

Über Chinonsulfosäure;

von

G. Schultz und R. Stäble.

(Mitteilung aus dem chemisch-technischen Laboratorium der technischen Hochschule in München.)

Von den Sulfosäuren des Benzochinons waren bisher nur das Kaliumsalz der Chlordioxybenzochinonmonosulfosäure und die sogenannte Euthiochronsäure (Dioxybenzochinondisulfosäure) bekannt. Diese Verbindungen wurden von Hesse¹⁾, Gräbe²⁾ und Greiff³⁾ dargestellt und näher untersucht.

Die nicht substituierte Chinonsulfosäure: $C_6H_3O_2SO_3H$, war noch nicht erhalten worden.

Im Folgenden sollen unsere Versuche, welche zu der Herstellung dieser Säure geführt haben und die dabei gemachten Beobachtungen beschrieben werden.

Als einfachster Weg zur Gewinnung von Benzochinonsulfosäure erscheint das direkte Sulfurieren des Chinons.

Mehrfache Versuche, welche von Liebermann⁴⁾, Hesse⁵⁾ und Scheid⁶⁾ zu diesem Zwecke unternommen, und welche mit verdünnter, gewöhnlicher Schwefelsäure und Sulfurylchlorid ausgeführt wurden, ergaben jedoch negative Resultate.

Auch die von uns mit rauchender Schwefelsäure von 40 % SO_3 unter starker Abkühlung angestellten Versuche lieferten keine Chinonsulfosäure, sondern neben Kohle nur geringe Mengen eines grünlich gefärbten, in Alkohol löslichen schlammigen Produktes, welches keine Chinonsulfosäure enthielt.

Wir versuchten sodann durch Oxydation von m-Amidobenzolsulfosäure (Metanilsäure) mit Bleisuperoxyd und Schwefel-

¹⁾ Ann. Chem. 114, 318.

²⁾ Das. 146, 46, 57.

³⁾ Jahresbericht 1863, S. 392.

⁴⁾ Ber. 18, 967 (1885).

⁵⁾ Ann. Chem. 114, 300.

⁶⁾ Das. 218, 229.

säure zum Ziel zu kommen. Hierbei entstand jedoch weder Chinonsulfosäure noch Chinon.¹⁾

Aussichtsvoller schien es nun, von der Hydrochinonsulfosäure²⁾ oder einer p-Amidophenolsulfosäure auszugehen; letztere mußte ein geeignetes Ausgangsmaterial sein, weil p-Amidophenol nach Schmitt³⁾ quantitativ in Chinon übergeführt werden kann.

In der Tat haben denn auch diese Verfahren zu der Chinonsulfosäure geführt.

Chinonsulfosäure aus Hydrochinonsulfosäure.

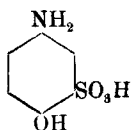
Die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Hydrochinonsulfosäure, deren Barytsalz zur Anwendung kam, ergab kein Resultat. Unter Abspaltung von Schwefelsäure trat starke Zersetzung ein, wobei Blausäure auftrat und Nitranilsäure gebildet wurde. Ebenso wenig konnte durch Bromwasser eine irgendwie erhebliche Menge von Chinonsulfosäure erhalten werden.

Jedoch entstand die letztere fast quantitativ dadurch, daß man hydrochinonsulfosaures Baryum in heißem Wasser suspendierte, mit Schwefelsäure und Bleisuperoxyd versetzte und die Lösung mit Chlorkalium behandelte. Dabei schied sich das chinonsulfosaure Kalium in gelblich-braunen glänzenden Blättchen aus.

Die weitere Beschreibung dieser Verbindung folgt unten.

Chinonsulfosäure aus p-Amidophenolsulfosäuren.

Von den beiden, der Theorie nach möglichen isomeren Monosulfosäuren des p-Amidophenols war bisher nur mit Sicherheit die 4-Amidophenol-2-sulfosäure:



¹⁾ Vergl. Limpricht, Ber. 18, 1419; Bernthsen, Ann. Chem. 177, 84.

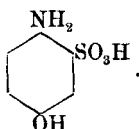
²⁾ Seyda, Ber. 16, 688; vergl. Hesse, Ann. Chem. 114, 301.

³⁾ Dics. Journ. [2] 19, 317.

bekannt¹⁾, welche nach verschiedenen Methoden, unter anderen auch durch Sulfurieren von p-Amidophenol, Reduktion von p-Nitrophenolsulfosäure und elektrolytische Reduktion von m-Nitrobenzolsulfosäure erhalten war.

Dagegen war die 4-Amidophenol-3-sulfosäure bisher noch unbekannt. Der Vollständigkeit wegen haben wir diese Säure hergestellt und ebenso wie die isomere Verbindung der Oxydation unterworfen.

4-Amidophenol-3-sulfosäure:



Diese Verbindung wurde von uns in der Weise dargestellt, daß wir Diazobenzolchlorid mit m-Phenolsulfosäure in Gegenwart von Natronlauge kombinierten und die dabei in blau-violetten Nadeln erhaltene Anilin-azo-m-phenolsulfosäure mit Zinnchlorür und Salzsäure reduzierten. Dabei schied sich die neue Amidophenolsulfosäure in weißen, glänzenden, büschelförmig gruppierten Kristallnadeln ab, während salzsaures Anilin in den Mutterlaugen blieb.

Die aus heißem Wasser umkristallisierte Substanz enthält 1 Mol. Kristallwasser.

1,069 g verloren beim Erhitzen auf ca. 120° 0,0878 g Wasser.

0,2478 g gaben 0,2710 g BaSO₄.

0,2289 g gaben 0,2611 g BaSO₄.

0,2180 g lieferten bei 717 mm und 18° 13,7 ccm Stickstoff.

Berechnet für C ₆ H ₃ $\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right. + \text{H}_2\text{O}:$			Gefunden:
H ₂ O	8,7		8,2 %
S	15,5		15,02 und 15,7 %
N	6,77		6,58 %

Eigenschaften. Die Säure kristallisiert aus Wasser oder verdünntem Alkohol in feinen, meist zu Büscheln vereinigten Nadeln. Sie ist ziemlich schwer löslich in kaltem

¹⁾ Bennewitz, dies. Journ. [2] 8, 52; Post, Ann. Chem. 205, 49; Gattermann, Ber. 27, 1938.

Wasser, indessen bedeutend leichter als ihre Isomeren, die fast unlösliche 4-Amidophenol-2-Sulfosäure und die sehr schwer lösliche 2-Amidophenol-4-Sulfosäure.¹⁾ 100 Teile Wasser lösen bei 14° fast 2 Teile; von der 2,4-Säure nur 1 Teil, von der 4,2-Säure nur $\frac{1}{10}$ Teil. In kaltem Alkohol ist die 4,3-Säure unlöslich, ebenso in Äther. Leicht löslich ist sie in Ammoniak oder Alkalien; doch färbt sich die alkalische Lösung alsbald dunkelrotbraun; Salzsäure fällt wieder die feinen Nadeln der Amidosäure.

Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte reduziert. Mit Eisenchlorid gibt die Säure in neutraler verdünnter Lösung eine bräunlich-violette Färbung; in salzsaurer Lösung tritt keine Färbung ein. Energische Oxydation ergibt in der Hauptsache Chinon. Überschuß von Brom, in der Hitze einwirkend, führt, wie bei der isomeren 4,2-Säure, zu Bromanil.

In reinem getrocknetem Zustande ist die Säure vollkommen luftbeständig; ihre Lösung färbt sich bei andauern- dem Kochen allmählich rötlichbraun; beim Umkristallisieren empfiehlt sich daher Zusatz von etwas schwefliger Säure. — Beim Erhitzen der trockenen Säure im Reagensrohr tritt an den Wänden ein rotvioletter Beschlag auf unter Abspaltung der Sulfogruppe. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen (im Paraffinbade) beginnt die Säure bei 270° sich schwärzlich zu färben, und zersetzt sich bei 285° unter starkem Aufblähen, wobei ebenfalls ein violettes Sublimat auftritt.

Mit salpetriger Säure entsteht die Diazosäure (s. u.).

Beim Behandeln der Amidosäure mit Phosphorpentachlorid und darauf folgendem Zusatz von Anilin entsteht, wie bei den Isomeren, ein Anilid, welches in seinen Löslichkeitsverhältnissen vollkommen mit den Isomeren übereinstimmt. Dasselbe konnte indessen nicht in analysenreiner Form erhalten werden, es scheint durch Nebenprodukte verunreinigt.

Kalisalze.

Durch Aussalzen einer heiß gesättigten Lösung der Amidosäure mittels Chlorkalium ließ sich das Kalisalz nicht dar-

¹⁾ Post, Ann. Chem. 205, 53.

stellen; nach dem Auswaschen erweist sich der in feinen Nadeln ausgeschiedene Körper als kalifrei. Die Amidosäure ist zu schwach, um das Chlorkalium zu zerlegen, und wird daher als freie Säure wieder abgeschieden.

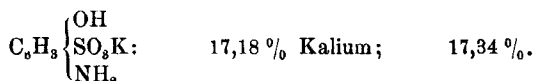
Dagegen entsteht das Kalisalz beim Eintragen eines kleinen Überschusses von Kaliumkarbonat in die heiße Suspension der Säure. Beim Erkalten scheidet sich nichts ab. Erst bei starkem Konzentrieren kristallisieren aus der braun gefärbten Mutterlauge kleine Prismen des Salzes. Die Analyse der abgepreßten und im Vakuum getrockneten Kristalle ergab Folgendes.

1,5160 g verloren bei mehrstündigem Erhitzen auf 110° nur $\frac{1}{2}$ % Wasser; demnach liegt kein Gehalt an Kristallwasser vor.

1,5 g Substanz lieferten beim Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure 0,5805 g K_2SO_4 .

Berechnet für

Gefunden:



Dieses neutrale Kalisalz ist ungemein leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Eisenchlorid färbt seine Lösung intensiv violett.

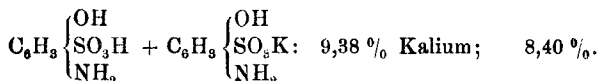
Durch Versetzen der Amidosäure mit weniger Kaliumkarbonat, als zur Neutralisation nötig ist, wird ein aus gleichen Molekülen von freier Säure und neutralem Salz bestehendes Kalisalz erhalten, welches sich beim Erkalten der heißen Lösung in kleinen rautenförmigen Kristallen, die zu quadratzentimetergroßen Rauten übereinander gelagert waren, abscheidet.

1,3590 g verloren, im Thermostaten auf 110° erhitzt, nur 0,3 % Wasser; es ist demnach kristallwasserfrei.

1,3425 g Substanz gaben 0,2510 g K_2SO_4 .

Berechnet für

Gefunden:



Dieses saure Kalisalz ist sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Eisenchlorid färbt es violett.

Barytsalz.

Die in heißem Wasser suspendierte Amidosäure wurde mit der berechneten Menge kohlensauen Baryts neutralisiert. Aus der erkalteten Lösung schied sich nichts ab. Erst beim starken Einengen scheiden sich aus der dunkel gefärbten Lösung bräunliche Kristalle (flache, kleine, beiderseitig zugespitzte Prismen) aus. Sie sind in Wasser und heißem, verdünntem Alkohol sehr leicht löslich; unlöslich in kaltem Alkohol. Eisenchlorid färbt intensiv violett, konzentrierte Salpetersäure scheidet sofort schwefelsauren Baryt ab. Kristallwasser ist nicht vorhanden.

Barytbestimmung.

1,3048 g lieferten beim Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure 0,5714 g BaSO_4 .

Berechnet für	Gefunden:
$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{SO}_3\text{Ba} \\ \text{NH}_2 \end{cases}$	$26,7 \text{ \% Baryum}; \quad 25,9 \text{ \%}$

4-Diazophenol-3-Sulfosäure.

Eine Suspension der Amidosäure in Wasser wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und bis zum Stehenbleiben der Reaktion auf Jodkaliumstärkepapier mit Natriumnitrit diazotiert. Die Säure geht hierbei, durch schwaches Erwärmen unterstützt, allmählich in Lösung; beim Erkalten scheiden sich aus der leicht rötlich gefärbten Flüssigkeit farblose, kleine, derbe Tetraëder ab. Beim Konzentrieren der Mutterlauge vermehrt sich die Abscheidung, ohne daß Zersetzung unter Stickstoffentwicklung eintritt; die Diazosulfosäure ist also in heißer wäßriger Lösung ebenso wie ihre beiden Isomeren beständig.

Unter anderen Versuchsbedingungen wurde die Säure in farblosen Prismen kristallisiert erhalten.

Beide Modifikationen erweisen sich durch die rotgelbe Färbung mit Eisenchlorid, den bei 189° liegenden Schmelzpunkt, und dadurch als identisch, daß sie im Gegensatz zur Amidosäure ammoniakalische Silberlösung nicht mehr reduzieren. Bei der Schmelzpunktbestimmung färbt sich die Sub-

stanz allmählich schwach rötlich, um schließlich bei 189° unter starkem Aufblähen zu einer voluminösen, grünglänzenden Masse zu schmelzen bzw. sich zu zersetzen. Je nachdem man langsamer oder schneller erhitzt, liegt der Zersetzungspunkt zwischen 188° und 190°. Beim Erhitzen der trockenen Substanz im Reagenrohr tritt wie bei der Amidosäure ein charakteristischer roter Beschlag auf.

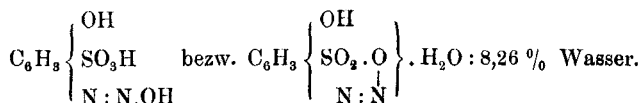
In Wasser ist die Diazosäure ziemlich schwer löslich; unlöslich ist sie in Alkohol und Äther. Die alkalische Lösung ist sehr unbeständig.

Zinnchlorür und Salzsäure (Wittsche Lösung) reduziert die Diazosäure ebenso wie ihre Isomeren schon in der Kälte unter lebhafter Stickstoffentwicklung wieder zur Amidosäure, die in kristallinischer Form abgeschieden wird. Mit alkalischem β -Naphthol, einer alkalischen Lösung von β -naphtholdisulfosaurem Natron (R-Salz) oder K-Säure entstehen Azofarbstoffe.

Wasserbestimmung.

1,5440 g Substanz verloren beim Erhitzen auf 110° 0,1280 g Wasser.

Berechnet für



Gefunden: 8,29 %.

Stickstoffbestimmung.

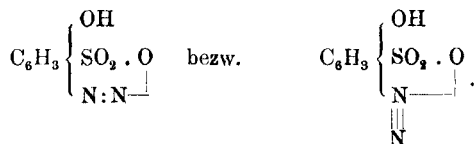
0,2368 g entwässerte Substanz gaben bei 713 mm B. und 17° T. 30,2 ccm Stickstoff.

Berechnet für

Gefunden:



Den Analysen zufolge ist diese Diazosulfosäure im entwässerten Zustande ein inneres Anhydrid von der Formel



Beim Erhitzen mit 25 Prozent. Schwefelsäure auf 180° im Druckrohr geht die Diazosulfosäure in Hydrochinon über.

Oxydationsversuche mit der 4-Amidophenol-3-sulfosäure und der 4-Amidophenol-2-sulfosäure.

1. Verhalten gegen Salpetersäure.

4-Amidophenol-3-sulfosäure geht bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure unter Bildung von Blausäure in p-Diazophenol-3-sulfosäure über. Sie verhält sich demnach so wie die isomere 4-Amidophenol-2-sulfosäure, aus welcher Bennewitz¹⁾ mit Salpetersäure, sogar bei Gegenwart von Harnstoff, die entsprechende Diazophenolsulfosäure erhielt. Bei der Wiederholung des Versuches von Bennewitz konnten wir die Angaben dieses Forschers bestätigen, jedoch dabei beobachten, daß daneben noch etwas Chinon entsteht.

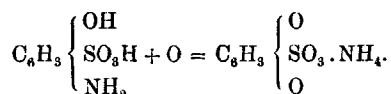
2. Verhalten gegen Brom.

4-Amidophenol-2-sulfosäure und 4-Amidophenol-3-sulfosäure blieben in wäßriger, mit Eis gekühlter Lösung durch die berechnete Menge Brom (8 g Brom auf 10 g Säure) zum größten Teil unverändert. Die von der unveränderten Säure abfiltrierten Lösungen gaben beim Versetzen mit Chlorkalium nur geringe Mengen Chinonsulfosäure.

3. Verhalten gegen Bleisuperoxyd und Schwefelsäure.

Behandelt man 4-Amidophenol-2-sulfosäure (aus p-Amidophenol) mit Bleisuperoxyd und der entsprechenden Menge verdünnter Schwefelsäure, so entsteht eine reichliche Menge von Chinonsulfosäure, welche einesteils sofort in Form des schwerlöslichen Ammoniaksalzes, andernteils aus den Mutterlaugen mit Chlorkalium als Kalisalz erhalten wird.

Das Ammoniaksalz entsteht nach der folgenden Gleichung:



Zur Darstellung dieser beiden Salze verfahren wir, wie folgt:

¹⁾ A. a. O.

40 g der Amidosäure wurden in 185 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:5) suspendiert, und 80 g reinstes, chlorfreies Bleisuperoxyd in kleinen Portionen unter Abkühlung mit Eis und fleißigem Schütteln eingetragen. Die Farbe der Lösung wird sofort violett. Nach zweistündigem Stehen in Eis schieden sich in der tiefviolett gefärbten Flüssigkeit glänzende Blättchen ab.

Um die Reaktion zu vollenden und die ausgeschiedenen Blättchen wieder in Lösung zu bringen, wurde nun schwach erwärmt, wobei die Farbe in Rotgelb umschlägt, vom schwefelsauren Blei und dem unveränderten Bleisuperoxyd abgesaugt und in Eis gestellt. Die Flüssigkeit erstarrte alsbald zu einem steifen Brei goldglänzender Blättchen, die im Habitus große Ähnlichkeit mit Bromanil zeigen, indes in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol und Äther absolut unlöslich sind.

Beim Versetzen des Filtrates von den Blättchen mit gesättigter Chlorkaliumlösung fallen sofort in reichlicher Menge etwas dunkler gefärbte Blättchen eines Kalisalzes aus. Die Ausbeute betrug aus 40 g Amidosäure 15 g der goldglänzenden Blättchen und 25 g des Kalisalzes. — Die Produkte wurden nach dem Absaugen wiederholt mit Alkohol und Äther ausgewaschen und zunächst qualitativ auf Stickstoff geprüft. Der ohne Aussalzen erhaltene Körper enthielt reichlich Stickstoff, das Kalisalz war vollkommen stickstofffrei.

Die zuerst ausgeschiedenen Blättchen erwiesen sich bei näherer Untersuchung als das Ammoniaksalz der Chinonsulfosäure, die mit Chlorkaliumlösung ausgefällten Kristalle als das Kaliumsalz derselben Säure.

Die isomere 4-Amidophenol-3-sulfosäure lieferte unter denselben Bedingungen ebenfalls Chinonsulfosäure; jedoch blieb die Ausbeute weit hinter der aus der 4-Amidophenol-2-sulfosäure zurück. Als Hauptprodukt entstand aus ihr ein in Wasser mit violetter Farbe lösliches Produkt, welches nicht weiter untersucht wurde.

Chinonsulfosaures Ammon. Das aus der 4-Amidophenol-2-Sulfosäure ohne Aussalzen erhaltene Produkt wurde nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther im Vakuum-exsikkator getrocknet und analysiert.

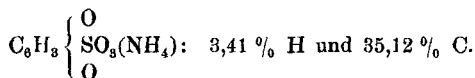
1,0260 g verloren bei mehrstündigem Erhitzen auf 110° 0,5 %; die Substanz enthält demnach kein Kristallwasser, da $\frac{1}{2}$ Mol. davon bereits einen Gewichtsverlust von 4,2 % bedingen würde.

Die Elementaranalysen wurden ausgeführt durch Verbrennung der Substanz mit chromsaurem Blei bei Vorlage reduzierter Kupferstopfen.

I. 0,2522 g gaben 0,0916 g H_2O und 0,3264 g CO_2 .

II. 0,2870 g gaben 0,1008 g H_2O und 0,3740 g CO_2 .

Berechnet für



Gefunden:

I. 4,04 % H und 35,8 % C.

3,9 % H und 35,5 % C.

Diese Zahlen sind durchgängig ein wenig zu hoch, zeigen aber doch, daß das bei der Reaktion direkt abgeschiedene Produkt fast analysenrein ist.

Vollkommen befriedigende Resultate gab die Analyse der wiederholt aus Wasser kristallisierten, nunmehr in Form feiner Prismen erhaltenen Substanz.

1,5036 g erlitten bei mehrstündigem Erhitzen auf 110° einen Gewichtsverlust von 0,4 %; demnach enthalten auch die Prismen kein Kristallwasser.

I. 0,2140 g gaben 0,0700 g H_2O und 0,2752 g CO_2 .

II. 0,3258 g gaben 0,1053 g H_2O und 0,4165 g CO_2 .

Berechnet:

Gefunden:

		I.	II.
C	35,12	35,07	3,63 %
H	3,41	34,90	3,59 „

0,2528 g der feinen Prismen gaben bei 717 mm B. und 23° 17,0 ccm Stickstoff.

Berechnet:

Gefunden:

6,83

6,88 %.

Den Analysen zufolge ist also der vorliegende Körper das neutrale Ammonsalz der Chinonsulfosäure.

Eigenschaften.

Aus der Oxydationslösung kristallisiert das Produkt in dünnen, hell goldglänzenden, unterm Mikroskop meist rechtwinklig begrenzten Tafeln. Beim Umkristallisieren aus Wasser oder verdünntem Alkohol gehen die Tafeln in etwas dunkler gefärbte Prismen über. Beide Modifikationen sind sehr leicht

löslich in Wasser und in heißem, verdünntem Alkohol; unlöslich in absolutem Alkohol und in Äther.

Die wäßrige oder verdünnt alkoholische Lösung färbt sich beim Erhitzen schnell rot. Zugabe von Natronlauge zum Ammonsalz bewirkt rötliche Färbung der anfangs gelben Lösung, wohl unter Bildung des Natronsalzes. Bei weiterem Zusatz tritt unter dunkelgrünbrauner Färbung Zersetzung ein. Beim Erhitzen der Flüssigkeit ist Ammoniak nachweisbar; ebenso beim Destillieren des trockenen Salzes mit Kalk.

Eisenchloridlösung bewirkt vorübergehend grünlich-schwarze Färbung; ammoniakalische Silberlösung wird bereits in der Kälte reduziert. — Beim Erhitzen auf dem Platinblech verbrennen Ammonsalz und Kalisalz unter Verpuffen und starkem Aufblähen, ähnlich wie Diazosäuren. — Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, färbt sich das Ammonsalz von 185° an grau; von 190°—195° verkohlt es allmählich. Die Haut wird vom Ammonsalz wie vom Kalisalz vorübergehend gebräunt; auf gechromte Wolle ziehen beide in gelbbraunen Tönen (ähnlich Chinon selbst).

Die Reaktionen des Ammonsalzes mit Aminen, sowie die mit Hydrochinon, entsprechen den im folgenden angegebenen des Kalisalzes.

Chinonsulfosaures Kalium. Die bei der Oxydation der 4-Amidophenol-2-Sulfosäure bezw. der Hydrochinonsulfosäure durch Aussalzen mittels Chlorkalium erhaltenen Produkte wurden nach dem Waschen und Trocknen analysiert. Die Analysen wurden ausgeführt durch Abrauchen der Substanz mit konzentrierter Salpetersäure und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure.

Die Analyse der Blättchen aus der 4,2-Säure ergab:

1 g der aus verdünntem Alkohol kristallisierten, im Vakuum getrockneten Substanz verlor bei mehrstündigem Erhitzen auf 110° 1,3 mg; demnach liegt kein Gehalt an Kristallwasser vor.

0,9987 g gaben 0,3890 g K_2SO_4 .

Berechnet für	Gefunden:
$C_6H_3 \begin{Bmatrix} O \\ SO_3K: \\ O \end{Bmatrix}$ 17,25 % Kalium.	17,43 %.

Die Analyse der zu gezackten Fächern gruppierten Prismen aus der Hydrochinonsulfosäure gab:

0,9550 g verloren im Thermostaten 1 mg; also enthalten auch die Prismen kein Kristallwasser.

0,9400 g gaben 0,3713 g K_2SO_4 .

	Berechnet:	Gefunden:
Kalium	17,25	17,66 %.

Die Zahlen für den Kaligehalt sind etwas zu hoch, da die dem Salz anhaftenden Spuren von Chlorkalium durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol nicht völlig zu entfernen sind.

Eigenschaften.

Aus der Oxydationslösung wurde das Kalisalz mittels Chlorkalium in bräunlichgelben Blättchen oder in ungemein charakteristisch gruppierten ziegelroten Prismen erhalten. Die Blättchen lassen sich in die Prismen überführen durch Kristallisieren aus Wasser oder verdünntem Alkohol oder durch Lösen in Wasser und erneutes Fällen mit Chlorkalium. — Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, zersetzen sich beide bei ungefähr 235°, ohne eigentlichen Schmelzpunkt.

Beide Modifikationen sind sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und in Äther. Die wäßrige Lösung färbt sich beim Erhitzen sofort rötlich gelb und wird dann schnell dunkelrotbraun. Natronlauge bewirkt grünschwarze Färbung und tiefer gehende Zersetzung. Eisenchloridlösung färbt vorübergehend grünlichschwarz, ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte reduziert. — Schweflige Säure reduziert zu hydrochinonsulfosaurem Kali, indes nicht so leicht, wie sie Chinon oder Naphtochinonsulfosäuren reduziert.

Versetzt man eine wäßrige Lösung von Hydrochinon mit einer Lösung des Kali- oder Ammonsalzes der Chinonsulfosäure, so scheiden sich alsbald feine lange, schwarzgrün glänzende Nadeln von Chinhydron ab.

Mit Aminen reagiert das Kali- wie das Ammonsalz meist schon in der Kälte unter Bildung von in Wasser unlöslichen Anilidoverbindungen. — Mit Anilin entsteht in rotgefärbter Lösung ein dunkelbrauner flockiger Niederschlag, löslich in

konzentrierter Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe; para-Toluidin gibt karmoisinrote Färbung, beim Schütteln in der Wärme einen braunen Niederschlag, der sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv dunkelblauer Farbe löst; Diphenylamin liefert nach dem Ansäuern mit Salzsäure einen schmutzig blaugrünen Niederschlag, der von konzentrierter Schwefelsäure unter hellblauer Färbung aufgenommen wird; m-Phenylendiamin erzeugt in wäßriger Lösung intensive Rotfärbung.

Chinonsulfosäure. Versuche, zur freien Säure auf einem Umweg über das Barytsalz zu gelangen, waren erfolglos; dagegen entsteht die Säure bei der Oxydation von Hydrochinonsulfosäure mit Bleisuperoxyd. Aus der rotgelb gefärbten Lösung wurden durch sehr viel Alkohol und Äther nach langem Stehen einige wenige Kristalle erhalten, leicht gelblich gefärbte, durchsichtige Prismen, welche in Wasser ungemein leicht löslich sind und mit Anilin sofort unter intensiv karmoisinroter Färbung reagieren. — Diese Kristalle stellen offenbar die freie Sulfosäure des Chinons dar.
