im Kühlrohr Kristalle aus. Die Substanz wurde daher durch Umkristallisieren gereinigt. Außer in Petroläther löst sie sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. In rein weißen, flachen, spießigen Kristallen erhielten wir sie aus absolutem Äther unter Zusatz von leicht siedendem Petroläther. Die Kristalle schmelzen bei 80°.

Die Elementaranalyse lieferte Resultate, aus denen sich eine Verbindung von der Formel $C_6H_{11}O_3$ berechnet.

0,1992 g Substanz gaben 0,3985 g CO_2 und 0,1596 g H_2O .

	Berechnet für $C_6H_{11}O_3$:	Gefunden:
C	54,54	54,56 %
H	9,15	8,96 „

Diese Zusammensetzung entspricht der Diäthyloxyessigsäure. Sowohl der Schmelzpunkt, als auch die Löslichkeitsverhältnisse stimmen mit den hierfür vorhandenen Angaben überein. Durch den Bromwasserstoff wird also lediglich Hydrolyse des Diäthyloxyessigsäureesters bewirkt.

Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.

Über die Konstitution der Thiophenochinone. Erwiderung an Herrn Arthur Michael;

von

Theodor Posner.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit: „Das Chinon vom Standpunkte des Entropiegesetzes und der Partialvalenzhypothese“¹⁾ bemüht sich Arthur Michael²⁾ nachzuweisen, daß der Versuch Thieles, sowie mein eigener, sich eng an Thiele anschließender Versuch³⁾, das eigenartige chemische Verhalten

¹⁾ Dies. Journ. [2] 79, 418.

²⁾ Der Übersichtlichkeit wegen sollen im folgenden alle Hinweise und Zitate aus der Michaelschen Arbeit kursiv gedruckt werden. Die Seitenzahlen und Zitate im gewöhnlichen Druck beziehen sich auf meine Arbeit.

³⁾ Ann. Chem. 336, 85.

des Chinons vom Standpunkte der Partialvalenzhypothese aus zu erklären, zu Schlüssen führen, die *„teils mit dem Experiment im Widerspruch stehen, teils einander widerstreiten und teils völlig unhaltbar sind“* und kommt zu dem Schluß, *„daß diese unreifen Spekulationen ebensowenig in der aromatischen wie in der aliphatischen Reihe zur Erklärung der Tatsachen dienen können.“* Da meiner Meinung nach Thieles Partialvalenzhypothese zu den fruchtbarsten Hypothesen der modernen organischen Chemie gehört und, wie wenige andere Theorien, Klarheit in weite, bis dahin unverständliche Gebiete experimenteller Tatsachen gebracht hat (was ich von den Spekulationen Michaels nicht glaube), war es mir eine besondere Freude, von Michael in so guter Gesellschaft abgetan zu werden. Ich will auf die Einwendungen Michaels gegen die Thielesche Theorie und deren Anwendung auf die Reaktionen des Chinons hier nicht näher eingehen, weil ich hoffe, zu dieser Frage später weiteres experimentelles Material liefern zu können, und weil ich die Unhaltbarkeit verschiedener Michaelscher Annahmen schon in meiner Arbeit (S. 104, 108, 113) bewiesen zu haben glaube. Ich will vielmehr hier nur kurz zu zeigen versuchen, daß Michael das experimentelle Material meiner oben zitierten Arbeit vollkommen unrichtig gedeutet hat.

Der Einfachheit wegen werde ich an der Hand der Michaelschen Arbeit Schritt für Schritt den dort gemachten Einwendungen folgen und dieselben zu widerlegen versuchen.

Ich habe in meiner Arbeit nachgewiesen, daß das „Thiophenochinon“ (das von Tröger und Eggert¹⁾ zuerst dargestellte Additionsprodukt von 2 Mol. Thiophenol an 1 Mol. Chinon) bei der Oxydation in der Kälte, in einem hydroxylfreien, nicht dissoziierenden Lösungsmittel und ohne ein fremdes Oxydationsmittel, vielmehr durch die oxydierende Wirkung überschüssigen Chinons ein Dithiophenylchinon liefert, wovon weiter unten noch ausführlicher die Rede sein wird. Auf Grund dieser außergewöhnlich einfach verlaufenden Oxydation, die nach allen Erfahrungen Umlagerungen ausschließt, ist mit Sicherheit zu schließen, daß schon in dem Thiophenochinon die beiden Thiophenylreste am

¹⁾ Dies. Journ. [2] 53, 482.

Benzolkern stehen, und zwar an anderen Kohlenstoffatomen als die Hydroxylgruppen. Dies führte mich zu der Aufstellung der Doppelformel (S. 89):

für das Thiophenochinon.

Ich habe dann weiter ausgeführt, daß es zunächst gleichgültig ist, ob man annimmt, daß sich die beiden Thiophenolmoleküle an die Kohlenstoffdoppelbindungen des Chinons oder an die beiden im Chinon anzunehmenden „konjugierten Systeme“ addieren, weil in beiden Fällen schließlich die gleiche Doppelformel resultiert. Auf die Gründe, die mich dazu geführt haben, die zweite der beiden angeführten Möglichkeiten als die wahrscheinlichere anzunehmen, komme ich später noch zurück, ebenso auf die Annahme, daß die beiden Thiophenylreste in p-Stellung zueinander stehen.

Die von mir angenommene Thiophenochinonformel gründet sich, wie schon erwähnt, darauf, daß das Thiophenochinon in außerordentlich leichter Reaktion, die Umlagerungen ausschließt, zu Dithiophenylchinon oxydierbar ist. Der Haupteinwand, den Michael (S. 432) hiergegen macht, ist der folgende. „Zieht man in Betracht, daß Thiophenochinon in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln sofort in seine Komponenten zerfällt, und daß Posner zu diesen Versuchen zunächst Wasser zufügte und dann eine wäßrige Permanganatlösung verwandte, so ist es wahrscheinlich, daß er nicht Thiophenochinon, sondern ein Gemisch von Thiophenol und Chinon oxydierte. Die Oxydation von Thiophenochinon zu Dithiophenylchinon, worauf die „ganz einwandsfreie“ Beweisführung der Konstitution der ersteren gestützt wird, hat also Posner in diesen Versuchen eigentlich nicht ausgeführt, und diese Versuche beweisen nur, daß Dithiophenylchinon durch Oxydation eines Gemisches von Thiophenol und Chinon gebildet wird. Es fehlt also die experimentelle Grundlage für die von Posner befürwortete Struktur des Thiophenochinons.“ Dieser Einwand zeigt zunächst nur, daß Michael meine Arbeit nicht mit der nötigen Sorgfalt gelesen hat. Ich habe

zwar (S. 124) als zweckmäßigste und rascheste Darstellungsmethode des 3,6-Dithiophenylchinons die Oxydation mit wäßriger Permanganatlösung empfohlen, auf derselben Seite aber angegeben, daß die Oxydation auch in Chloroform, Äther, Ligroin und Benzol ohne weitere Zusätze von selbst vor sich geht. Später (S. 128, Anmerkung 39) habe ich dann nochmals ausdrücklich betont, daß, wenn man Chinon und Thiophenol in Ligroinlösung mischt und das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln stehen läßt, durch die Oxydationswirkung des überschüssigen Chinons als einziges faßbares Oxydationsprodukt das 3,6-Dithiophenylchinon entsteht. Hier ist weder ein hydroxylhaltiges Lösungsmittel verwandt, noch ist Wasser zugegen, von einem hydrolytischen Zerfall des Thiophenochinons kann also gar nicht die Rede sein. Der Haupteinwand Michaels ist also grundlos und ist nur aus dessen flüchtige Kenntnisnahme meiner Arbeit zurückzuführen.

Ein weiterer Einwand Michaels gründet sich auf den quantitativen Verlauf der Bildung des Dithiophenylchinons. Michael schreibt hierüber (S. 432): *„Nach den Angaben Posners entstehen aus 2,5 g Chinon im Laufe von 24 Stunden 1,96 g Thiophenochinon und mit dieser Quantität könnten bei glatter Oxydation nur 1,91 g Dithiophenylchinon gebildet werden. Es kann daher das bei der Oxydation gewonnene Dithiophenylchinon (3,1 g) nicht allein aus dem vorher gebildeten Thiophenochinon herkommen, sondern es muß wenigstens zum Teil durch die Oxydation eines Gemisches von Thiophenol und Chinon entstehen.“* Dies quantitative Verhalten sagt zunächst über die Konstitution des entstehenden Niederschlages gar nichts aus. Die Bruttozusammensetzung des Thiophenochinons ist, was als sicher festgestellt gelten kann und was auch Michael nicht in Zweifel zieht, 1 Mol Chinon + 2 Mol Thiophenol. Welche Konstitution man nun auch dem Niederschlag zuteilen mag, die Tatsache, daß dieser Niederschlag aus den äquivalenten Mengen seiner Komponenten nicht quantitativ ausfällt, macht es wahrscheinlich, daß bei seiner Bildung unter diesen Bedingungen noch Produkte anderer Zusammensetzung entstehen können. Diese Nebenprodukte oder Zwischenprodukte sind nicht bekannt, aber der ganze quantitative Verlauf läßt sich vollkommen verstehen,

wenn man die durchaus wahrscheinliche Annahme macht, daß das Thiophenochinon mit noch weiteren Thiophenolmolekülen leicht zersetzliche Additionsprodukte gibt, die in der Ligroin-mutterlauge löslich sind. Wenn man äquivalente Lösungen von Chinon und Thiophenol in Ligroin mischt, kommt es zu einem Gleichgewicht zwischen der ausfallenden Thiophenochinonmenge und der in Lösung bleibenden Menge komplexerer Additionsverbindungen. Setzt man aber das Chinon in großem Überschuß zu, so wird die Bildung dieser löslichen, thiophenolreicheren Produkte zurückgedrängt und es fällt nun quantitativ diejenige Thiophenochinonmenge aus, die der Gesamtmenge Thiophenol entspricht (vgl. S. 122 meiner Arbeit). Das ganze Verhalten erinnert an ein Beispiel aus der anorganischen Chemie, das ich zur Erläuterung anführen möchte, obwohl naturgemäß die wirkliche Analogie mit der vorliegenden Reaktion nur eine ziemlich rohe ist: Das wasserlösliche Wismutchlorid gibt mit Wasser unlösliches Wismutoxychlorid. Trotzdem kann man Wismutchlorid in salzsäurehaltigem Wasser klar auflösen, ohne daß Oxychlorid ausfällt, obwohl die zur Oxychloridbildung nötige Menge Wasser zugegen ist. Verdünnt man die Lösung weiter mit Wasser, so fällt Oxychlorid aus und bei Zusatz eines sehr großen Wasserüberschusses wird die Fällung quantitativ, obwohl auch jetzt noch die gleiche Salzsäuremenge zugegen ist wie anfangs, und obwohl diese Salzsäuremenge viel größer ist als, stöchiometrisch betrachtet, nötig wäre, um das ganz ausgefallene Oxychlorid wieder als Chlorid in Lösung zu bringen. Wenn nun Michael schließt, die aus 2,5 g Chinon und der äquivalenten Thiophenolmenge durch Oxydation erhaltenen 3,1 g Dithiophenylchinon könnten nicht vom Thiophenochinon herkommen, weil von letzterem nur 1,96 g ausgefallen waren, so hat das ungefähr dieselbe Berechtigung, als wenn er beim Wismutchlorid aus der bei ungenügendem Wasserzusatz ausfallenden Oxychloridmenge auf die in der Lösung vorhanden gewesene Wismutmenge schließen wollte. Erstens wird bei Einwirkung des Oxydationsmittels auf das komplizierte Ligroin-Thiophenol-Chinongemisch das ausgefallene Thiophenochinon umgewandelt; das vorherige Gleichgewicht wird also gestört und es kann neues Thiophenochinon ausfallen und seinerseits wieder oxydiert werden.

Zweitens kann man bei Annahme von in Lösung befindlichen thiophenolreicheren Additionsverbindungen (s. oben) sehr wohl voraussetzen, daß diese bei Zusatz der wäßrigen Permanganatlösung zunächst stufenweise zerstört werden und hierbei neues Thiophenochinon zur Oxydation hergeben. Man kann also aus dem quantitativen Verlauf der Oxydation durchaus nicht den Schluß ziehen, das resultierende Dithiophenochinon müsse wenigstens zum Teil durch Oxydation eines Gemisches von Thiophenol und Chinon entstehen. Wenn man aber selbst die Möglichkeit der Michaelschen Behauptung für die Oxydation mit wäßrigem Permanganat zugeben will, so ist diese Annahme für die Autoxydation in indifferenten Lösungsmitteln bei Abwesenheit von Hydroxyl, im Dunkeln und unter Luftabschluß, also durch ausschließliche Oxydationswirkung eines Teils des Chinons vollkommen unhaltbar, und doch wird auch unter diesen Bedingungen das ausgefallene Thiophenochinon zu Dithiophenylchinon oxydiert. Dies Experiment erwähnt aber Michael, wie schon gesagt, gar nicht. Auch in denjenigen Fällen, in denen die Möglichkeit vorliegt, daß ein Gemisch von Chinon und Thiophenol der Oxydation anheimfällt, wie z. B. bei der Zersetzung des Thiophenochinons in Alkohol (S. 130 meiner Arbeit) ist es doch höchst unwahrscheinlich, daß ein solches Gemisch durch gelöstes Chinon unter Verkettung der Thiophenylreste mit dem Benzolkern oxydiert wird. Übrigens habe ich schon in meiner Arbeit (S. 105) ausgeführt, weshalb diese Michaelsche Erklärung der Chinonreaktionen¹⁾ unhaltbar ist. Wenn man annehmen wollte, daß in den zur Oxydation kommenden Ligroinlösungen ein Gemisch von Chinon und freiem Thiophenol durch überschüssiges Chinon oxydiert wird, so müßte, bei der enormen Tendenz des Thiophenols, schon mit den mildesten Oxydationsmitteln Phenyldisulfid zu liefern, auch in dem Chinon-Thiophenol-Ligroingemisch als einziges Produkt, oder doch wenigstens als Nebenprodukt Phenyldisulfid erwartet werden. Diese Annahme Michaels wird also schon unhaltbar durch den in meiner Arbeit (S. 123) geführten Beweis, daß gerade durch einen großen Überschuß des oxydierenden Chinons die vorhandene

¹⁾ Dies Journ. [2] 68, 508.

Thiophenolmenge quantitativ in Thiophenochinon übergeführt werden kann, ohne daß Phenyldisulfid auch nur spurenweise nachzuweisen wäre. Bei anderen analogen Chinonreaktionen würde aber, wie ich (S. 104 meiner Arbeit) ausgeführt habe, die Michaelische Anschauung zu noch unwahrscheinlicheren Annahmen führen, die „teils mit dem Experiment im Widerspruch stehen, teils einander widerstreiten und teils völlig unhaltbar sind.“ Erwähnen möchte ich übrigens hierzu noch, daß die oben von mir gemachte Annahme komplexerer, thiophenolreicherer Additionsverbindungen in dem Chinon-Thiophenol-Ligroin-gemisch durchaus nicht rein hypothetisch ist, sondern in meiner Arbeit (S. 145—147) eine experimentelle Bestätigung gefunden hat.

Wenn also Michael (S. 433) behauptet, *es fehle die experimentelle Grundlage für die von mir befürwortete Struktur des Thiophenochinons*, so weise ich diesen Vorwurf mit aller Entschiedenheit zurück. Viel eher könnte man diesen Vorwurf gegen die Theorien Michaels erheben. Die Bildung eines Dithiophenylchinons in der Kälte und im Dunkeln, in einem indifferenten Lösungsmittel und unter Ausschluß fremder Oxydationsmittel ist nur verständlich, wenn man annimmt, daß das Thiophenochinon das zugehörige Derivat eines tetrahydrierten Chinons oder eines dihydrierten Hydrochinons ist.

Weiter behauptet Michael (S. 433), daß auch *die Eigenschaften des Thiophenochinons mit der von mir befürworteten Struktur im Widerspruch stehen*. Wenn Michael dazu sagt, daß *die Additionsprodukte von Mercaptanen an die Äthylensysteme ungesättigter Säuren und Ketone stets stabile Körper seien, d. h. nicht leicht in ihre Komponenten zerfallen*, so ist im allgemeinen gerade das Gegenteil der Fall. Die genannten Additionsprodukte sind meist recht unbeständig und ihre normalen Oxydationsprodukte, die Sulfone, entstehen selbst bei sorgfältigster Eiskühlung meist nur in sehr geringer Menge, wie ich bei meinen vielen Arbeiten auf diesem Gebiet oft zu meinem Leidwesen erfahren habe. Die Zersetzlichkeit des Thiophenochinons steht also durchaus in Einklang mit meiner Formel.

Die Jackson-Oenslagersche Formel habe ich nicht nur

deshalb für das Thiophenochinon für ausgeschlossen gehalten (*Michael*, S. 433), weil kein Keton ohne Kondensationsmittel mit Mercaptanen reagiert, sondern auch deshalb, weil ich in einer ganzen Reihe von Experimentaluntersuchungen¹⁾ nachgewiesen habe, daß selbst die sonst stets stattfindende Reaktion der Ketone mit Mercaptanen bei Gegenwart von Kondensationsmitteln durch die Nachbarschaft zweier Doppelbindungen immer aufgehoben wird. Dies Argument erwähnt aber *Michael* gar nicht. In der Tat macht die Struktur des Chinons eine Reaktion der Ketogruppen mit Mercaptanen höchst unwahrscheinlich. Das Hauptargument für meine Formel des Thiophenochinons bleibt aber das oben geschilderte Verhalten bei der Oxydation. Wie *Michael* aus der Jackson-Oenslagerschen Hemimercaptolformel

die Bildung von Dithiophenylchinon ungezwungen erklären will, ist mir unklar. *Michael* selbst äußert sich hierzu nicht, obwohl seiner Meinung nach die Jackson-Oenslagersche Formel viel besser mit den Eigenschaften dieser Körper übereinstimmt.

Die von mir (S. 123) beobachtete Tatsache, daß Thiophenol und Chinon ohne Lösungsmittel zusammengebracht unter ziemlich starker Erwärmung Hydrochinon und Phenyl-disulfid geben und daß dieselben Produkte entstehen, wenn man Thiophenol und Chinon in Ligroinlösung erhitzt, habe ich folgerichtig als eine höchstwahrscheinlich sekundäre Reaktion erklärt. *Michael* sagt dazu (S. 434): „Die Unhaltbarkeit der Ansicht geht aber aus der Beobachtung von *Wichelhaus* hervor, daß das Chinhydrin als primäres Reaktionsprodukt entsteht.“ Wenn nun zwei Körper in der Kälte ein völlig anderes Produkt liefern als in der Hitze, so ist es doch wohl höchstwahrscheinlich, daß das in indifferenten Lösung in der Kälte entstandene Produkt das primäre, und das beim Erhitzen

¹⁾ Ber. 34, 1395; 35, 799; 37, 502.

oder unter Selbsterhitzung entstandene Produkt das sekundäre ist. Leider hat Michael auch hier wieder meine Arbeit nur sehr flüchtig gelesen. Er hat nämlich völlig übersehen, daß ich (S. 120) ausführlich nachweise, daß der in Ligroinlösung in der Kälte ausfallende Körper nicht Chinhydron sein kann, sondern eben Thiophenochinon ist, und daß damit *die Beobachtung von Wichelhaus,¹⁾ daß das Chinhydron als primäres Reaktionsprodukt entsteht, von mir als irrtümlich bewiesen ist.* Weiter sagt Michael (S. 434): *in dem erwähnten Versuche (über das Verhalten der Thiophenol-Chinon-Ligroin-Mischung in der Hitze) liege keine Stütze für meine Annahme, weil das Thiophenochinon unter den Versuchsbedingungen teilweise wieder in seine Komponenten zerfallen würde.* Da experimentell festgestellt ist (S. 122), daß in der Kälte Thiophenol durch überschüssiges Chinon quantitativ in Thiophenochinon übergeführt wird, ohne daß auch nur Spur Phenyldisulfid entsteht, erledigt sich Michaels Annahme von einer primären Oxydationswirkung des Chinons von selbst. Aus der Phenyldisulfidbildung in der Hitze könnte man doch höchstens schließen, daß das Chinon eben in der Hitze oxydierend wirken kann. Mir erscheint es einleuchtender, daß es sich hier um einen Zerfall des in der Kälte entstandenen Thiophenochinons handelt und daß das Thiophenochinon eben in der Hitze anders zerfällt, als in der Kälte. Im übrigen ist dieser Punkt für die Thiophenochinonfrage belanglos, denn die Annahme, daß bei den Bedingungen der Thiophenochinonbildung, d. h. in der Kälte eine Oxydation von Thiophenol durch Chinon stattfindet, habe ich als falsch bewiesen.

Michael kommt dann (S. 435) nochmals auf die Ansicht zurück, daß das Chinon als Oxydationsmittel *auf das Gemisch von Chinon und Thiophenol* wirke. Diese Ansicht habe ich bereits widerlegt. Nun geht Michael auf die Konstitution der von mir dargestellten Dithiophenylchinone näher ein. Ich habe in meiner Arbeit (S. 96) ausgeführt, daß für diese Körper zunächst drei Formeln

¹⁾ Ber. 5, 850.

denkbar sind, daß aber in Wirklichkeit (S. 127) nur zwei Isomere erhalten werden. Von diesen drei Formeln hielt ich A für ausgeschlossen, weil kein Additionsprodukt von Thiophenol und Chinon möglich ist, durch dessen Oxydation eine solche Verbindung entstehen könne. Lagern sich die beiden Moleküle Thiophenol an die beiden Doppelbindungen des Chinons an, so können durch Oxydation die Produkte B und C gleichzeitig entstehen. Findet aber die Addition so statt, daß jede CO-Gruppe mit einer benachbarten Doppelbindung als „konjugiertes“ System reagiert, so ist primär nur ein Körper von der Konstitution C zu erwarten. Da nun bei Ausschluß sekundärer Reaktionen, d. h. in indifferenten Lösungsmitteln nur ein Additionsprodukt entsteht, das bei der Oxydation in ihrer einfachsten Form nur ein Oxydationsprodukt liefert, so habe ich die Anlagerung an die konjugierten Systeme als die wahrscheinlichere Annahme bezeichnet und weiter, da beide eben genannten Hypothesen eher die Bildung eines Körpers C, als die eines Körpers B erwarten lassen, für das einzige primär entstehende Dithiophenylchinon die Formel C und für das nur auf einem Umwege erhältliche Isomere die Formel B angenommen. Michael sagt hierüber (S. 436): „Diese Folgerungen Posners sind sämtlich unhaltbar.“ Zunächst rügt (S. 435) er meine Annahme, daß primär nur ein Additionsprodukt und nur ein Oxydationsprodukt entstehe, „was aus der Entstehung von einem einzigen Dithiophenylchinon bei der nassen Oxydation des Thiophenochinons in Gegenwart von Ligroin hervorgehen soll.“

Michael sagt weiter (S. 436): Die Entstehung von A ist nicht aus dem angeführten Grunde ausgeschlossen, da bis jetzt kein Beweis vorliegt, daß die Dithiophenylchinone durch Oxydation von aus Thiophenol und Chinon bestehenden Additionsprodukten entstehen. Die Behandlung einer Suspension von Thiophenochinon in Ligroin oder Teträchlorkohlenstoff mit wäßrigem Permanganat ist, wie oben gezeigt wurde, nicht als eine Oxydation im „indifferenten“ Lösungsmitteln anzusehen; vielmehr kommt eine solche Oxydation zustande, wenn man ein Gemisch von Chinon und Thiophenol in Ligroin sich

selbst überläßt, wobei das Chinon als Oxydationsmittel auftritt, und in diesem Falle entstehen die beiden Isomeren.

Diese Folgerungen Michaels sind sämtlich unhaltbar und zeigen nur immer wieder, wie flüchtig er meine Arbeit gelesen hat. Nicht nur bei der nassen Oxydation, sondern auch bei der Oxydation in Ligroin unter den denkbar einfachsten Bedingungen entsteht nur ein Oxydationsprodukt. Ich habe (S. 129, Fußnote) ausdrücklich und genau folgenden Versuch beschrieben: Schüttelt man eine Chinon-Thiophenol-Ligroin-Mischung durch, teilt in zwei Teile und läßt einen Teil am Licht, den andern im Dunkeln (beide in verschlossenen Stöpselflaschen) stehen, so bildet sich im Dunkeln nur ein Oxydationsprodukt und zwar dasselbe, wie bei der nassen Oxydation, am Licht dagegen ein Gemisch der beiden isomeren Dithiophenylchinone. Was Michael oben sagt, dreht das Resultat meiner Experimente direkt um. Was ich über die Unmöglichkeit der Formel A gefolgert habe, bleibt demnach vollkommen bestehen und außerdem ergibt sich, daß die „nasse“ Oxydation genau so verläuft wie die einfachste „indifferent“ Oxydation. Man kann hieraus wiederum mit größter Wahrscheinlichkeit folgern, daß auch bei der „nassen“ Oxydation wirklich Thiophenochinon oxydiert wird, und nicht, wie Michael behauptet, ein Chinon-Thiophenol-Gemisch. Allerdings ist diese Michaelsche Behauptung, wie ich gezeigt habe, zur Sache ganz unwesentlich.

Die weiteren Ausführungen Michaels erledigen sich hier nach ganz von selbst. Anstatt also die obigen, die Partialvalenzhypothese vermeintlich bestätigenden Schlußfolgerungen zu ziehen, sollte Posner eher schließen, daß bei der Oxydation in Gegenwart von Wasser wahrscheinlich eines der Isomeren zerstört wird, und daß solche Versuchsergebnisse weder zur Feststellung der Konstitutionen der geschwefelten Chinonderivate, noch als Grundlage weitgehender theoretischer Deduktionen angewandt werden sollten. Wollte man jedoch das Posnersche Argument konsequent auf seine Versuchsergebnisse anwenden, so würde man zu Schlüssen gelangen, die den seinen gerade entgegengesetzt sind, d. h. daß das bei der nassen Oxydation gebildete Dithiophenylchinon die Struktur B besitzen sollte, und daß die Addition nicht an die „konjugierten“, sondern an die Kohlenstoffdoppelbindungen des Chinons stattfindet. Oder

sollte Michael etwa auch folgern, daß die Dunkelheit wahrscheinlich eines der Isomeren zerstört, die bei der Belichtung entstehen? Mir erscheint es wahrscheinlich, daß die Oxydation ohne fremdes Oxydationsmittel, in Ligroin, in der Kälte und im Dunkeln die einfachste Form der Oxydation darstellt, aus der man wohl Rückschlüsse auf die Konstitution der entstehenden Produkte machen kann, und daß das Hinzukommen der Belichtung das Auftreten sekundärer Reaktionen bedingen kann. Daß das zweite Isomere aus sekundären Reaktionen herrührt, wird noch wahrscheinlicher dadurch, daß es auch bei der Zersetzung des Thiophenochinons in Alkohol regelmäßig auftritt, d. h. wenn die gesamte Oxydation in einem hydroxylhaltigen, also die Dissociation befördernden Lösungsmittel verläuft. Bei der sogenannten „nassen“ Oxydation befindet sich dagegen das Thiophenochinon in einem indifferenten Stadium und ist vor der Wirkung des Wassers ziemlich geschützt.

Auf die Einwände, die Michael gegen die Übertragung meiner Thiophenochinonformel auf die Konstitution der Phenochinone und Chinhydrone macht, will ich aus den eingangs erwähnten Gründen hier nicht eingehen. Übrigens habe ich in meiner Arbeit lediglich behauptet (S. 91), daß die von mir¹⁾ vorgeschlagene Formulierung der Phenochinone und Chinhydrone alle Anforderungen ebensogut erfüllt, wie die Jackson-Oenslagersche Formel und habe noch ausdrücklich erwähnt, daß ich die Richtigkeit meiner Anschauungen nur für das Thiophenochinon bewiesen habe und daß ihre Übertragbarkeit auf die Phenochinone und Chinhydrone nur wahrscheinlich ist. Ich glaube jedenfalls in den vorstehenden Zeilen genugsam bewiesen zu haben, daß alle Einwände, die Michael gegen die experimentelle Begründung meiner Thiophenochinonformel erhebt, haltlos und unberechtigt sind.

Da Michael selbst kein experimentelles Material in

¹⁾ Die von Michael erwähnte Arbeit Valeurs (Ann. Chim. phys. [7] 21, 560) kannte ich nicht, ich hätte sonst selbstverständlich erwähnt, daß dieselbe eine willkommene Bestätigung meiner Anschauungen bietet, da dieser Forscher auf ganz anderem Wege zu dem gleichen Resultat gelangt ist, wie ich.

seiner Arbeit bringt, ist damit seine Veröffentlichung vorläufig für mich erledigt. Ich selbst habe meine Arbeit als einen Versuch zur einheitlichen Erklärung der Additionsvorgänge beim Chinon bezeichnet und stets nur als Versuch angesehen, der durch neue experimentelle Ergebnisse vielleicht als unrichtig erwiesen werden wird. Die Spekulationen Michaels scheinen mir nicht geeignet, Licht in dies Gebiet hineinzubringen, namentlich wenn er gegen die bisherigen Resultate anderer Autoren nicht stichhaltigere Einwendungen zu machen hat, als gegen meine Thiophenochinonversuche.

Übrigens hatte ich beim Durchlesen der Michaelschen Arbeit erwartet, daß ihr Verfasser, nachdem er meine Formel als *ganz unhaltbar* verworfen und die Jackson-Oenslagersche Formel als *zwar besser, aber doch keineswegs befriedigend* abgetan hat, nun eine neue, ganz vorzügliche Formel für das Thiophenochinon und die ähnlichen Verbindungen aufstellen würde. Er kommt aber zu dem Schluß, *daß die Auffassung solcher Verbindungen als aus den Komponenten bestehende lockere Additionsprodukte, deren Struktur nicht numerisch durch Änderungen der Valenzen zum Ausdruck kommen kann, die einzige ist, die mit den Eigenschaften dieser Klasse von Verbindungen übereinstimmt.* Wie Michael mit einer so nichtssagenden Formulierung z. B. die Oxydation des Thiophenochinons zu Dithiophenylchinon erklären und zum Verständnis des so eigenartigen chemischen Verhaltens des Chinon führen will, ist mir nicht klar geworden.

Greifswald, 15. Juni 1909.