

(2 $\frac{1}{2}$  Stunden) dauerte. Der bläulichgraue Niederschlag wog 0,46 g, und obwohl er in Wasser völlig löslich war, zeigte eine Titration die Anwesenheit von 7% Chinon an. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels blieb 0,1 g Chlorhydrochinon als Rückstand, während 0,2 g Chinon im Destillat enthalten war. Dieser Versuch kann also als eine experimentelle Bestätigung der Tatsache angesehen werden, daß Salzsäure im äquimolekularen Verhältnis dem Chinon zugefügt, dasselbe völlig in Chlorhydrochinon verwandelt.

Wir stellten endlich einen Versuch an, um zu zeigen, daß das Chlorchinon nicht durch Abspaltung von Salzsäure aus zunächst entstehendem Chinondichloride gebildet wird. Eine Lösung von Chinon und Chinondichlorid in Tetrachlorkohlensstoff wurde längere Zeit bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen und da keine Einwirkung stattfand, wurde das Gemisch im zugeschmolzenen Rohr bei 50° erhitzt. Auch unter dieser Bedingung konnte die Bildung von Chlorchinon nicht konstatiert werden.

## Über den Mechanismus der Chinonreaktionen.

Hrn. Theodor Posner zur Erwiderung;

von

Arthur Michael.

Bei einer Besprechung der Chinonreaktionen wurde angegeben, daß „die bei der Einwirkung von  $\text{HSO}_3\text{H}$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  auf Chinon stattfindenden Reaktionen auf die starke Reduzierbarkeit des Körpers zurückführbar“ sind, und es wurden dann folgende Ansichten über den Mechanismus der mit den zwei letzten Reagentien auftretenden Reaktionen entwickelt. In betreff der Einwirkung von  $\text{HCl}$  wurde gesagt: „Es sind die beiden ersteren Vorgänge untrennbar verbunden; die Reduktion des Chinons ist jedenfalls von der exothermisch vor sich gehenden zweiten Phase der Reaktion abhängig“<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Michael, dies. Journ. [2] 68, 510 (1903).

Ich stellte mir demnach vor, daß die Trennung des Salzsäuremoleküls durch die gleichzeitige Wirkung der Affinität des Chinons für H und Cl, und daß die darauffolgende Verbindung des entstehenden Hydrochinons mit unverändertem Chinon und die Einwirkung des Halogens auf Chinon als exothermische Vorgänge die Leichtigkeit der Reduktion des Chinons begünstigen. Daß ich mir die Einwirkung der Salzsäure so vorstellte, geht aus dem im Anschluß hieran ausgesprochenen Satz klar hervor: „Auch der Zerfall des Anilins in  $C_6H_5N$  und  $H_2$  wird nicht nur durch die Affinität des Chinons für H, sondern auch durch die exothermisch vor sich gehende Addition von  $C_6H_5N$  zu Chinon veranlaßt. Der letzte Vorgang schließt sich dem freiwilligen Übergang von gewissen Nitrosoalkanen in Isonitrosoderivate, oder von gewissen Diazoverbindungen in Hydrazone an.“<sup>1)</sup>

Diese einfache Vorstellung über den Verlauf der genannten Chinonreaktionen hat Hr. Th. Posner mißverstanden und macht gegen dieselbe die folgenden Einwände: „Keinesfalls wäre es verständlich, daß Körper von so geringer Reduktionswirkung wie Salzsäure oder Anilin direkt reduzierend auf Chinon wirken sollten. Nimmt man diese Oxydationswirkung des Chinons aber wirklich an, so ist wiederum gar nicht zu verstehen, aus welchem Grunde sich die negativen Gruppen (z. B.  $NC_6H_5$  usw.) an das unveränderte Chinon gerade in 2,5- oder 3,6-Stellung addieren sollen, welche Stellung für die resultierenden Substitutionsprodukte des Chinons mit Bestimmtheit anzunehmen ist. Noch weniger verständlich würde die Annahme sein, daß die freien  $SC_6H_5$ -Gruppen Wasserstoff substituieren sollten. Im Falle der hier vorliegenden Experimentaluntersuchung, in der die Bildung von Dithiophenylchinon aus Chinon und Thiophenol nachgewiesen wird, müßten jedenfalls unter Zugrundelegung der Michaelschen Anschauung primär die negativen Gruppen  $SC_6H_5$  isoliert werden. Diese Gruppen haben aber, wie alle Einwirkungen oxydierender Agentien übereinstimmend zeigen, die allergrößte Tendenz, sich zu Phenyldisulfid,  $C_6H_5-S-S-C_6H_5$ , zu vereinigen. Bei der Einwirkung von Chinon auf Thiophenol sollte nach der Michaelschen Ansicht die

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 68, 510.

Bildung von Phenyldisulfid entweder als einziges Produkt oder doch wenigstens als Nebenprodukt erwartet werden.“<sup>1)</sup>

In betreff der Einwirkung von Salzsäure auf Chinon ist in der vorhergehenden Mitteilung die Richtigkeit meiner Anschauung und die Unhaltbarkeit der Ansichten Thieles und Posners experimentell dargetan worden; gleichzeitig ist die vermeintliche „Überlegung“ Posners, sowie seine anderen Spekulationen und Angaben über diese Reaktion beleuchtet worden. Ich glaube, daß eine solche Zusammenstellung von Denkfehlern, unrichtigen Angaben und Deutungen, sowie unberechtigtem Zweifel an den experimentellen Resultaten anderer Chemiker kaum wieder in der chemischen Literatur zu finden ist.

In betreff der Anilin-Chinonreaktion gibt Posner<sup>2)</sup> als einen weiteren Grund gegen meine Anschauung an, daß man „bei Anwendung einer geringeren Chinonmenge die zweite Phase vermeiden könne. Die Gruppen  $C_6H_5N$  müßten sich dann miteinander vereinigen, d. h. es müßte wie bei der Einwirkung anderer Oxydationsmittel Azobenzol entstehen, was nicht der Fall ist.“

Hierzu ist hervorzuheben, daß, wenn Posner mit den Untersuchungen von Bamberger und Tschirner<sup>3)</sup> bekannt gewesen wäre, er sich solche unrichtigen Angaben nicht hätte zu Schulden kommen lassen — denn diese Chemiker haben gezeigt, daß Anilin bei der Oxydation zunächst in Phenylhydroxylamin, dann in Nitrosobenzol übergeht, und daß Azobenzol durch Umsetzung des letzteren mit unangegriffenem Anilin gebildet wird.

In meiner zweiten Mitteilung über Chinonreaktionen habe ich<sup>4)</sup> Hrn. Posner klar zu machen versucht, daß meiner Anschauung nach der Zerfall des Anilins durch die gleichzeitig wirkenden Affinitäten des Chinons für Wasserstoff und die  $C_6H_5N$ -Gruppe bedingt wird, und daß der endothermische Effekt der Spaltung des Anilinmoleküls durch die exothermisch vor sich gehenden Additionen aufgehoben wird. Wie aus der

<sup>1)</sup> Posner, Ann. Chem. **336**, 105 (1904).

<sup>2)</sup> Daselbst 113.

<sup>3)</sup> Ber. **31**, 1527; **32**, 1675.

<sup>4)</sup> Dies. Journ. [2] **79**, 427 (1909).

vor kurzem erschienenen Erwiderung Posners<sup>1)</sup> hervorgeht, sind ihm meine Ansichten nicht klar geworden, denn durch Kombination der früheren, in irriger Weise mir zugeschriebenen, Ansicht mit seiner falschen Interpretation der Bildung des Azobenzols behauptet Posner<sup>2)</sup> wieder, die Unhaltbarkeit derselben bewiesen zu haben. Vielleicht wird folgendes Beispiel aus der anorganischen Chemie dazu beitragen, Herrn Posner das Verständnis meiner Erklärung zu erleichtern. Chlor wirkt allein auf Kieselsäureanhydrid bei keiner Temperatur, Kohlenstoff erst bei etwa 3500°, aber bei gleichzeitiger Einwirkung beider auf  $\text{SiO}_2$  unterstützen sich die Affinität von C zu O, und Cl zu Si, und  $\text{SiCl}_4$  und CO bilden sich schon bei Rotglut. Ebenso ist es bei der Chinonreaktion. Die Affinität des Chinons zu Wasserstoff einerseits und zu  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  andererseits unterstützen sich und bedingen den Zerfall des Anilins; übrigens erfordert die Abspaltung von Wasserstoff aus der Amidogruppe nicht eine so außerordentlich große Arbeitsleistung, wie die Fähigkeit des Anilins, sich an viele ungesättigte Verbindungen zu addieren, zeigt.

Auch der letzte Einwand Posners, daß es gar nicht zu verstehen<sup>3)</sup> ist, warum gerade 2,5-Dianilinochinon gebildet wird, ist ganz unbegründet. Man muß nämlich annehmen, daß von den drei isomeren Dianilinochinonen dasjenige die größte Bildungswärme besitzt, in welchem die relativ positiven Anilinogruppen am meisten dem mittelbaren und unmittelbaren Einfluß der negativen Carbonylgruppen ausgesetzt sind<sup>4)</sup>, was durch möglichst symmetrische Verteilung der Gruppen erreicht wird, wie sie im 2,5-Chinonderivat vorliegt. Wegen der Gleichheit der vier CH-Gruppen im Chinon existiert beim Zerfall des Anilin-Chinonpolymoleküls kein Hindernis gegen einen Verlauf der Reaktion nach der Richtung der maximalen Entropie. Es bildet sich also das 2,5-Dianilinochinon.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 80, 270 (1909).

<sup>2)</sup> Dasselbst S. 271.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 336, 105.

<sup>4)</sup> Dies. Journ. [2] 68, 499. Experimentelle Untersuchungen zur weiteren Stützung dieses thermochemischen Strukturgesetzes sind im Gange und werden später mitgeteilt.

Ebenso unrichtig wie die vorhergehenden, ist auch die folgende Behauptung Posners<sup>1)</sup>, daß nach meiner Anschauung die  $C_6H_5$ -S-Gruppe bei der Einwirkung von Thiophenol auf Chinon frei werden und nun substituierend auf den Wasserstoff des Chinons wirken müßte, da ich eine solche Ansicht niemals vertreten habe. Tröger und Eggert<sup>2)</sup> haben gezeigt, daß in Gegenwart von Ligroin aus einem Gemisch von Chinon und Thiophenol das dem Phenolchinon analoge Thiophenochinon gebildet wird. Bei Ausschluß eines Lösungsmittels entsteht jedoch nach Wichelhaus<sup>3)</sup> Chinhydron als primäres Reaktionsprodukt; nach Posner<sup>3)</sup> dagegen, unter ziemlich starker Erwärmung, Hydrochinon und Phenyldisulfid. Posner zeigt ferner, daß eine Ligroin-Thiophenol-Chinonmischung beim Erhitzen im Rohre auf  $100^\circ$  Hydrochinon und Phenyldisulfid liefert, und meint, daß durch diese Tatsache die Entstehung des Disulfids und Hydrochinons durch Zerfall vorher gebildeten Thiophenochinons sehr wahrscheinlich wird.

Ich<sup>4)</sup> habe darauf hingewiesen, daß diese Ansicht Posners nicht mit der Beobachtung von Wichelhaus vereinbar ist und daß, da Thiophenochinon in Ligroinlösung beim Erwärmen leicht in seine Komponenten zerfällt, und da diese sich unter gleichbleibenden Verhältnissen nicht wieder vereinigen können, die Entstehung von Disulfid der direkten, oxydierenden Wirkung des Chinons zuzuschreiben ist. Hierzu bemerkt Posner<sup>6)</sup> folgendes: „Leider hat Michael auch hier wieder meine Arbeit nur sehr flüchtig gelesen. Er hat nämlich völlig übersehen, daß ich<sup>7)</sup> 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, daß das Chinhydron als primäres Reaktionsprodukt entsteht, von mir als irrtümlich bewiesen ist.“

Diese Angaben Posners sind völlig unbegründet und

<sup>1)</sup> A. a. O. S. 105.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 53, 483 (1896).

<sup>3)</sup> Ber. 5, 850 (1872).

<sup>4)</sup> Ann. Chem. 336, 123.

<sup>5)</sup> Dies. Journ. [2] 79, 434.

<sup>6)</sup> Das. S. 278.

<sup>7)</sup> Ann. Chem. 336, 120.

unhaltbar. Ich habe nicht angegeben, daß Chinhydron in der Kälte in Ligroinlösung entsteht, sondern in meiner Mitteilung ist wiederholt die Rede von der Bildung des Thiophenochinons unter solchen Bedingungen, dessen Entstehung übrigens schon von Träger und Eggert nachgewiesen wurde. Über die Einwirkung von Thiophenol auf Chinon bei Ausschluß von Lösungsmittel gibt Wichelhaus an: „Thiophenol, das sich bekanntlich bei der Oxydation anders verhält, wie Phenol, wirkt wie dieses reduzierend auf Chinon. Die gelben Nadeln des letzteren werden zuerst grün, indem Chinhydron entsteht, und verwandeln sich nach einigem Stehen mit Thiophenol in weißes Hydrochinon; ein eigentümliches, dem Phenochinon entsprechendes Produkt scheint sich dabei nicht zu bilden.“<sup>1)</sup> Aus diesen Angaben geht deutlich hervor, daß es sich hierbei nicht um eine schnell verlaufende Reaktion handelte; und wenn unter solchen Bedingungen Hydrochinon entstand, so ist anzunehmen, daß es sich mit unangegriffenem Chinon unter Chinhydronbildung vereinigte. In dem Versuche Posners dagegen verlief die Umsetzung unter „ziemlich starker Erwärmung“ und die Entstehung von Chinhydron unter solchen Umständen ist nicht wahrscheinlich. Da die Bildung von Thiophenochinon ohne Lösungsmittel bis jetzt nicht bewiesen worden ist, so ist die Behauptung Posners, daß er die von Wichelhaus beobachtete Chinhydronbildung als irrtümlich bewiesen habe, offenbar ohne Begründung.

Die Erklärung Posners, daß das zunächst entstehende Enol-Dithiophenyl-p-diketoexamethylen (Thiophenochinon) beim Erhitzen in Phenyldisulfid und Hydrochinon zerfällt, ist unwahrscheinlich; Thiophenochinon im trocknen Zustande in Lösung erhitzt, zerfällt in Chinon und Thiophenol, und es kann sich in dem Posnerschen Versuche nur um die Wirkung dieser Verbindungen auf einander — in Ligroinlösung bei 100° — handeln.

In meiner Kritik findet sich die folgende Angabe: „Der Vorgang bei der Bildung des Thiophenochinons ist eigentlich noch nicht aufgeklärt; aus 2 Mol. Thiophenol und 1 Mol. Chinon, d. h. im richtigen Verhältnis zur Bildung des Körpers entstehen im Laufe eines Tages nur 25 % der Theorie von

<sup>1)</sup> Ber. 5, 580.

dieser Verbindung, und erst nach Verbrauch des Vierfachen der berechneten Chinonmenge erhält man die theoretische Ausbeute, wobei das überschüssige Chinon zum Teil verharzt wird.“<sup>1)</sup> Demgemäß entsteht im Laufe eines Tages aus 2,5 g Chinon (1 Mol.) und 5,5 g Thiophenol (2 Mol.) in Ligroin nur 1,96 g Thiophenochinon, das bei glatter Oxydation 1,91 g Dithiophenylchinon liefern sollte. Posner erhielt aus obigem Gemisch nach dreistündigem Stehen bei der Oxydation mit wäßriger Permanganatlösung, unter Anwendung von 2 Atomen disponibeln Sauerstoff, 3,6 g Dithiophenylchinon, und ich schloß aus dieser Tatsache, in Verbindung mit dem Verhalten des Thiophenochinons, das durch Wasser sofort in Chinon und Thiophenol zerlegt wird, daß Posner bei diesen Versuchen nur ein Gemisch von Chinon und Thiophenol oxydierte.<sup>2)</sup>

Um den quantitativen Verlauf zu erklären, vertritt nun Posner in seiner Erwiderung die folgende neue Annahme: Er gibt an, es sei durchaus wahrscheinlich, daß „das Thiophenochinon mit noch weiteren Thiophenolmolekülen leicht zersetzliche Additionsprodukte gibt, die in der Ligroinmutterlauge löslich sind. Wenn man äquivalente Lösungen von Chinon und Thiophenol in Ligroin mischt, kommt es zu einem Gleichgewicht zwischen der in Lösung bleibenden Menge komplexeren 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.“<sup>3)</sup> Posner behauptet, daß die Annahme von löslichen, thiophenolreicheren Additionsprodukten „durchaus nicht rein hypothetisch ist, sondern in meiner Arbeit eine experimentelle Bestätigung gefunden hat.“<sup>4)</sup> Diese Behauptung stützt sich auf die Oxydation eines in Ligroin gelösten Gemisches von Chinon und Thiophenol — letzteres in großem Überschuß — mit wäßriger Permanganatlösung.<sup>5)</sup> Es entsteht zunächst „ein schwarzer Niederschlag, der höchstwahrscheinlich Thiophenochinon darstellt.“ Derselbe geht in „ein

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 79, 432 (1909).

<sup>2)</sup> Das. 433.

<sup>3)</sup> Das. 80, 274.

<sup>4)</sup> Das. S. 276.

<sup>5)</sup> Posner, Ann. Chem. 336, 145.

farbloses, schmieriges Produkt über, aus dem keine einheitliche Verbindung isoliert werden konnte.“ Durch Oxydation des obigen Gemisches mit wäßriger Permanganatlösung konnte eine Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{66}H_{48}S_8O_6$  isoliert werden, die ein aus 1 Mol. Dithiophenylchinon und 2 Mol. Trithiophenylhydrochinon bestehendes Additionsprodukt darstellt. Für die Entstehung dieses Körpers hat Posner<sup>1)</sup> die folgende Erklärung; das Thiophenochinon wird zuerst zu Dithiophenylchinon oxydiert; ein Teil desselben „addiert Thiophenol und bildet, wie vorher nachgewiesen wurde, 2,3,6-Trithiophenylhydrochinon, und schließlich bilden diese beiden Produkte ein phenochinonartiges Additionsprodukt.“<sup>1)</sup> So verständlich diese Erklärung ist, so unverständlich ist die Behauptung Posners, daß seine neue Annahme in betreff der Bildung von thiophenolreicheren, löslichen Additionsprodukten aus Thiophenochinon und Thiophenol durch seine erwähnten Versuche „eine experimentelle Bestätigung gefunden hat.“ Die neue Annahme Posners soll auch den quantitativen Verlauf der Oxydation bei Anwendung von zwei Atomen disponiblen Sauerstoffs erklären; nämlich, es träte eine Störung des Gleichgewichts bei dem Vorgange ein, wodurch neues Thiophenochinon ausfällt und oxydiert wird, oder das hypothetische komplizierte Thiophenon-Thiophenolderivat durch die wäßrige Permanganatlösung stufenweise unter Thiophenochinonbildung zerstört wird. Diese Annahmen stehen im Widerspruch mit einem von Posner<sup>2)</sup> angestellten Oxydationsversuche, wobei nur 1 Atom disponiblen Sauerstoffs zur Wirkung kam, und wobei, anstatt 3,1 g Dithiophenylchinon bei Anwendung von 2 Atomen Sauerstoff, fast nichts gewonnen wurde. Übrigens ist die neue Annahme Posners nicht nur experimentell unbegründet, sondern zur Erklärung des quantitativen Verlaufs der Oxydation ganz hin-fällig, da die Bedingungen des Versuches, d. h. die Ausführung der Oxydation in Gegenwart von Wasser, die Existenz des Thiophenochinons ausschließt.<sup>2)</sup>

In meiner Kritik habe ich<sup>3)</sup> dargetan, daß die von Posner ausgesprochene „ganz einwandsfreie“ Erklärung der Struktur

<sup>1)</sup> Posner, Ann. Chem. 336, 146.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 336, 124.

<sup>3)</sup> Dies. Journ. [2] 79, 433.



des Thiophenochinons unbegründet ist, da er sie auf Oxydationsversuche in Gegenwart von Wasser stützt und Thiophenochinon sofort durch dieses Lösungsmittel in Chinon und Thiophenol dissoziiert wird.

In seiner Erwiderung behauptet Posner<sup>1)</sup>: „Dieser Einwand zeigt zunächst nur, daß Michael meine Arbeit nicht mit der nötigen Sorgfalt gelesen hat“, und er gibt an, daß er zwar diese Art der Oxydation als „zweckmäßigste und rascheste Darstellungsmethode“ empfohlen habe, aber mit der Angabe, daß die Oxydation auch ohne weitere Zusätze vor sich geht. Besonders wird hervorgehoben, er habe 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.“<sup>2)</sup> Daraus folgerte Posner<sup>3)</sup>: „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 auf dessen flüchtige Kenntnissnahme meiner Arbeit zurückzuführen“<sup>4)</sup>, und weiter, „wenn man aber selbst die Möglichkeit der Michaelschen Behauptung für die Oxydation mit wäßrigem Permanganat zugeben will<sup>3)</sup>, so ist diese Annahme für die Autoxydation in indifferenten Lösungsmitteln bei Abwesenheit von Hydroxyl, im Dunkeln und unter Luftabschluß, also durch ausschließliche Oxydationswirkung des Chinons vollkommen unhaltbar.“<sup>4)</sup>

Der Leser der Posnerschen Erwiderung muß aus solchen Angaben schließen, daß meine Kritik der „ganz einwandfreien“ Erklärung Posners von der Struktur des Thiopheno-

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 80, 272.

<sup>2)</sup> Das. 80, 273.

<sup>3)</sup> So recht klar scheint es Posner immer noch nicht zu sein, denn an anderer Stelle (S. 281) sagt er: „Bei der sogenannten „nassen“ Oxydation befindet sich dagegen das Thiophenochinon in einem indifferenten Stadium und ist vor der Wirkung des Wassers ziemlich geschützt.“ Wenn das Thiophenochinon wirklich geschützt wäre, so würde es überhaupt nicht oxydiert werden, da das Permanganat in Wasser, aber nicht in Ligroin löslich ist.

<sup>4)</sup> Das. 275.

chinons unberechtigt ist, und daß die Bildung des Dithiophenylchinons in indifferenten Lösung unberücksichtigt geblieben ist. Damit man in betreff des ersten Punktes beurteilen kann, inwieweit die Behauptungen Posners mit den Tatsachen übereinstimmen, zitiere ich hier die betreffende Stelle aus seiner Abhandlung, wobei hervorgehoben sei, daß Posner<sup>1)</sup> die quantitativen Oxydationsversuche mit wäßriger Permanganatlösung ausführte. „Ganz einwandfrei wird die Formel des Thiophenochinons durch sein Verhalten bei der Oxydation erklärt, deren ausführliches Studium sich im experimentellen Teile dieser Arbeit findet. Wie dort gezeigt werden wird, läßt sich das Thiophenochinon nur dann glatt oxydieren, wenn die Menge des Oxydationsmittels genau für die Wirkung von 2 At. Sauerstoff pro Molekül berechnet ist. Bei Anwendung geringerer Sauerstoffmengen entstehen Gemische, aus denen sich immer nur die gleiche Verbindung, jedoch in viel schlechterer Ausbeute isolieren läßt, und auch bei Anwendung größerer Sauerstoffmengen wird nur ein Teil des entstandenen Oxydationsproduktes völlig zerstört, niemals aber werden höhere Oxydationsprodukte gebildet. Wie dieser Umstand und die Analyse zeigen, ist das Oxydationsprodukt aus dem Thiophenochinon durch Aboxydation von 4 At. Wasserstoff entstanden.“<sup>2)</sup>

Darauf macht Posner einige Angaben über die Eigenschaften des Oxydationsproduktes, sowie die Bemerkung, daß die Entstehung desselben nur durch die Annahme verständlich ist, daß das Thiophenochinon „das zugehörige Derivat eines tetrahydrierten Chinons“<sup>3)</sup> ist, wovon der Theorie nach drei Isomere möglich sind. Posner meint, daß die Struktur eines dieser Isomeren mit der Bildungsweise des Thiophenochinons unvereinbar ist, daß aber die Formeln der beiden anderen Isomeren begründet sind, wenn sich die beiden Moleküle von Thiophenol an die beiden Doppelbindungen des Chinons anlagern. Man sollte daher erwarten, daß die diesen beiden Formeln entsprechenden Körper neben einander entstehen. Dies ist aber nicht der Fall, sondern bei Ausschluß sekundärer Reaktionen, d. h. in indifferenten Lösungsmitteln, entsteht nur

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 336, 124.

<sup>2)</sup> Das. S. 95.

<sup>3)</sup> Das. S. 97.

ein Additionsprodukt, das bei der Oxydation nur ein Oxydationsprodukt liefert, während sich eine stellungsisomere Verbindung nur auf einem Umweg erhalten läßt.“ Dieser Umweg besteht darin, daß man das Thiophenochinon „kurze Zeit in hydroxylhaltigen, oder wochenlang in trocknen, indifferenten Lösungsmitteln stehen läßt.“ Im Anschluß daran folgt die, unten angegebene Vorstellung über Bildung des isomeren Dithiophenylchinons.

Die Beziehung zwischen der Struktur des Thiophenochinons und dessen Verhalten bei der Oxydation wird von Posner nur an den zwei besprochenen Stellen behandelt, und, soweit man aus seinen Angaben schließen kann, hat Posner in seiner Abhandlung die Struktur des Thiophenochinons allein auf Oxydationsversuche in Gegenwart von Wasser begründet.

Wie wenig richtig es aber ist, daß in meiner Kritik die Bildung des Dithiophenylchinons in indifferentem Lösungsmittel bei Ausschluß von weiteren Zusätzen unberücksichtigt geblieben sei, und wie unhaltbar der von Posner aus dem Verhalten des Thiophenochinons bei dieser Oxydation gezogene Schluß über dessen Struktur ist, geht aus folgenden Stellen meiner Kritik klar hervor. „Das Thiophenochinon ist sogar bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von Ligroin unbeständig und zerfällt langsam in Chinon und Thiophenol. Da der dissoziierte Anteil sich unter gleichen Verhältnissen nicht mehr zu Thiophenochinon vereinigen kann, so ist es möglich, daß Chinon als Oxydationsmittel auf das Gemisch von Chinon und Thiophenol wirkt, wobei theoretisch drei isomere Dithiophenylchinone entstehen könnten,“<sup>1)</sup> und ferner: „Die Behandlung einer Suspension von Thiophenochinon in Ligroin oder Tetrachlorkohlenstoff mit wäßrigem Permanganat ist, wie oben gezeigt wurde, nicht als eine Oxydation in „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.“<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Posner, Ann. Chem. 336, 98.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 79, 435.

<sup>3)</sup> Dasselbst [2] 79, 436.

Der für die Ansichten Posners nun so außerordentlich wichtig gewordene Versuch im Dunkeln ist in seiner Abhandlung erst im experimentellen Teile und nur in einer Fußnotiz beschrieben. Er schließt daraus lediglich, daß „das Licht von Einfluß auf den Verlauf der Reaktion ist.“<sup>1)</sup> Da Posner diesen Versuch erst in seiner Erwiderung zur Stütze seiner theoretischen Ansichten heranzieht, so kann ich ihm mit weit größerem Rechte vorwerfen, daß er seine eigene Abhandlung nicht mit „der nötigen Sorgfalt“, oder „nur flüchtig“ gelesen habe. Es fragt sich nun, ob dieser Versuch im Dunkeln wirklich die Posnerschen Ansichten stützt? Aus 22 g Chinon und 11 g Thiophenol entstehen 16,5 g Thiophenonchinon, d. h. dieses wird in einer, dem angewandten Thiophenol entsprechenden Menge gebildet. Läßt man nun ein solches Gemisch zehn Tage lang in hellem Lichte stehen, so bilden sich 10,2 g (62% der Theorie) an Oxydationsprodukt, wovon etwa 3,2 g aus dem bei der wäßrigen Oxydation entstehenden Dithiophenylchinon (Schmelzp. 257°) und 7,1 g aus dem Isomeren (203°) bestehen; im Dunkeln dagegen bildet sich nur ca. 3,4 g Oxydationsprodukt, das gänzlich aus dem ersteren Chinonderivat (257°) besteht. Im letzteren Fall sind also ca. 20% des zuerst entstandenen Thiophenochinons zu dem bei 257° schmelzenden Dithiophenylchinon oxydiert worden, im Lichte ca. 19% zu dem gleichen Derivat, wobei nebenbei noch 43% vom Isomeren entstehen. Der einzige Schluß, den man aus diesen Versuchen ziehen kann, ist, daß in betreff der Bildung des bei 257° schmelzenden Dithiophenylchinons der Vorgang im Licht der gleiche wie im Dunkeln ist, und daß aus einem unbekannten Grunde die Bildung des Isomeren (203°) im Dunkeln nicht zustande kommt. Die Entstehung des bei 257° schmelzenden Dithiophenylchinons ist darauf zurückzuführen, daß Chinon als Oxydationsmittel auf das durch Dissoziation des Thiophenochinons entstehende Gemisch von Chinon und Thiophenol einwirkt, wie ich<sup>2)</sup> schon in meiner Kritik erklärte. Die Annahme Posners, daß gerade die Oxydation im Dunkeln „die einfachste Form der Oxydation darstellt, aus der man wohl

---

<sup>1)</sup> Posner, Ann. Chem. 336, 128.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 79, 435.

Rückschlüsse auf die Konstitution der entstehenden Produkte machen kann<sup>1)</sup>, ist unbegründet, ebenso wie auch der von ihm daraus gezogene Schluß: „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 Thiophenochinon das zugehörige Derivat eines tetrahydrierten Chinons oder eines dihydrierten Hydrochinons ist.“<sup>2)</sup>

Die Entstehung des isomeren Dithiophenylchinons (Schmelzpunkt 204°) erklärt Posner auf folgende Weise: „Das Thiophenochinon zerfällt bis zu einem gewissen Grade in Chinon und Thiophenol und das hierdurch entstandene Chinon wirkt oxydierend auf unverändertes Thiophenochinon. Hierdurch entsteht dasselbe Oxydationsprodukt wie bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat. Indem auf diese Weise eine gewisse Quantität Thiophenochinon endgültig entfernt und der vorhandene Gleichgewichtszustand gestört wird, kann eine Wiederauslagerung von Thiophenol an vorhandenes Chinon, oder an einen vielleicht als Zwischenprodukt vorhandenen Komplex stattfinden, durch die die Möglichkeit der Entstehung eines zweiten stellungsisomeren Thiophenochinons gegeben wird. Letzteres wird nun wiederum durch freies Chinon oxydiert.“<sup>3)</sup>

Diese Erklärung für die Bildung des isomeren Dithiophenylchinons ist nicht stichhaltig. Wenn Thiophenochinon in Thiophenol und Chinon dissoziiert wird, und diese sich nun aus irgend einem Grunde wieder vereinigen, so liegt darin kein Grund für die Entstehung eines isomeren Thiophenochinons vor. Selbst wenn man mit Posner annehmen wollte, daß ein aus 1 Mol. Thiophenol und 1 Mol. Chinon bestehendes Zwischenprodukt dabei sich bildet und dieses durch Addition von Thiophenol zu einem isomeren Thiophenochinon führt, so müßte man denselben Vorgang auch bei der Bildung des bekannten Thiophenochinons annehmen, und dieses müßte ein Gemisch von Isomeren sein, was jedoch nicht der Fall ist.

Durch die obigen Betrachtungen werden auch die Speku-

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 80, 281.

<sup>2)</sup> Das. S. 276.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 336, 127; vergl. auch S. 100.

lationen Posners über die Konstitution der zwei Dithiophenylchinone hinfällig. In seiner Abhandlung schreibt Posner<sup>1)</sup> dem bei der Oxydation mit wäßrigem Permanganat entstehenden Chinonderivat die 2,5-Struktur zu, da er meint, daß sich hier der Vorgang in indifferentem Lösungsmittel vollzieht, wobei sekundäre Reaktionen ausgeschlossen sind; dem bei 203° schmelzenden Isomeren kommt nach Posner die 2,6-Struktur zu. In meiner Kritik zeigte ich, daß diese Folgerungen unbegründet sind und daß die Posnerschen Oxydationsversuche „weder zur Feststellung der Konstitution 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.“<sup>2)</sup> Natürlich ist es wieder der Versuch im Dunkeln, welcher Posner zu der Behauptung veranlaßt: „Diese Folgerungen Michaels sind sämtlich unhaltbar und zeigen nur immer wieder, wie flüchtig er meine Arbeit gelesen hat.“<sup>3)</sup> Da jedoch oben gezeigt wurde, daß die Folgerungen Posners aus diesem Versuche im Dunkeln, wie auch die Annahme sekundärer Reaktionen unter dem Einfluß des Lichts unhaltbar sind, so sind meine früheren Einwände gegen die Folgerungen Posners in betreff der Konstitution der Dithiophenylchinone in jeder Beziehung aufrecht zu halten; eine Begründung der Posnerschen Strukturen der Dithiophenylchinone liegt nicht vor.

In meiner Kritik wurde auf die Additionsfähigkeit von Mercaptanen an die Äthylengruppe gewisser, ungesättigter Ketone hingewiesen und angegeben, daß „die so entstehenden Additionsprodukte sich stets als stabile Körper erweisen, d. h. sie zerfallen nicht leicht in ihre Komponenten.“<sup>4)</sup> Der Analogie nach müßte also Thiophenochinon, wenn es die von Posner befürwortete Struktur des 2,5-Dithiophenyl-p-diketo-hexamethylens besäße, ein weit beständigerer Körper sein, als er in Wirklichkeit ist. Hierzu gibt Posner<sup>5)</sup> an: „Die ge-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 336, 98.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 79, 436.

<sup>3)</sup> Dies. Journ. [2] 79, 433.

<sup>4)</sup> Das. 80, 280.

<sup>5)</sup> Das. 80, 276.

nannten Additionsprodukte sind meist recht unbeständig und ihre normalen Oxydationsprodukte, die Sulfone, entstehen, selbst bei sorgfältigster Eiskühlung meist 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.“

Daß die betreffenden Additionsprodukte jedoch in dem Sinne, wie ich den Begriff ausdrücklich präzisierete, stabile Körper sind, davon kann man sich leicht überzeugen, denn im Gegensatz zu Thiophenochinon werden sie nicht durch Lösungsmittel zersetzt und sie sind auch gegen Hitze weit beständiger als dieses. Die Angabe Posners, daß sie meist nur mit schlechter Ausbeute zu Sulfonen oxydiert werden können, ist in betreff der hier besprochenen Frage unwesentlich und zeigt nur, das Posner über das Verhältnis zwischen Konstitution und Stabilität bei diesen Körpern nicht im Klaren ist. Es entspricht dem „Additions-Abspaltungsgesetz“<sup>1)</sup>, daß solche  $\beta$ -Derivate viel leichter als die entsprechenden  $\alpha$ -Verbindungen unter dem Einfluß der Wärme, oder eines chemischen Reagens, das eine Affinität zu den Mercaptanen zeigt, in  $\Delta^{\alpha\beta}$ -Ketone und Mercaptane zerfallen. Bei einem so energischen Vorgang, wie es die Oxydation ist, kann bei solchen  $\beta$ -Thio-derivaten, außer der Bildung des direkten Oxydationsprodukts, d. h. des entsprechenden Sulfons, auch eine Abspaltung in  $\Delta^{\alpha\beta}$ -Keton und Mercaptan vor sich gehen, da letzteres eine bedeutende Affinität zu Sauerstoff aufweist. Demnach muß die Ausbeute an Sulfon von dem angewandten Oxydationsmittel und von dem Verhältnis zwischen der Leichtigkeit der beiden möglichen Oxydationsvorgänge und der Struktur des Thio-derivats abhängig sein.<sup>2)</sup> Übrigens läßt schon ein oberflächlicher Vergleich der Eigenschaften der substituierten Hexa-

<sup>1)</sup> Vgl. Michael, dies. Journ. [2] 60, 291 (Regel IV), 373, 413; 68, 499; Ber. 34, 4215, 4036.

<sup>2)</sup> Posner macht leider in den betreffenden Untersuchungen nur ungenügende Angaben über die Ausbeute an Sulfon bei der Oxydation; in zwei Fällen (Ber. 34, 1401) beschreibt er sie als „vorzüglich“ und „sehr gut“.

methylderivate mit denen des Phenochinons und des Thiophenochinons die Posnersche Auffassung derselben als Hexamethylderivate als eine chemische Absurdität erscheinen.

In meiner Kritik hielt ich<sup>1)</sup> die Hemiacetalstruktur des Phenochinons, bzw. des Thiophenochinons durchaus nicht für richtig, sondern bemerkte, daß sie, obwohl besser mit den Eigenschaften der Körper übereinstimmend, als die Hexamethylenstruktur, doch keineswegs befriedigend ist, und es wurden Gründe zur Stütze letzterer Meinung angeführt. Daß es Posner aber „unklar“<sup>2)</sup> ist, wie ich die Bildung von Dithiophenylchinon aus der Hemimercaptolstruktur des Thiophenochinons ungezwungen erklären will, erscheint doch befremdend, denn schon auf der folgenden Seite seiner Erwiderung zitiert er meine Erklärung, nämlich das Thiophenochinon zerfällt langsam in Gegenwart von Ligroin in Chinon und Thiophenol und das überschüssige Chinon tritt als Oxydationsmittel auf.

Solange man die bei der Thiophenochinonbildung auftretende Verharzung nicht erklärt hat und nicht weiß, weshalb der starke Überschuß des Chinons nötig ist, bleibt der Vorgang im Dunkeln. Wenn ich<sup>3)</sup> trotzdem diesen Körper als ein „Kekulé'sches Polymolekül“ angesehen habe, so ist es, weil diese Auffassung mit den Eigenschaften der Verbindung am besten übereinstimmt; selbst in betreff der auftretenden Farbvertiefung liegt völlige Analogie mit ähnlichen, unbeständigen „Polymolekülen“ aus Chinon und Dialkylanilinen<sup>4)</sup>, bzw. Metallhalogeniden<sup>5)</sup> vor. Dazu gibt Posner<sup>6)</sup> an: „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 Chinons führen will, ist mir nicht klar geworden.“ Ein Kommentar hierzu ist wohl überflüssig.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 79, 439.

<sup>2)</sup> Posner, dies. Journ. [2] 80, 277.

<sup>3)</sup> Das. 79, 439.

<sup>4)</sup> Jackson, Amer. Chem. Journ. 31, 107; 34, 441.

<sup>5)</sup> K. H. Meyer, Ber. 41, 2569.

<sup>6)</sup> Dies. Journ. [2] 80, 232.