

Über ein Hydrochinon und Chinon des Ditolyls

von

Dr. Karl Brunner.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. April 1889.)

R. Nietzki berichtete in der Abhandlung „Über einige Derivate des Hydrotoluchinons“, ¹ dass sich durch die Oxydation des Hydrochinondimethyläthers unter cedriretartiger Bindung ein Dioxymethylditolylochinson bilde. Aus der Hydroverbindung dieses Körpers resultirte durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure eine Verbindung, die Tetraoxyditolyl zu sein schien.

Um diese Verbindung genauer kennen zu lernen, habe ich versucht, dieselbe direct aus dem Toluhydrochinon durch Oxydation unter gleichzeitiger Anwendung eines wasserentziehenden Mittels darzustellen.

Nach mehreren Versuchen mit verschiedenen Oxydationsmitteln kam ich zur Überzeugung, dass folgendes Verfahren am besten zu dem gewünschten Resultat führe. 15 g Hydrotoluchinon werden in 48 cm³ Eisessig in der Wärme gelöst. Die Lösung wird in eine Schale gegossen, die äusserlich durch Eis und Wasser gekühlt wird. In die abgekühlte Flüssigkeit trägt man 12 g gepulverten, natürlichen Braunstein ein, verreibt mit einem Pistill und lässt unter häufigem Umrühren und guter Kühlung, so dass die Temperatur nicht über 5° steigt, eine vorher abgekühlte Mischung von 7·5 cm³ concentrirter Schwefelsäure und 15 cm³ Eisessig nach und nach zufließen. Nach einer Stunde, die zum Eintragen des Säuregemisches verwendet werden muss, wird der Versuch unterbrochen. Man gibt Wasser und Eis hiezu und filtrirt rasch. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser bleibt am Filter ein dunkel blaugrau gefärbter Niederschlag zurück; derselbe wird

¹ Ber. d. deutsch. chem. Ges. zu Berlin, XI. Jahrg., S. 1278 u. f. Ann. d. Ch. und Ph., Bd. 215, S. 161 u. f.

noch feucht mit ungefähr 200 cm^3 Weingeist gekocht. Die dunkelroth gefärbte Flüssigkeit wird heiss filtrirt, sie zeigt schon während des Filtrirens in Folge der hiedurch erfolgten Abkühlung metallglänzende Häute, die aus kleinen Krystallen bestehen. Nach vollständigem Erkalten findet sich eine erhebliche Menge von schwarzen Krystallen vor, die auf dem Filter gesammelt und mit Weingeist gewaschen werden. Nach dem Trocknen zeigen die Krystalle grünen Metallglanz. Ihre Menge betrug durchschnittlich 12 Procent des angewendeten Toluhydrochinons.

Die Krystalle geben durch Kochen mit schwefliger Säure, Schwefelwasserstoffwasser oder mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure ein farbloses Product. Zur Darstellung desselben eignet sich am besten die Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure. Zu diesem Zwecke wird die Substanz mit wenig Weingeist erwärmt, mit Wasser übergossen und nach Zugabe von Essigsäure und Zinkstaub bis zur Entfärbung auf dem Wasserbade digerirt. Aus dem Filtrat krystallisiren nach Zusatz von wenigen Tropfen schwefliger Säure bei richtiger Concentration nach mehrstündigem Stehen im verschlossenen Gefässe weingelb gefärbte, harte Krystallkörner, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist nach Zusatz von schwefliger Säure fast farblos erhalten werden. Die Krystallkörner sind weingelbe, durchsichtige, vierseitige Prismen. In kaltem Wasser sind die Krystalle schwer, im warmen leicht löslich. Die warme Lösung färbt sich an der Luft sogleich röthlich, beim Erkalten derselben erscheinen anstatt der ursprünglichen Substanz blaue Flocken eines Oxydationsproductes. In Benzol, Toluol ist die Substanz selbst in der Wärme fast unlöslich. Äther löst sie bei Zimmertemperatur nur wenig. Die warme ätherische Lösung lässt beim Verdunsten des Lösungsmittels an der Luft den Körper in Form von seideglänzenden Nadeln zurück, die oberflächlich durch den Einfluss des Sauerstoffes blaugrau gefärbt erscheinen. In Alkohol und Aceton sind die Krystalle schon in der Kälte leicht löslich.

Die Substanz schmilzt bei 202° C. (uncorr.) unter dunkler Braunfärbung.

Die lufttrockenen Krystalle verloren nach mehrtägigem Stehen über Chlorcalcium unbedeutend, nach dem Erhitzen auf 115° C., wobei sie sich schon braun färbten, nur 0·4% an Gewicht.

Die über Chlorcalcium getrocknete Substanz entspricht der Zusammensetzung nach einem Tetraoxyditolyl.

0·3212 g Substanz gaben 0·8033 g Kohlendioxyd und 0·1612 g Wasser.

0·3133 g Substanz gaben 0·7813 g Kohlendioxyd und 0·1581 g Wasser.

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{14}O_4$
C	68·20	68·01	68·29
H	5·58	5·61	5·69

Der Körper zeigt vollkommen das Verhalten eines Hydrochinons. Die wässrige Lösung wird nach Zugabe von Kalilauge an der Luft zunächst gelbgrün, dann gelbbraun, später kirschroth, endlich schwarzbraun gefärbt.

Mit schwachen Oxydationsmitteln, wie verdünnten Lösungen von Eisenchlorid, Ferridcyankalium, Kaliumbichromat und Jod wird die wässrige, farblose Lösung sogleich dunkelbraunroth gefärbt und bald scheiden sich blaue, mitunter sogleich krystallinische Flocken eines Oxydationsproductes ab, während gleichzeitig die erwähnten Oxydationsmittel, wie nachgewiesen wurde, reducirt werden.

Acetylproduct.

Die Darstellung desselben gelingt mit guter Ausbeute, wenn die Substanz mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid und zwei Theilen entwässerten Natriumacetats acht Stunden hindurch im Rohre auf 155—165° erhitzt wird. Das Product wurde nach dem Waschen mit Wasser und verdünnter Kalilauge wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Die heiss concentrirte alkoholische Lösung gesteht nach dem Erkalten zu einer weissen Masse verfilzter Nadeln, die beim Trocknen an der Luft alsbald verwittert aussieht, worauf auch der Gewichtsverlust verschiedener Proben nach dem Trocknen bei 100° C. hinweist, da derselbe nach mehrstündigem Liegen der Substanz auf Filterpapier 4 Percent, nach eintägigem Liegen 2 Percent betrug. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 135°.

Die bei 100° C. getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

0·3218 g getrocknete Substanz, 0·7507 g Kohlendioxyd, 0·1561 g Wasser.

0·2811 g getrocknete Substanz, 0·6547 g Kohlendioxyd und 0·1342 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_4(C_2H_3O)_4$
C	63·62 63·51	63·77
H	5·39 5·30	5·31

Methyläther.

Die Substanz (3 g) wird mit einer Auflösung von Natrium (1·2 g) in Methylalkohol (25 g) und mit Jodmethyl (9 g) übergossen und im Rohre acht Stunden hindurch auf 115—125° C. erhitzt. Nach dem Erkalten befand sich in der Röhre eine in farblosen Nadeln krystallisirte Substanz, die sogleich durch Filtriren von der alkoholischen Flüssigkeit getrennt wurde. Durch Waschen mit warmem Wasser und mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Weingeist konnte die Substanz leicht rein erhalten werden, da sie in kaltem Weingeist schwer, in heissem aber reichlich löslich ist. Der Körper bildet farblose Krystalle von prismatischer und tafelartiger Gestalt, die bei 129° C. (uncorr.) schmelzen und bei langsam steigender Temperatur unzersetzt sublimiren. Rasch bis zum Siedepunkt erhitzt, der ober 360° C. liegt, wird die Substanz grösstentheils verkohlt; sie bleibt im festen Zustande wie in Lösungen an der Luft unverändert. In wässriger Kalilauge ist sie unlöslich, selbst aus warmer, weingeistiger Kalilösung krystallisirt sie nach dem Erkalten unverändert heraus. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid gibt sie keine Acetverbindung. Gegen schwache Oxydationsmittel verhält sich die Substanz indifferent. Eine kräftige Oxydation, wie die Einwirkung von Chromtrioxyd in Eisessiglösung verursacht schon bei gewöhnlicher Temperatur eine tiefgehende Zersetzung.

Nach den erwähnten Eigenschaften ist vorauszusehen, dass dieser Äther keine freien Hydroxylgruppen mehr enthält, worauf auch die Analyse desselben hinweist.

0·2834 g der bei 115° getrockneten Substanz gaben 0·7402 g Kohlendioxyd und 0·1794 g Wasser.

Die lufttrockenen Krystalle verloren bei 115° nur unbedeutend an Gewicht.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}(OCH_3)_4$
C	71·23	71·52
H	7·03	7·28

Neben diesem Tetramethyläther entsteht aber noch ein unvollständig methyliertes Product, das nach dem Erkalten des Röhreninhaltes in Lösung blieb. Um dasselbe zu isoliren, habe ich die Lösung verdampft, den schwach roth gefärbten Rückstand mit Wasser gewaschen und in Äther gelöst. Der ätherischen Lösung wurde zunächst mit wenig einer verdünnten Kalilauge ungebundenes Tetraoxyditolyl, dann erst mit starker Kalilauge der unvollständig methylierte Äther entzogen. In der ätherischen Lösung verblieb eine geringe Menge des obigen Tetramethyläthers im wenig reinen Zustande. Die alkalische Flüssigkeit wurde sofort angesäuert und neuerdings mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium blieb nach der Entfernung des Äthers eine stark roth gefärbte, zähflüssige Masse.

Diese Substanz gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid erwärmt ein in dünnen Nadeln krystallisirtes, braunrothes Oxydationsproduct, das sich nach dem Lösen in heissem Weingeist beim Erkalten in langen, haarfeinen Nadeln so dicht gedrängt ausscheidet, dass die ganze, fast schwarze Masse gelatinös erscheint. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Weingeist blieb ihr Schmelzpunkt constant bei 152° C. Die Krystalle lösen sich mit rother Farbe leicht in Alkohol, Eisessig und Äther. Aus verdünnten Lösungen krystallisirt die Substanz in ziegelrothen Nadeln, aus concentrirten bildet sich, wie erwähnt, eine bedeutend dunkler gefärbte Gallerte von haarfeinen Nadeln. Der Körper zeigt ganz und gar das Verhalten des von R. Nietzki ¹ beschriebenen Dioxymethyl-Ditolylehinons.

Schneller und mit besserer Ausbeute als durch Eisenchlorid bildet sich der Körper aus obigem Rückstande der ätherischen Lösung nach dem von dem genannten Autor angegebenen Oxy-

¹ Ber. der deutsch. chem. Gesellsch., Bd. XI, S. 1280.

dationsverfahren in essigsaurer Lösung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure.¹ Auch die hiedurch gewonnene Substanz zeigte den Schmelzpunkt von 152° C. (uncorr.). Ihre Menge betrug 85 Percent des der Oxydation unterworfenen Productes.

Die Analyse bestätigte die Formel $C_{16}H_{16}O_4$.

0.293 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.7540 g Kohlendioxyd und 0.1499 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C	70.18	70.58
H	5.68	5.88

Die Identität dieser Substanz mit Nietzki's Dioxymethyl-Ditolylochinon wurde noch durch das Reductionsproduct, welches mit wässerigem Schwefelammonium gewonnen wird, sichergestellt. Dieses so dargestellte Hydrochinon fällt aus einer warm gesättigten Lösung in Benzol als weisses Pulver, das unter dem Mikroskop kleine farblose Nadeln zeigt. Die Substanz schmilzt bei 172°—173° C. (uncorr.).

Diesem Verhalten nach scheint in dem bezeichneten Rückstande, der selbst in einer Kältemischung nicht fest wurde, ein Gemenge von unvollständig methylylirten Äthern des Tetraoxyditolyls vorhanden zu sein, das bei der Oxydation zum grössten Theil in das erwähnte Dioxyditolylochinon übergeführt wird.

Wenn es auch nicht gelang, diese einzelnen Äther zu isoliren, so erlaubt doch das Ergebniss der Oxydation den Schluss, dass das Tetraoxyditolyl, welches den von R. Nietzki beschriebenen Derivaten des Hydrotoluchinons zu Grunde liegt, mit dem oben beschriebenen identisch ist.

Es stimmen dessen Eigenschaften nicht mit denen jenes Productes überein, welches der genannte Forscher aus dem Dioxymethylditolylhydrochinon durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohre auf 190° C. darstellte. Dieser Umstand bestätigt nur noch die Vermuthung, dass bei der Eliminirung der Methylgruppen durch concentrirte Salzsäure gleichzeitig die Lostrennung von einem Molekül Wasser erfolgt sein dürfte.²

¹ Ibid. p. 1279.

² Ber. der deutsch. chem. Gesellsch., Bd. XI, S. 1282.

Chinhydron des Tetraoxyditolyls.

Wie oben erwähnt wurde, gibt Tetraoxyditolyl mit schwachen Oxydationsmitteln sogleich eine dunkelbraune Lösung, aus der sich alsbald ein blauer Niederschlag abscheidet. Um denselben vollkommen rein zu erhalten, habe ich eine alkoholische Lösung des Tetraoxyditolyls mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, und mit einer zur vollständigen Fällung unzureichenden Menge Eisenchloridlösung versetzt. Auf 5 g Tetraoxyditolyl wurden 31.5 cm^3 einer 15 procentigen Eisenchloridlösung verwendet. Die Flüssigkeit wurde nach mehrstündigem Stehen vom Niederschlage getrennt. Das Filtrat enthielt neben Eisenoxydulsalz noch unzersetztes Tetraoxyditolyl, wie nach Zugabe von Eisenchlorid zu erkennen war. Der Niederschlag wurde durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist gereinigt.

Die hiedurch erhaltenen Krystalle sind blau-violette, rechteckige Blättchen, die an den schmalen Seiten Einschnitte zeigen. Ihr Schmelzpunkt lässt sich nicht genau bestimmen, er liegt zwischen $217\text{--}220^\circ\text{ C.}$ (uncorr.). Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit blauer Farbe.

Die lufttrockene Substanz verlor nach mehrtägigem Stehen über Chlorcalcium nicht an Gewicht.

0.2904 g über Chlorcalcium getrockneter Substanz gaben 0.7329 g Kohlendioxyd und 0.1247 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4 + \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$
C	68.82	68.85
H	4.77	4.91

Dieses Oxydationsproduct ist nur ein intermediäres, seine leichte Entstehung wird durch die Schwerlöslichkeit in Wasser, Weingeist und Essigsäure verursacht. Wässrige Lösungen von Tetraoxyditolyl lassen dieses Product schon beim Stehen an der Luft entstehen.

Ditolyldichinon.

Verwendet man zur Oxydation von Tetraoxyditolyl concentrirte Lösungen von Eisenchlorid oder Kaliumbichromat, so entsteht anstatt einer blauen Fällung ein lichtgelber häufig fast

farbloser Niederschlag, der aus haarfeinen Nadeln besteht. Zur Darstellung dieses Körpers kann Tetraoxyditolyl oder das Chinhydron desselben verwendet werden.

Das Chinhydron wurde mit einer alkoholischen Lösung von Eisenchlorid im Wasserbade unter Zugabe von Weingeist so lange erwärmt, bis dass eine vollständige Lösung eingetreten war. Durch Fällung mit Wasser bildete sich ein fast farbloser Brei von dünnen Krystallen. Dieselben wurden nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser aus heissem Weingeist umkrystallisirt. Man erhält nach langsamem Erkalten glänzende prismatische Krystalle oder Täfelchen von rhomboidischem Umriss. Die Farbe derselben ist hellgelb, und steigert sich mit zunehmender Dicke bis orange-gelb. Sie sind in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer, in heissem Benzol leicht löslich. Mit wässriger Kalilauge übergossen, lösen sie sich sofort nicht, nach einiger Zeit werden die Krystalle braun, während die Flüssigkeit eine kirschrothe Färbung annimmt, die endlich nach dem Verschwinden der Krystalle braun wird. Säuren fällen dann amorphe Flocken.

Die Substanz lässt ihren Schmelzpunkt nicht gut erkennen, da sie zum Theil sublimirt, während der Rückstand sich stark braun färbt. Beim schnellen Erhitzen trat bei 163° C. das Schmelzen ein.

Beim Trocknen bei 100° tritt kein Gewichtsverlust ein.

0.2865 *g* lufttrockener Substanz gaben 0.7281 *g* Kohlendioxyd und 0.0975 *g* Wasser.

0.2803 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.7399 *g* Kohlendioxyd und 0.1059 *g* Wasser.

Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{10}O_4$
C . . . 69.31	69.75	69.42
H . . . 3.78	4.07	4.13

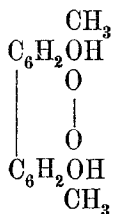
Der Körper zeigt vollkommen die Eigenschaften eines Chinons. Seine heiss concentrirte alkoholische wird auf Zugabe einer weingeistigen Lösung des Tetraoxyditolyls sofort dunkelroth und scheidet nach dem Erkalten die oblongen, violetten Blättchen des oben beschriebenen Chinhydrons ab.

Bringt man 0·4056 *g* dieses Chinons mit 0·3687 *g* Resorcin in kochendem Benzol gelöst zusammen, so erscheinen nach dem Erkalten rothbraune, nach dem Trocknen metallisch glänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 86° C. Diese Krystalle blieben nach wochenlangem Liegen an der Luft unverändert; dennoch ist diese Substanz sehr leicht zerlegbar, sie lässt sich aus Benzol nicht ohne partielle Zersetzung umkrystallisiren. Mit Wasser oder kaltem Alkohol übergossen, wird sie sogleich in die Componenten gespalten, indem Resorcin in Lösung geht, während das gelbe Chinon zurückbleibt.

Die Reaction, der zu Folge Toluhydrochinon das Chinhydron des Tetraoxyditolyls lieferte, verläuft insoferne glatt, als neben dem Product und noch unverändertem Toluhydrochinon, das aus dem wässerigen, sauren Filtrat nach Zugabe von schwefliger Säure durch Ausschütteln mit Äther wieder gewonnen wurde, nur eine geringe Menge einer phenolartigen, in farblosen Nadeln krystallisirenden Substanz nachgewiesen werden konnte. Dieselbe wurde durch Verdünnen des Oxydationsgemisches sogleich nur unvollständig gefällt, sondern schied sich erst nach mehrtägigem Stehen des sauren Filtrates mit einer nicht unbedeutenden Menge des blauen Chinhydrons als deutlich krystallinischer Niederschlag ab. Nach dem Lösen desselben in heissem Weingeist krystallisirte beim Erkalten zuerst das Chinhydron aus. Die alkoholische Mutterlauge wurde, um sie vollständig vom Chinhydron zu befreien, mit wenig Zinkstaub erwärmt. Das alkoholische Filtrat gab nach dem Verdünnen mit Wasser einen weissen Niederschlag, der durch Lösen in verdünntem heissen Weingeist in Form von farblosen Nadeln erhalten werden konnte. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren stellen sie eine lockere, farblose, gut krystallisirte Masse dar, die in Wasser ganz unlöslich, in Weingeist aber sehr leicht löslich ist. Der Körper löst sich in Kalilauge ohne Farbenänderung, ist aber in kohlensauren Alkalien unlöslich. Eisenchlorid erzeugt keine Färbung. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, färbt er sich vorübergehend kirschroth. Bei 100° getrocknet, verlor er 10·1 Percent Wasser, und gab dann bei der Analyse 74·92 Percent Kohlenstoff und 4·73 Percent Wasserstoff. Dieses Ergebniss führt zur Formel C_5H_4O , für welche sich der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zu 75 Per-

cent, respective 5 Percent ergibt. Der gefundene Wassergehalt stimmt mit der Zusammensetzung $C_{10}H_8O_2 + H_2O$ überein (1 Mol. Wasser berechnet 10·1 Percent). Bei der Destillation mit Zinkstaub bildet sich ein flüssiger, selbst in der Kältemischung flüssig bleibender Kohlenwasserstoff. Leider gestattete die geringe Menge des zur Verfügung stehenden Materials keine nähere Untersuchung.

Nach den Erfahrungen, die über die Wirkung eines Gemisches von Braunstein und starker Schwefelsäure auf Benzol nach den Versuchen von Carius¹ vorliegen, ist es auffallend, dass die Reaction in diesem Falle, wo allerdings die grosse Menge Eisessigs und die niedere Temperatur mässigend wirken, nach der Bildung des ersten Oxydationsproductes des Tetraoxyditolyly stehen bleibt. Es dürfte diess dadurch bedingt sein, dass eben dieser Körper, den ich wegen seiner dem Chinhydrone analogen Reactionen als solches bezeichnet habe, auch als cedrirtartig constituirtes Product aufgefasst werden kann. Hienach würden durch die Reaction zunächst nach der von A. W. Hofmann gegebenen Erklärung der Bildung des Cedrirts² zwei Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen oxydirt, indem ein Körper zu Stande käme, der nach Gräbe's Auffassung der Chinhydrone mit dem Chinhydrone des Hydrotoluchinons identisch sein müsste. Im weiteren Verlaufe der Reaction müsste unter Austritt zweier Wasserstoffatome aus den Benzolkernen das Ditolylderivat



entstehen. Eine endgiltige Entscheidung, ob die Reaction wirklich in dem Sinne verläuft, hoffe ich in kurzer Zeit bringen zu können.

¹ Ann. d. Ch. u. Ph., Bd. 148, 50.

² Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., Jahrg. XI, S. 335.