafs das Chloracetyl bei gewöhnlicher Temperatur das Benzochinon unter Chlorwasserstoffentwicklung zersetzt, beweist, dafs in dem Chinon eine Hydroxylgruppe enthalten ist, und die Thatsache, dafs sich dem so entstandenen Acetylchinon noch ein Mischungsgewicht Chloracetyl einfach hinzufügt, beweist, dafs das zweite Sauerstoffatom im Chinon nicht als Hydroxyl vorhanden, sondern mit seinen beiden Affinitäten dem Kohlenstoff gegenüber wirksam ist. Danach kommt dem Benzochinon also die Constitutionsformel $C_6H_4 \cdot O \cdot OH$ zu. Da nun aber, wenn ein Mischungsgewicht Hydroxyl im Chinon enthalten ist, das andere Mischungsgewicht Sauerstoff nicht wohl nur an ein Mischungsgewicht Kohlenstoff gebunden sein kann, so wird man also das Chinon aufzufassen haben als ein Phenol, in dem zwei Mischungsgewichte Wasserstoff durch ein Mischungsgewicht Sauerstoff ersetzt sind, d. h. als eine dem Glycidalkohol $C_3H_5 \cdot O \cdot OH$ analoge Verbindung, nämlich als *Glycidphenol*.

Seine schematische Formel wäre dann :

Die für das Benzoehinon seither gebräuchlichen Formeln sind die folgenden :

1) Die von Graebe *) dafür aufgestellte, in welcher Sauerstoff mit Sauerstoff in Verbindung gedacht wird, d. h. die Gruppe :

enthalten ist, und

2) diejenige, welche vom Anthrachinon auf das Benzoehinon übertragen worden ist, nach welcher das letztere ebenfalls zwei Carbonylreste enthält, oder, wie man sagt, ein „Doppelketon“ ist.

Was die *erstere* Hypothese anlangt, nach welcher das Chinon die Gruppe :

enthalten soll, so müßte nach ihr bei der Einwirkung von Chloracetyl zunächst die Verbindung :

mit dem Rest :

gebildet werden. Diese müßte sich **aber** dann weiter, indem Wasserstoff und Chlor ihre Plätze *wechseln*, in die Verbindung :

verwandeln, damit dann bei Einwirkung eines zweiten Mischungsgewichtes von Chloracetyl unter Austritt von Chlorwasserstoff das Monochlordiacetylhydrochinon gebildet werden könnte. Bei der Unmöglichkeit, den Charakter von solchen Verbindungen, in welchen der Sauerstoff unter sich verbunden gedacht wird,

*) Diese Annalen **118**, 62.

genauer zu definiren, weil solche Verbindungen eben mit Sicherheit nicht bekannt sind, läßt sich natürlich auch nicht angeben, ob eine solche Umlagerung von H und Cl im angeführten Fall eintreten habe. Die Graebe'sche Hypothese ist also nur im Stande, auf sehr künstliche Weise den einfachen, leicht verlaufenden Hergang der Chloracetyleinwirkung auf das Benzochinon zu erklären.

Was nun die zweite Hypothese anlangt, nach welcher der Rest :

als in dem Benzochinon vorhanden angenommen wird, so kann die Einwirkung des Chloracetyls in zweifacher Weise verlaufend gedacht werden, entweder so, daß zunächst ein Mischungsgewicht desselben auf das Chinon einwirkt und sich die Gruppe :

bildet, d. h. dieselbe Gruppe, welche nach der Formel von Graebe entstehen und sich durch *Umlagerung* verändern müßte; oder, daß sogleich zwei Mischungsgewichte Chloracetyl einwirken und beide *ohne* Chlorwasserstoffbildung in die Verbindung eintreten, unter Bildung der Gruppe :

Da das letztere aber thatsächlich nicht stattfindet, so kann nur im Sinne der ersteren Art und Weise die Reaction verlaufend gedacht werden, also auch nur unter der willkürlichen Annahme eines *Platzwechsels* von H und Cl.

Wenn man unbefangen und vorurtheilsfrei die so leicht und einfach verlaufende Einwirkung des Chloracetyls auf das Benzochinon zu interpretiren versucht, so wird man diese Einwir-

kung in analoger Weise zu erklären haben, wie man sonst die Einwirkung des Chloracetyls, wenn sie unter Chlorwasserstoffentwicklung vor sich geht, erklärt, nämlich unter Annahme einer Hydroxylgruppe in der Verbindung, also in dem Sinne, wie es Eingangs dieses Abschnittes geschehen ist.

Mit der Annahme, daß das Benzochinon *Glycidphenol* sei, steht keine einzige Thatsache seines Verhaltens im Widerspruch. Auch die bei Einwirkung von Phosphorchlorür auf Chinon zunächst verlaufende Reaction, wobei complicirtere Zersetzungsproducte nicht gebildet werden, läßt sich mit Hülfe dieser Ansicht leicht deuten. Es wirkt nämlich das Phosphorchlorür vorerst nur auf das Hydroxyl ein, indem sich daraus der Rest OPCl_2 neben Chlorwasserstoff bildet. Dieser letztere fügt sich dann dem Producte aber sogleich zu, indem der erst entstandene Chinonabkömmling $\text{C}_6\text{H}_3\text{O} \cdot \text{OPCl}_2$ sich in den Monochlorhydrochinonabkömmling :

verwandelt.

Ein zweites Mischungsgewicht Phosphorchlorür wirkt dann auf das Hydroxyl der letzten Verbindung ein und bildet nun unter Chlorwasserstoffentwicklung die Verbindung :

Das von mir analysirte Product hat die Zusammensetzung dieser beiden so entstehenden Verbindungen zu gleichen Mischungsgewichten :

Beide Producte geben bei der Zersetzung mit Wasser Monochlorhydrochinon, phosphorige Säure und Salzsäure.

Will man die Thatsache, daß sich gleiche Mischungsgewichte der einen und der anderen Verbindung zu dem gebildeten Product vereinigt haben, nicht dem Zufall anheimstellen,

was man doch nicht kann, da jedesmal bei der Einwirkung dieselbe Substanz erzeugt wird, so bleibt meiner Meinung nach nichts Anderes übrig, als die Vereinigung beider sich im Sinne der Vereinigung von Doppelsalzen zu denken.

Bei fortgesetzter Einwirkung von überschüssigem Phosphorchlorür *in der Wärme* aber tritt dann langsam eine tiefer eingreifende Umsetzung unter fortgesetzter Salzsäureentwicklung und unter Abscheidung der oben erwähnten halbfesten *phosphorfreien*, aber *chlorhaltigen* Verbindung ein. Dann tritt in den Zersetzungsproducten durch Wasser eine grössere wesentliche Menge von Dichlorhydrochinon neben Monochlorhydrochinon auf. Es ist begreiflich, daß, da die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Chinon unter beträchtlicher *Erwärmung* lebhaft vor sich geht, auch hierbei gleich die Reaction theilweise bis zur Bildung desjenigen Productes verläuft, welches bei der Zersetzung mit Wasser Dichlorhydrochinon liefert. Die in der wässerigen Flüssigkeit neben phosphoriger Säure auftretende geringe Menge von Phosphorsäure scheint ebenfalls damit in Zusammenhang zu stehen.

VIII. *Einwirkung von Chloracetyl auf Hydrochinon.*

Das Chloracetyl wirkt langsamer auf das Hydrochinon als auf das Chinon ein. Erst nach $1\frac{1}{2}$ stündigem Stehen des Gemisches von einem Mgt. Hydrochinon und zwei Mgt. Chloracetyl konnte der Beginn der Einwirkung an dem Grünlichwerden des farblosen Hydrochinons und an dem Auftreten kleiner Gasblaschen erkannt werden. Nach Verlauf von einer Stunde hatte sich das Hydrochinon zu einer gelblichen Flüssigkeit gelöst. Beim Oeffnen des Rohres entwich viel Salzsäure; dabei erstarrte die Flüssigkeit zu weissen Krystallen. Um den Ueberschuß des Chloracetyls wegzunehmen, wurde die Krystallmasse mit kaltem Wasser behandelt und nach dem Abpressen durch Umkrystallisiren aus

siedendem Alkohol gereinigt. So wurden erhalten farblose säulenförmige Krystalle von beträchtlicher Länge, deren Schmelzpunkt bei 121° lag. Bei der Prüfung auf Chlor erwiesen sie sich als chlorfrei.

0,2287 g dieser Substanz ergaben 0,5006 CO_2 und 0,1078 H_2O .

Demnach ist die Verbindung *Diacetylhydrochinon*, wie folgende Vergleichung zeigt :

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$	Gefunden
C	61,85	61,65
H	5,15	5,40.

Es stimmt in seinen Eigenschaften vollkommen mit dem aus Chinon dargestellten überein.

Der Hergang läßt sich folgendermaßen erklären : Durch Einwirkung von Anhydrid auf das Hydroxyl entsteht zunächst *Acetylchinon* und Essigsäure, die letztere vereinigt sich aber sogleich mit dem Acetylchinon zu *Diacetylhydrochinon*.

Die Bildung eines Triacetylhydrochinons, welche nach der Gleichung :

hätte vor sich gehen können, war also nicht eingetreten.

Die zurückgebliebene wässrige Lösung mit der braunen Substanz wurde aufs Filter gegossen, die auf dem Filter verbleibende Verbindung mit heissem Wasser ausgewaschen, abgepresst, in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung filtrirt und dann durch Destillation im Wasserbad der Alkohol entfernt. Es hinterblieb ein fester brauner amorpher Körper, der bei der Analyse folgende Zahlen ergab :

0,1882 g Substanz gaben 0,4058 CO_2 und 0,0766 H_2O .

Aus denselben läßt sich die Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ableiten, wonach es also ein Körper wäre, entstanden aus vier Mischungsgewichten Chinon + drei Mischungsgewichten Wasser :

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_{11}$	Gefunden
C	59,2	58,7
H	4,5	4,5.

Hesse *) erhielt diese Substanz, als er Hydrochinon mit Essigsäureanhydrid bis 140° erhitzte. Er fand denselben Schmelzpunkt wie oben angegeben.

IX. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chinon.

Sarauw **) hat diese Einwirkung zuerst studirt und angegeben, daß hierbei *Diacetylhydrochinon* und ein brauner humusartiger Körper gebildet werde. Hesse ***) hat darauf ebenfalls die Einwirkung untersucht und Chinon mit Essigsäureanhydrid im verschlossenen Rohr bis 160 bis 170° erhitzt. Er fand, daß bei dieser Temperatur noch keine Einwirkung stattgefunden hat. Sarauw †) gab dann später an, daß man bis auf 260 bis 270° erhitzen müsse. Ich kann sowohl die Angaben Hesse's als auch die Sarauw's bestätigen. Erst bei 200° beginnt die Einwirkung beider Substanzen auf einander unter Braunfärbung. Versetzt man, nachdem die Einwirkung beendet ist, mit kaltem Wasser zur Zersetzung des überschüssigen Anhydrids und schüttelt dann mit Aether aus, so erhält man im Aether gelöst das Diacetylhydrochinon, während die braune Substanz in Aether und Wasser unlöslich hinterbleibt. Das nach dem Verdunsten des Aethers bräunlich gefärbte Diacetylhydrochinon wurde durch Behandeln mit kaltem Alkohol, worin es unlöslich ist, vom Farbstoff befreit und dann aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

*) Diese Annalen **200**, 245.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13, 680.

***) Diese Annalen **200**, 240.

†) Dasselbst **200**, 129.

X. Verhalten des Monochlordiacetylhydrochinons und Monochlorhydrochinons zu Argenti-, Blei- und Natriumacetat.

Da es mir nicht gelungen war, auf diesem Wege zu einem Körper von der Zusammensetzung :

zu gelangen, versuchte ich, um dies zu erreichen, im Monochlordiacetylhydrochinon das Chlor gegen den Acetatrest auszutauschen. Zu dem Ende wurde Monochlordiacetylhydrochinon auf verschiedene Metallacetate einwirken gelassen :

1) Zwei Mgt. Monochlordiacetylhydrochinon (1 g), in wasser- und alkoholfreiem Aether gelöst, wurden in einem trocknen Rohr mit etwas mehr als einem Mgt. Argentiacetat (1 g) zusammengebracht. In der Kälte fand keine Einwirkung statt, weshalb das Rohr zwei Stunden auf 100° im Luftbade erhitzt wurde. Da nach dieser Zeit eine Veränderung des Röhreninhalts ebenfalls nicht wahrzunehmen war, wurde es sechs Stunden lang weiter auf 110° erwärmt. Auch hierbei trat keine Veränderung ein. Erst nach weiterem 18stündigem Erhitzen auf 120° schien die Menge des Silbersalzes abgenommen zu haben, gleichzeitig hatte sich die ätherische Lösung gelb gefärbt und das Silberacetat war schwärzlich geworden. Es wurde nun noch weitere sechs Stunden auf 125° und schliesslich noch acht Stunden auf 130° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs war kein Druck vorhanden. Die ätherische Lösung wurde abfiltrirt und der Rückstand mehrmals mit wasserfreiem Aether durchgeschüttelt, bis der Aether nicht mehr gefärbt war. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb eine gelblich gefärbte Flüssigkeit zurück, die nach einigem Stehen über Schwefelsäure erstarrte. Eine durch vollständiges Abpressen weifs gewordene Probe schmolz bei 57 bis 58°; sie war *chlorhaltig* und danach sowie nach

ihren sonstigen Eigenschaften offenbar unverändertes Monochlordiacetylhydrochinon.

In dem im Aether unlöslichen Theil war noch viel Silberacetat vorhanden, neben metallischem Silber und etwas Chlorsilber.

Das so wiedergewonnene Monochlordiacetylhydrochinon wurde abermals mit einer neuen Menge Silberacetat und Aether eingeschlossen und das Rohr 34 Stunden lang auf 150 bis 175° erhitzt. Jetzt war nur noch wenig Monochlordiacetylhydrochinon übrig geblieben, der größte Theil war unter Abscheidung von metallischem Silber und Bildung von Chlorsilber in braune chlorfreie Zersetzungsproducte, d. h. Oxydationsproducte übergegangen.

2) Ein Versuch mit Bleiacetat unter Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel, bei welchem 36 Stunden auf 200 bis 210° erhitzt wurde, lieferte neben schwarzbraunen Zersetzungsproducten nur Bleichlorid.

3) Ein weiterer Versuch mit geschmolzenem Natriumacetat und Eisessig als Lösungsmittel lieferte das analoge Resultat.

Die Auswechselung des Chlors gegen Acetyl erfolgt also erst bei so hoher Temperatur, daß gleichzeitig eine Veränderung des Products eintritt.

4) Um zu sehen, ob dem wirklich so sei und das Chlor sich gegen den Acetatrest so schwer auswechseln lasse, habe ich einen Versuch mit Monochlorhydrochinon und Argentiacetat unternommen. In ätherischer Lösung wurden die Körper in verschlossenem Rohr auf 150° erhitzt. Neben viel braunen Zersetzungsproducten, metallischem Silber und Chlorsilber war nur noch wenig Monochlorhydrochinon unverändert geblieben. Eine damit vorgenommene Chlorbestimmung ergab 24,7 pC. Cl, während das Monochlorhydrochinon 24,6 pC. Cl verlangt.

XI. Verhalten des Monochlorhydrochinons zu schmelzendem Kaliumhydroxyd.

Da eine Auswechslung des Chlors gegen den Acetatrest ohne Zersetzung der gechlorten Hydrochinonabkömmlinge nicht möglich war, so habe ich versucht, die Auswechslung des Chlors gegen Hydroxyl durch schmelzendes Kalihydrat zu bewerkstelligen.

1) Trägt man Monochlorhydrochinon in schmelzendes Kalihydrat ein, so findet unter heftiger Reaction Schwärzung der Substanz statt. Nach dem Auflösen der Schmelze in Wasser, Ansäuern derselben und Schütteln mit Aether wurden im Aether gelöst und blieben nach dem Abdestilliren desselben zurück: dunkle Zersetzungsproducte neben einer kleinen Menge von Hydrochinon.

2) An Stelle des geschmolzenen Kalihydrats wurde jetzt eine Lauge, welche den Siedepunkt 160° besaß, angewandt. Beim Eintragen des Monochlorhydrochinons trat ebenfalls sehr heftige Reaction ein unter Schwärzung des letzteren. Im Uebrigen wurde wie im vorigen Versuch weiter verfahren und dasselbe Resultat erhalten.

3) Reines Kalihydrat wurde in soviel Wasser gelöst, daß die Lauge den Siedepunkt 130° besaß und in diese Monochlorhydrochinon eingetragen. Nach zwölfstündigem Erhitzen war eine dunkelbraune Lösung entstanden, welche beim Ansäuern viel Kohlensäure entwickelte und viel Chlorkalium enthielt.

Nach dem Ausschütteln mit Aether wurden erhalten neben einer geringen Menge von braunen Zersetzungsproducten eine größere Menge unveränderten Monochlorhydrochinons. Hydrochinon war dabei nicht entstanden.

Aus diesen Versuchen geht also hervor, daß auch durch Kaliumhydroxyd das Chlor des Monochlorhydrochinons gegen Hydroxyl unter Bildung eines dreisäurigen Phenols nicht aus-

gewechselt werden kann, daß vielmehr an Stelle des letzteren dabei stets braune Zersetzungsproducte auftreten.

XII. *Verhalten des Chinons beim Erhitzen für sich und mit luftfreiem Wasser.*

1) Chinon, im verschlossenen Rohr während 6 Stunden auf 150 bis 170° erhitzt, zersetzt sich unter Schwärzung. Die Substanz, mit Wasser behandelt und dann mit Aether geschüttelt, lieferte eine ätherische Lösung, welche nach dem Verdunsten des Aethers nur noch sehr wenig Chinon, dafür aber Chinhydron, Hydrochinon und braune Zersetzungsproducte hinterliefs.

2) Chinon wurde mit luftfreiem Wasser in ein Rohr gebracht und dann durch Sieden des Wassers die Luft aus dem Rohre verdrängt, das letztere zugeschmolzen und auf 100° erhitzt; die Masse färbte sich erst roth, dann braunroth und endlich schwarz. Nach 6 stündigem Erhitzen war kein Chinon mehr vorhanden, dafür hatten sich aber braune Zersetzungsproducte unlöslich abgeschieden. Die Masse wurde mit Aether ausgeschüttelt, der nach dem Verdunsten aufer braunen Zersetzungsproducten Chinhydron und Hydrochinon hinterliefs.

XIII. *Einwirkung von Phosgenäther und von Sulfurylhydroxylchlorid auf Chinon und auf Hydrochinon.*

Um aufer der für die Constitution des Chinons entscheidenden Reaction mit Chloracetyl neue Beweise für die Richtigkeit der oben mitgetheilten Constitution beizubringen, wurden die folgenden Versuche angestellt.

1) *Phosgenäther und Chinon.* — Das Chinon löst sich beim Erwärmen unverändert in Phosgenäther auf, bleibt auch bei längerem Kochen damit unverändert, ja selbst im verschlossenen Rohr beim Erhitzen damit bis 130°. Als die Temperatur auf 150° gesteigert worden war, trat Einwirkung ein, denn nach

der Abkühlung schied sich nicht mehr gelbes, sondern gelbbraunes Chinon aus, d. h. Chinon vermischt mit einem bräunlichen Zersetzungsproduct. Als die Erhitzung von Chinon und Phosgenäther im verschlossenen Rohr, aus welchem die Luft durch den Dampf dieses Aethers ausgetrieben worden war, 2 bis 3 Stunden auf 160° angedauert hatte, war alles Chinon verändert und an seiner Stelle eine grünschwarze, unkrystallinische Masse vorhanden, ähnlich der, welche bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das Chinon gebildet wird. Beim Oeffnen des Rohrs in der Flamme zeigte sich starker Druck, es entwich ein Gasgemenge, bestehend aus einem mit rufsender Flamme breunbaren Gase, Kohlensäure und Salzsäure. Wird die Luft im Rohr vor dem Zerschmelzen nicht ausgetrieben, so tritt beim Oeffnen des Rohrs in der Flamme Explosion des Gasgemenges und Zertrümmerung des Rohres ein.

Der grünschwarze Rückstand wurde mit absolutem Alkohol gekocht, worin er sich vollkommen löste. Nach dem Verdunsten des Alkohols wiedererhalten, zeigte er sich auch löslich in Natriumcarbonatlösung und gab beim Erhitzen kein krystallinisches Sublimat, verhielt sich also wie die durch Phosphoroxychlorid gebildete Verbindung.

2) *Phosgenäther und Hydrochinon*. — 1 Mgt. Hydrochinon wurde mit 2 Mgt. Phosgenäther in ein Rohr, nachdem die Luft durch den Dampf des letzteren ausgetrieben war, eingeschlossen und dann 2 Stunden auf 150° erhitzt. Das Hydrochinon war zu einer dunkelbraunen Masse geworden, beim Oeffnen des Rohres in der Flamme zeigte sich starker Druck im Rohr, es entwich ein Gemenge von Kohlensäure, Salzsäure und einem mit rufsender Flamme brennenden Gas. Auch hier tritt, wenn die Luft des Rohres nicht vor dem Zerschmelzen ausgetrieben wird, beim Oeffnen des Rohres in der

Flamme Zertrümmerung desselben durch Explosion des Gasgemenges ein.

Der braune Rückstand wurde mit absolutem Alkohol gekocht, wobei er sich löste. Nach dem Verdunsten des Alkohols blieb derselbe dunkelbraun gefärbt zurück.

Der Phosgenäther wirkt also sowohl auf Chinon als auf Hydrochinon erst bei so hoher Temperatur ein, daß dabei weitere Zersetzungsproducte entstehen.

3) *Sulfurylhydroxylchlorid und Chinon.* — Zu in einem Rohre befindlichem Sulfurylhydroxylchlorid (1 Mgt.) wurde gepulvertes Chinon (1 Mgt.) allmählich eingetragen, während mit eiskaltem Wasser gut gekühlt wurde. Unter starker Salzsäureentwicklung verwandelte sich das Chinon in eine schwarze Substanz. Als alles Chinon eingetragen war, wurde Wasser hinzugefügt, wobei eine geringe Menge schwarzer kohligter Materie ungelöst blieb, während eine grünschwärze Lösung entstand.

Nach dem Filtriren wurde die letztere mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und die zurückbleibende dunkelbraune Masse zu sublimiren versucht.

Dabei konnte ein Sublimat nicht erhalten werden. Im Uebrigen verhielt sie sich so, wie das bei der Einwirkung von Phosphoroxchlorid oder Phosgenäther auf Chinon entstandene Product.

Als die wässerige, mit Aether ausgeschüttelte Flüssigkeit, welche eine Sulfoverbindung enthalten konnte, mit Baryumcarbonat im Ueberschuß behandelt und das Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht worden war, erwies sich der Rückstand frei von Schwefel, und nur aus Chlorbaryum und etwas amorpher brauner Materie derselben Art, wie die in Aether gelöste, bestehend. Eine *Sulfosäure* war also bei der Einwirkung nicht gebildet worden.

4) *Sulfurylhydroxylchlorid und Hydrochinon.* — 1 Mgt. gepulvertes Hydrochinon wurde zu 2 Mgt. mit Eiswasser gekühltem, in einem Rohre befindlichem Sulfurylhydroxylchlorid portionenweise gefügt. Dabei fand eine mäfsigere Einwirkung statt, wie beim Chinon, unter Entwicklung von Chlorwasserstoff. Das Hydrochinon färbte sich dabei grünlich. Als alles eingetragen war und die Salzsäureentwicklung nur noch sehr unbedeutend war, wurde, um die Reaction zu beendigen, das Rohr zugeschmolzen und auf 100° erhitzt. Dabei färbte sich das Hydrochinon dunkler, bis es zuletzt grünschwartz geworden war. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser versetzt, es löste sich alles zu einer opalisirenden Flüssigkeit, die mit Aether ausgezogen wurde. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb wenig einer krystallinischen, grünlich gefärbten Substanz, die durch Sublimation gereinigt, sich der Hauptsache nach als unverändert gebliebenes Hydrochinon erwies.

Der grösste Theil des Einwirkungsproductes blieb in dem sauren Wasser gelöst. Das letztere wurde mit überschüssigem Baryumcarbonat neutralisirt, filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft. In der Lösung befand sich das Baryumsalz einer *schwefelhaltigen Säure*, welches sich beim Eindampfen in Form einer amorphen gelbbraunen Masse abschied. Dieselbe wurde abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, wobei ein Theil in Lösung ging, und das Zurückbleibende nach dem Trocknen auf seinen Schwefel- und Baryumgehalt untersucht.

Es wurden erhalten : 14,1 pC. S und 49,6 pC. Ba.

Beim weitem Eindampfen der vom ausgeschiedenen Salz abfiltrirten Lösung schied sich wieder eine neue Menge ebenso aussehenden Salzes ab; dasselbe ergab bei der Analyse einen geringern Baryumgehalt, nämlich nur 33,1 pC. Ba.

Als die letztere nun noch übrig gebliebene Mutterlauge im Wasserbad zur Trockne gebracht worden und danach zur Entfernung des Chlorbaryums mit Wasser ausgewaschen worden war, blieb ein Rückstand, der noch weniger Baryum enthielt, nämlich nur 17,3 pC.

Es scheint demnach, als ob bei dieser Einwirkung verschiedene Sulfosäuren entstanden.

Vorstehende Arbeit wurde in dem chemischen Universitätslaboratorium zu Jena auf Anregung und unter Leitung des Herrn Geheimhofs-Professor Dr. Geuther zu Anfang des Sommer-Semesters 1881 begonnen und mit Schlufs des Winter-Semesters 1881/1882 zu Ende geführt.

IV. Ueber das Saponin;

von Dr. Ed. Stütz.

Das Saponin, jener eigenthümliche, den verschiedensten Pflanzen zugehörige, zuerst von Schrader*) 1809 aus der *Rad. Saponariae rubrae* isolirte Stoff, ist im Laufe der Zeit wiederholt von Chemikern sowohl als auch von Physiologen untersucht worden. Die Schwierigkeit indeß einerseits, mit der dieser Stoff von Verunreinigungen frei darzustellen ist, und andererseits der Mangel an Methoden, die geeignet waren, das Dunkel, welches noch manche Pflanzenstoffe umgiebt, aufzuhellen, hat auch bis jetzt die Erkennung der wahren chemischen Natur des Saponins verhindert, ja die vorliegenden Analysen in ihrer Gesamtheit ließen bis jetzt sogar noch die gerechtesten Zweifel an seiner Formel zu.

*) Gehl, *allgem. Journal der Chemie* 9, 548.