

125° Cels. erhitzt. Das Salz zerlegt sich alsdann; es scheidet sich schwefelsaures Baryum aus und die Lösung enthält neben freier Schwefelsäure einen Zucker, welcher nicht Quercit ist. Entfernt man die frei gewordene Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryum und dampft das Filtrat ein, so erhält man diesen gut krystallisirenden Zucker in der Form kleiner glänzender Nadeln oder Prismen. Ich bin damit beschäftigt, grössere Mengen dieses Zuckers darzustellen, um seine Zusammensetzung und seine Eigenschaften genau festzustellen. Es erscheint mir nicht unwahrscheinlich, dass dieser vom Quercit sich ableitende Zucker mit dem Mannit oder Dulcitol identisch, also durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser aus dem Quercit entstanden ist.

Ich behalte mir weiter vor zu untersuchen, ob auch bei der ähnlichen Zerlegung der Baryumsalze der Mannitschwefelsäure und Dulcitol-schwefelsäure eigenthümliche andere Zuckerarten entstehen.

## 225. H. Wichelhaus: Ueber Pheno-Chinon und ähnliche Verbindungen.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

In einer Notiz „über Oxydation des Phenol's“ beschrieb ich vor Kurzem (diese Ber. V, 248) die Bildungsweisen eines eigenthümlichen Oxydationsproduktes, dem der Name Pheno-Chinon gegeben wurde, ohne dass seine Zusammensetzung endgültig festgestellt werden konnte.

Weitere Beschäftigung mit diesem schönen Körper hat gezeigt, dass man sich leicht über die Reinheit desselben täuscht und die Analyse des durch Sublimation und Krystallisation sorgfältigst gereinigten Produktes lässt nun keinen Zweifel mehr, dass die damals als wahrscheinlich angenommene Formel  $C_{18}H_{14}O_4$  die richtige ist.

Zum Belege diene folgende Zusammenstellung:

Berechnet für $C_{18}H_{14}O_4$ .	Gefunden.	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_4$ .
C 73,47 pCt.	73,23 pCt.	72,97
H 4,76 -	5,25 -	5,4.

Um ferner die früher aufgestellte Bildungs-Gleichung und Constitution des Pheno-Chinon's zu bestätigen, sei erwähnt, dass als dessen Nebenprodukt — bei der Entstehung aus Phenol und Chinon — nicht nur Chinhydrin, sondern auch Hydrochinon nachgewiesen wurde.

Zur Charakteristik des Körpers gehört endlich noch, dass sich die rothen Nadeln auf Zusatz von Kali blau färben, mit Baryt oder Ammoniak grün werden und dass sich dieselben grade im völlig reinen Zustande von selbst verändern: im Laufe einiger Monate hat sich das verschlossene Glas, in dem sich die Substanz befindet, mit

vielen kleinen schwarzen Punkten bekleidet und einen deutlichen Phenol-Geruch angenommen, während die Hauptmasse des Inhalts noch aus rothen Nadeln besteht.

Das Pheno-Chinon mit seiner Constitution und seinen beiden Bildungsweisen ist nun das Muster für eine ganze Klasse ähnlich zusammengesetzter Verbindungen.

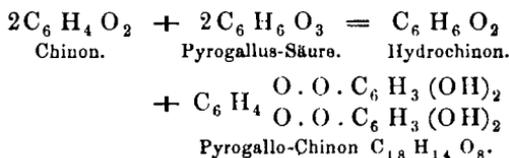
Was zunächst die mehrwerthigen Phenole, die sich vom Benzol ableiten, anbelangt, so ist es bekannt, dass das Hydrochinon bei Behandlung mit Oxydations-Mitteln dasselbe Produkt liefert, wie bei Einwirkung von Chinon: Chinhydron. Die Zusammensetzung dieses Produktes soll weiter unten besprochen werden. Bei der Pyrogallus-Säure führen die beiden erwähnten Wege zu verschiedenen Produkten; ich will zuerst die Darstellung des einfacheren beschreiben.

Wenn man eine concentrirte Lösung von Pyrogallus-Säure mit Chinon versetzt (beide Substanzen im Molekular-Verhältniss genommen), so löst sich letzteres unter lebhafter Rothfärbung auf, um unmittelbar darauf durch eine rothe krystallinische Masse ersetzt zu werden, die das unlösliche Produkt der Einwirkung ist. Man filtrirt ab, wäscht mit Wasser und krystallisirt aus Alkohol oder sublimirt die getrocknete Krystallmasse. So bilden sich ziegelrothe, je nach dem eingeschlagenen Reinigungs-Verfahren matte oder glänzende Nadeln. Dieselben sind in Wasser unlöslich und schmelzen bei 200° noch nicht: die Sublimation, die bei dieser Temperatur anfängt, ist mit Verlust verbunden und von einer Bestimmung der Dampfdichte muss abgestanden werden.

Die Zusammensetzung dieses Körpers entspricht der Formel  $C_{18}H_{14}O_8$ , wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

Berechnet für $C_{18}H_{14}O_8$ .		Gefunden.
C	60,33 pCt.	60,09 pCt.
H	3,91 -	4,32 -

Die Unlöslichkeit dieser Substanz, die ich Pyrogallo-Chinon nenne, macht nicht nur die Reindarstellung zu einer leichten Arbeit, sondern legt auch den Bildungs-Process sogleich klar. Die abfiltrirte Lösung enthält nämlich Nichts als Hydrochinon, das beim Eindampfen in langen Nadeln mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften (Schmelzp. 165°) auskrystallisirt. So kann denn auch die Art des Vorganges und die Constitution des neuen Körpers kaum zweifelhaft sein. Man hat:



Das Pyrogallo-Chinon wird durch Alkalien zersetzt, indem vorübergehend lebhaftere Färbungen auftreten; mit Ammoniak erhält man eine prächtig blaue Lösung, die aber bald missfarben wird.

Die Oxydation der Pyrogallus-Säure, welche nach den bei dem Phenol gewonnenen Erfahrungen mittelst Chromsäure vorgenommen wurde, führt zu einem, dem Pyrogallo-Chinon ähnlichen, aber nicht gleichen Product.

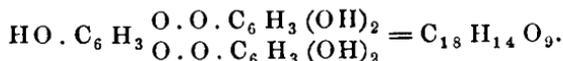
Man wendet zweckmässig gleiche Gewichtstheile an und lässt die Lösung der Pyrogallus-Säure in die gut gekühlte, dünne Chromsäure-Lösung unter beständigem Umschütteln langsam (durch ein Filter) eintropfen.

Die durch ausgeschiedene Chromoxyde dicke, breiige und braunroth gefärbte Masse wird dann ohne Weiteres mit Aether geschüttelt. Beim Abdestilliren der ätherischen Lösung bleiben gelbroth gefärbte Krusten zurück, deren Reinigung weniger leicht ist, als die des Pyrogallo-Chinons. Sie lösen sich in Wasser kaum und in Alkohol schwierig. Doch ist die Krystallisation aus heissem Alkohol noch der beste Weg, den man einschlagen kann, obwohl sie offenbar mit theilweiser Zersetzung verbunden geht. Man erhält hellroth gefärbte, kleine verfilzte Nadeln, deren Schmelzpunkt über 220° liegt und deren Sublimation nur mit grossen Verlusten stattfindet. Sie sind schwerlöslich in Chloroform, Benzol und färben sich mit Ammoniak zuerst blau, dann schmutzig.

Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{18}H_{14}O_9$ , wie folgende Zahlen darthun:

Berechnet für $C_{18}H_{14}O_9$ .	Gefunden.
C 57,75 pCt.	57,83 pCt.
H 3,74 -	3,82 -

Die Formel enthält 1 Atom Sauerstoff mehr als die des Pyrogallo-Chinons; nimmt man demgemäss an, dass dieser Körper noch 1 Hydroxyl an Stelle eines Atoms Wasserstoff in der Chinon-Seite enthält, so ergibt sich die Constitutionsformel:



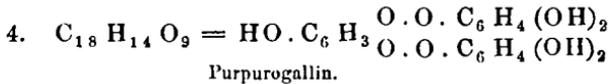
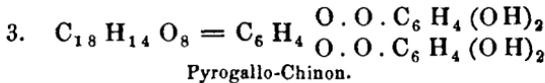
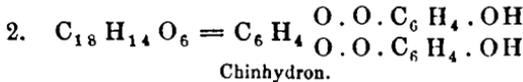
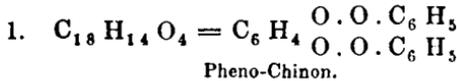
Zur Erklärung des Vorganges hat man nur anzunehmen, dass sich vorübergehend Oxychinon  $HO \cdot C_6H_4$   aus einem Theile der Pyrogallus-Säure bildet und dass dieses auf den andern Theil in der Weise einwirkt, wie das Chinon selbst. Für diesen Körper glaube ich den Namen Purpurogallin annehmen zu dürfen, welchen Hr. Aimé Girard vor einigen Jahren (cfr. diese Berichte II, 562) einem mittelst Silbernitrat oder Kaliumpermanganat und Schwefelsäure erhal-

tenen Oxydationsprodukt der Pyrogallus-Säure gegeben hat, obwohl dieser Chemiker aus seinen Analysen die Formel  $C_{20}H_{16}O_9$  ableitet. Eine Wiederholung der Versuche des Hrn. Girard hat mir die Ueberzeugung gegeben, dass sie zu demselben Produkte geführt haben, welches ich mittelst Chromsäure erhielt. Nur scheint mir das letztere Oxydationsmittel besser und die eben angeführte Analyse zuverlässig.

Fasst man nun die offenbar übereinstimmenden Vorgänge bei Einwirkung von Chinon auf Phenol, Hydrochinon und Pyrogallus-Säure einerseits, bei Oxydation der genannten drei Körper andererseits zusammen, so sieht man zunächst, dass bei Phenol und Hydrochinon beide Wege zu demselben Produkte führen müssen, weil die erste Phase der Oxydation in der Bildung von Chinon besteht, — dass dagegen die Pyrogallus-Säure zweierlei ähnliche, aber nicht gleiche Körper liefert, weil ihr erstes Oxydations-Produkt nicht Chinon, sondern Oxychinon ist.

Wenn man aber die ähnliche Natur der Produkte auch in den Formeln hervortreten lassen will, so muss man die jetzt gebräuchliche Formel des Chinhydrons ( $C_{12}H_{10}O_4$ ) aufgeben und  $C_{18}H_{14}H_6$  dafür annehmen.

Alsdann erhält man folgende Reihe von Formeln, welche die im Vorbergehenden besprochenen Beziehungen deutlich ausdrücken und das diese Vorgänge beherrschende Gesetz nahe legen:



Ich glaube nun, dass der Annahme der Formel  $C_{18}H_{14}O_6$  für das Chinhydron Nichts entgegensteht. Zunächst steht dieselbe im besten Einklange mit den vorliegenden Analysen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

	Wöhler fand:	Berechnet für $C_{18}H_{14}O_6$ .
C	66,32 pCt.	66,25 pCt.
H	4,64 -	4,29 -

Ferner ist die Auffassung, dass die Reaction zwischen Chinon und Hydrochinon in ähnlicher Weise, wie sie die Formel  $C_{12}H_{10}O_4$  vor-

aussetzt, aber in anderem Molekular-Verhältnisse stattfindet, durch die Erkenntniss der Vorgänge zwischen Chinon einerseits, Phenol und Pyrogallus-Säure andererseits genügend getragen.

Das hierdurch angedeutete Gesetz gilt nun offenbar für eine grosse Zahl von Substanzen, wenn es auch nicht immer leicht ist, die auf die eine oder andere Weise entstehenden Körper rein darzustellen.

Reaction mit Chinon zeigen alle Phenole der aromatischen Reihe, die dem Versuche unterworfen wurden, z. B. Kresol, Thymol, Resorcin,  $\alpha$  und  $\beta$  Naphtol, während die Hydroxyl-Derivate anderer Klassen unverändert bleiben, z. B. Mannit, Traubenzucker, Rohrzucker. In gleicher Weise, wie Chinon, verhält sich das Thymochinon (auch gegen sein eigenes Phenol), während das schwer reducibare Anthrachinon, wie zu erwarten stand, nicht zur Einwirkung zu bringen war. Was ferner die Oxydation der Phenole für sich allein betrifft, so ist es ja bekannt, dass Kresol und Thymol in chinonartige Verbindungen übergeführt werden können; andererseits ist es nicht zu verwundern, dass bei Phenolen, welche einer andern Art der Oxydation fähig sind, wie z. B. bei den Naphtolen, die gebräuchlichen Mittel sich als unzweckmässig erweisen.

Wenn man aber die zuweilen lebhaften, meistens unbeständigen Färbungen sieht, welche bei Bildung von Oxydationsprodukten der Phenole, sowie beim Zusammentreffen dieser Produkte mit alkalischen Flüssigkeiten eintreten, so drängt sich der Gedanke auf, dass nicht selten die Farben der Pflanzen und deren Wechsel auf solchen Vorgängen beruhen.

Es erschien nun noch geboten, substituirte Chinone resp. Phenole dieser Art von Versuchen zu unterwerfen. Chlorchinon und Thiophenol haben weitere Belege dafür geliefert, dass bei Berührung von Substanzen der genannten beiden Klassen Umsetzungen eintreten. Doch sind bisher aus diesen Processen gerade keine neue Verbindungen hervorgegangen.]

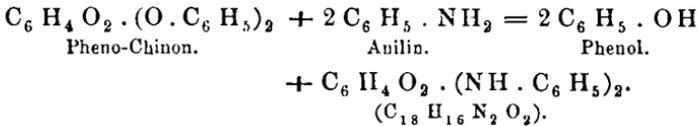
Bemerkenswerth sind folgende Einzelheiten: Wenn man Trichlorchinon mit Hydrochinon oder Pyrogallus-Säure zusammenbringt, so wird unter vollständiger Elimination des Chlors Chinhydron resp. Pyrogallo-Chinon gebildet; Tetrachlorchinon dagegen wird erst bei 100° in zugeschmolzenen Röhren von Pyrogallus-Säure reducirt und zwar zu einem Produkte, das noch den vollen Chlor-Gehalt hat: es entsteht Tetrachlorhydrochinon

(berechnet für  $C_6 H_2 Cl_4 O_2$ : 57,2 pCt. Cl, gefunden: 56,6 pCt. Cl.)

Thiophenol  $C_6 H_5 \cdot SH$ , das sich bekanntlich bei der Oxydation anders verhält, wie Phenol, wirkt wie dieses reducirend auf Chinon. Die gelben Nadeln des letzteren werden zuerst grün, indem Chinhydron entsteht und verwandeln sich nach einigem Stehen mit Thio-

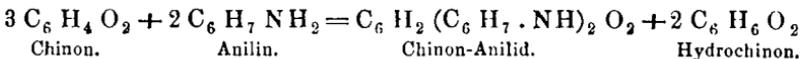
phenol in weisses Hydrochinon; ein eigenthümliches, dem Pheno-Chinon entsprechendes Produkt scheint sich dabei nicht zu bilden.

Dagegen führen folgende Beobachtungen dazu, eine bereits bekannte stickstoffhaltige Substanz mit der im Vorhergehenden charakterisirten Klasse von Verbindungen zusammenzustellen. Wenn man Pheno-Chinon mit Anilin behandelt, so erhält man rothbraune, starkglänzende, schuppige Kryställchen, denen ein starker Phenolgeruch anhaftet. Sie haben die Zusammensetzung  $C_{18} H_{16} O_2 N_2$  und bilden sich offenbar nach folgender Gleichung:

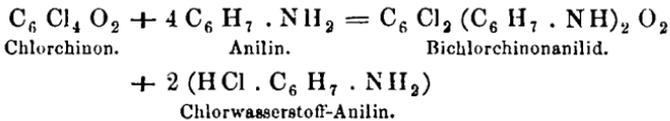


Diese Substanz ist identisch mit dem sogenannten Chinon-Anilid. A. W. Hofmann erhielt diesen Körper vor längerer Zeit aus Chinon und Anilin und gab ihm, nachdem er gleichzeitig die Natur des aus Anilin und gechlortem Chinon entstehenden Produktes erkannt hatte, die Formel:  $C_6 H_2 (NH \cdot C_6 H_5)_2 O_2 = C_{18} H_{14} N_2 O_2$  \*).

Seine Bildung wurde in Parallele mit derjenigen des Chloranil-Anilids gesetzt:



ebenso wie:



Diese, dem Entdecker sich nothwendig aufdrängende Analogie muss jetzt, wie ich glaube, verlassen werden. Das Chinon-Anilid entsteht nicht, indem Anilin-Reste an Stelle von Wasserstoff in das Chinon treten, sondern durch Anlagerung solcher Reste an die Sauerstoff-Atome des Chinons, deren gegenseitige Bindung dadurch aufgehoben wird. Als Formel des Chinon-Anilids wäre demnach

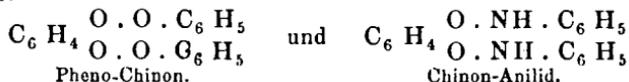


anzunehmen, wofür auch folgende Zusammenstellung spricht:

	Berechnet für $C_{18} H_{16} N_2 O_2$ .	Gefunden.	Berechnet für $C_{18} H_{14} N_2 O_2$ .
C	73,97 pCt.	73,75 pCt.	74,48 pCt.
H	5,47 -	5,58 -	4,82 -

\*) A. W. Hofmann, Jahresb. f. 1863, 415.

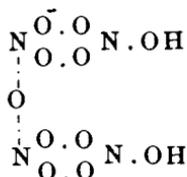
Als neue Analogie ergibt sich dann, dass Chinon bei Einwirkung auf Phenol und Anilin Substanzen von ähnlicher Natur erzeugt, nämlich:



Ich hoffe, noch Gelegenheit zu haben, das Verhalten der Stickstoffverbindungen unter den Bedingungen, welche die Hydroxyl-Derivate in so eigenthümlicher Weise verändern, allgemeiner zu behandeln.

Für heute sei nur noch der Hinweis darauf gestattet, dass es offenbar auch rein anorganische Verbindungen giebt, welche mit den hier beschriebenen in eine Klasse gehören. R. Weber hat vor Kurzem ein „Subhydrat der Salpetersäure“, kennen gelehrt, dessen Zusammensetzung durch die Formel  $\text{N}_4 \text{H}_2 \text{O}_{11}$  ausgedrückt wird\*).

Wenn man versucht, dessen Constitution wiederzugeben, so erhält man:



Diese Verkettung von Hydrat und Anhydrid durch die vorher in gegenseitiger Bindung anzunehmenden Sauerstoff-Atome ist eine ganz ähnliche, wie die bei dem Pheno-Chinon u. s. w. vorliegende. Man hat das Chinon mit Recht dem Ozon verglichen, was die Bindung der Sauerstoff-Atome in demselben anbelangt, und dürfte wohl keinen Anstand nehmen, diese Anschauung auf die Salpetersäure resp. deren Anhydrid zu übertragen; die Analogie der Constitution erklärt dann die Bildung ähnlicher Verbindungen von eigenthümlich loser Verkettung und demgemäss unbeständiger Natur.

### 226. Jul. Post: Eine neue Phenolsulfosäure.

(Eingesandt durch H. Hübner am 28. Octbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Kekulé hat (Zeitschr. f. Ch. 1867, 641) durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf das bei  $45^\circ$  schmelzende Nitrophenol eine Nitrophenolsulfosäure erhalten, die er durch einige Salze charakterisirt. — Kolbe und Gauhe haben (Ann. Chem. Pharm. 147, 71)

\*) Cfr. diese Berichte V, 804.