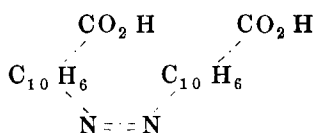


Das Studium der Zersetzungsprodukte dieses Körpers, mit dessen Untersuchung ich mich beschäftige, wird jedenfalls Aufschluss über die Richtigkeit der hier angenommenen ketonartigen Constitution desselben geben. —

Wird die Mononitronaphtoësäure mit gepulvertem Eisen und Essigsäure auf dem Wasserbade digerirt, so ist der Verlauf der Reduction ein sehr ruhiger. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit von dem harzigen Rückstande abfiltrirt und der Letztere mit Aether geschüttelt. Der abdestillirte Aether hinterlässt dann genau dasselbe Produkt, welches ich durch Behandlung der Mononitrosäure mit Zinn und Salzsäure erhalten habe. Die Analyse No. I. und II. ist mit aus Eisen und Essigsäure erhaltenen Reductionsprodukte ausgeführt worden.

Zum Schlusse will ich noch bemerken, dass es mir nicht gelungen ist, durch Einleiten von SH_2 in die heisse ammoniakalische Lösung der Nitrosäure die Amidosäure darzustellen. Die Analyse des in sehr geringer Menge erhaltenen Reductionsproduktes ergab Zahlen, die mit der Formel der Azonaphtoësäure



übereinstimmen.

	Theorie.		Versuch.
C_{22}	264	71.36	71.84
H_{14}	14	3.79	3.77
N_2	28	7.55	—
O_4	64	17.30	—
	<hr/>	<hr/>	
	370	100.00	

Laboratorium für medicinische Chemie in Bern.

276. O. Hesse: Bemerkungen über Hydrochinon und verwandte Substanzen.

(Eingegangen am 9. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In den drei Substanzen, deren Molekül durch die Formel $\text{C}_6 \text{ H}_6 \text{ O}_2$ ausgedrückt wird, nimmt man die Existenz von je zwei Hydroxylen an, welche durch ihre relative Stellung die Isomerie dieser Körper bedingen sollen. Nun hat aber Stenhouse*) gezeigt, dass in dem Resorcin 5H durch 5Cl substituirt werden können und somit den Beweis geliefert, dass das Resorcin, wenn in demselben wirklich

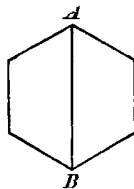
*) Annalen Chem. Pharm. 163, 182.

Hydroxyl eingelagert ist, davon höchstens eine Gruppe enthalte, vorausgesetzt, dass man dem Hydroxyl nicht die Eigenschaft beilegt, dass es seinen Wasserstoff gegen Chlor austauschen könne. Einer ähnlichen Erscheinung begegnen wir beim Tetrachlorhydrochinon, welches bekanntlich bei seiner Behandlung mit Salpetersäure und andern oxydirenden Mitteln sehr leicht 2H abgibt und das beständigere Tetrachlorchinon liefert; nur wird hier dem Hydroxyl die sonderbare Eigenschaft unterstellt, dass sich der Sauerstoff desselben von dem Wasserstoff lösen soll, um zugeführtem Sauerstoff Platz zu machen. Damit aber der ursprüngliche Sauerstoff für seinen Verlust einigermaßen schadlos gehalten werde, so schreibt man ihm die Fähigkeit zu, dass er bei der ersten Gelegenheit wieder Wasserstoff aufnehmen und abermals Hydroxyl bilden könne.

Das Hydrochinon verhält sich in vorbezeichneter Weise ganz ähnlich wie das Tetrachlorhydrochinon. Wir dürfen daraus schliessen, dass in demselben ebenfalls keine Hydroxylgruppe enthalten ist, also von einer 1,2 Stellung derselben keine Rede sein kann, sofern uns nämlich die Constitutionsformel ein möglichst getreues Bild von dem Bau des Moleküls geben soll.

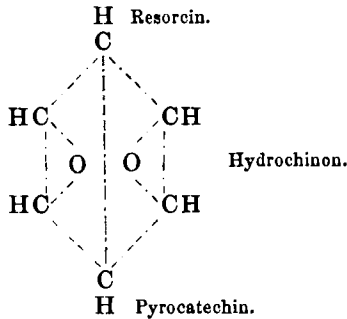
Beachtet man ferner die Thatsache, dass nicht selten zwei der fraglichen Isomeren neben einander bei ein und derselben Reaction auftreten, so sollte man glauben, dass deren Struktur eine solche sein möchte, die den Uebergang der einen Form in die andere leicht gestatte. Dieser Uebergang kann aber nur dann stattfinden, wenn die Substanz im Entstehen ist, die Atome derselben noch in Bewegung sind, sobald jedoch der Ruhepunkt der Atome eingetreten ist und das Molekül geformt, kann ein Uebergang von der einen Form in die andere nicht mehr eintreten. Dem entsprechend giebt fertig gebildetes Hydrochinon ebensowenig Resorcin als Pyrocatechin, noch lässt sich aus dem letzteren Hydrochinon darstellen.

Ich habe mir nun von den nahen Beziehungen dieser drei Isomeren zu einander Rechenschaft zu geben gesucht und bin zu der Ueberzeugung gelangt, dass die Struktur der Moleküle dieser Stoffe auf das Schema



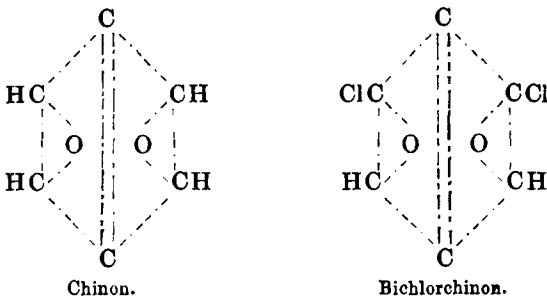
zurückzuführen sei. In diesem Schema bezeichnet A und B je einen Pol des Moleküls und die Linie AB die Axe desselben. Da ich der Meinung bin, dass jedes Kohlenstoffatom mit seinen nebenanliegenden

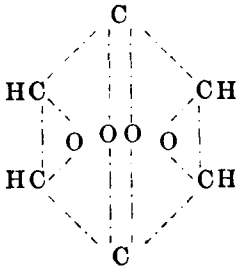
Kohlenstoffatomen durch je eine Valenz verbunden ist, so füllt sich das Schema wie folgt aus:



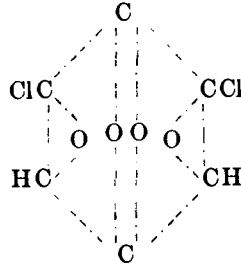
Ich behaupte ferner, dass die Veränderungen des Moleküls, insofern sie nicht auf eine Substitution hinauslaufen, nur an seinen Polen stattfinden können und zwar für ein und dieselbe Substanz nur an ein und demselben Pol — angenommen für Resorcin bei A, für Pyrocatechin dann am entgegengesetzten Pol —. Differirt die Polarität des eingeführten, oder durch äussere Einflüsse alterirten Wasserstoffs von der Polarität des gegenüber lagernden Wasserstoffatoms, so erhalten wir das Resorcin, beziehungsweise das Pyrocatechin; findet indess zwischen beiden keine Differenz statt, so resultirt das Hydrochinon.

Diese Anschauung harmonirt vollkommen mit den Zersetzungsweisen der Chinasäure. Diese Säure liefert z. B. beim Schmelzen mit Kalihydrat vorzugsweise Pyrocatechin, beim Vermischen mit Mangansuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure nur Spuren davon, dagegen in der Hauptsache anfänglich Hydrochinon, das bald in Chinhydrone und schliesslich in Chinon übergeht. In dem ersten Fall des angeführten Beispiels wird der Wasserstoff polarisirt, während im andern die vorhandene Gleichwerthigkeit desselben nicht alterirt wird und der Zustand des Moleküls eintritt, der eine Beseitigung der beiden an den Polen gelagerten Wasserstoffatome gestattet, ohne dass das Gleichgewicht des Moleküls in seinen Theilen gestört wird. Es entsteht dann das Chinon, von welchem noch weitere Derivate hier angeführt werden mögen:



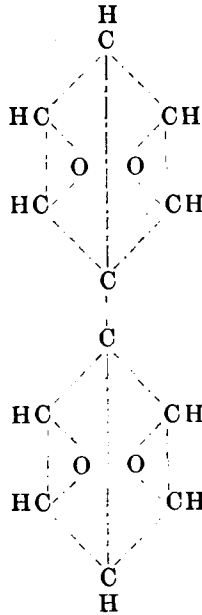


Chinonsäure
(noch nicht dargestellt).

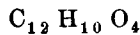


Bichlorchinonsäure
(Chloranilsäure).

Unterliegt das Chinon der Reduction, wird ihm Wasserstoff zugeführt, so macht derselbe, gleichviel an welchen Pol er sich anlagert, an dem am entgegengesetzten Pole befindlichen Kohlenstoffatome eine Valenz frei, wodurch ein zweites Molekül, welches in derselben Weise verändert worden ist, gebunden wird und das Chinhydrin entsteht:



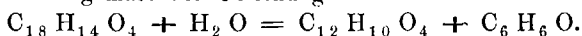
Dem Chinhydrin kommt hiernach die empirische Formel



zu. Die Richtigkeit dieser Formel wurde indess neuerdings beanstandet, indem Hr. Wichelhaus*) darauf hinwies, dass das Chin-

*) Diese Berichte V, 849.

hydron nach der Formel $C_{18}H_{14}O_6$ zusammengesetzt sein möchte und dann bezüglich seiner Constitution ein Analogon in dem Pheno-Chinon fände. Da indess die Constitution der letztern Verbindung noch nicht sicher ermittelt ist, so halte ich diese Folgerung für verfrüht. Nach meiner Ansicht ist das Pheno-Chinon als ein Chinhydron anzusprechen, in welchem der Wasserstoff an dem einen Pol durch Phenyl ersetzt ist und ich vermüthe, dass diese Verbindung bei geeigneter Behandlung mit Wasser gradauf in Chinhydron und Phenol zerfalle gemäss der Gleichung:



Nach dem Mitgetheilten wäre die Existenz von nur einem Hydrochinon zu erwarten, während aus den betreffenden Angaben über Krystallform und Schmelzpunkt gefolgert werden muss, dass zwei Verbindungen den Namen Hydrochinon tragen. So führt Groth*) an, dass er das Hydrochinon in rhomboëdrischen Krystallen erhalten habe, während es doch sonst rhombisch krystallisirte. Ich habe inzwischen wiederholt das Hydrochinon dargestellt, aber es bis jetzt nur in rhombischen Krystallen erhalten. Wird jedoch Chinon mit einem Ueberschuss von wässriger schwefliger Säure behandelt, so werden dann allerdings Rhomboëder erhalten, die indess bekanntlich eine Verbindung von schwefliger Säure mit Hydrochinon sind. Wahrscheinlich hat Groth diese Verbindung erhalten und irrthümlich für Hydrochinon gehalten.

In Bezug des Schmelzpunktes vom Hydrochinon geben Körner**) und Wichelhaus***) übereinstimmend an, dass derselbe bei $165^{\circ}C.$ liege, während ich †) denselben zu $177,5^{\circ}C.$ ermittelte. Das von mir zu der fraglichen Bestimmung seiner Zeit angewandte Material war durch Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Chinasäure erhalten worden; es war vielleicht verschieden von dem aus Chinon resp. Chinhydron erhaltenen Hydrochinon. Um mir darüber Gewissheit zu verschaffen, habe ich die fragliche Substanz wieder mittelst Bleisuperoxyd aus Chinasäure dargestellt und dieselbe mit Hydrochinon verglichen, das aus Chinhydron (mittelst Braunstein und verdünnter Schwefelsäure aus Chinasäure bereitet) dargestellt worden war. Beide Präparate zeigten in ihren Eigenschaften nicht die geringste Differenz. Vollkommen farblose Krystalle in Capillarröhrchen erhitzt schmolzen bei $172,5^{\circ}C.$ oder corr. bei $177,1^{\circ}C.$, schwach röthlich gefärbte Krystalle kamen bei $171-171,5^{\circ}C.$ in's Schmelzen und bedeutender ge-

*) Diese Berichte III, 450.

**) Annalen Chem. Pharm. 137, 217.

***) Diese Berichte V, 250.

†) Annalen Chem. Pharm. 114, 296.

färbte Krystalle sinterten bei etwa 164° C. zusammen, schmolzen jedoch erst bei etwa 168°. Beimengungen von selbst Spuren fremder Substanzen drücken also den Schmelzpunkt des Hydrochinons herab, der, wenn dieselben vom Phenol abstammen, nach den Angaben von Petersen und Baehr-Predari*) bis auf etwa 100° C. sinken kann.

Nach meinen Beobachtungen giebt es also nur ein Hydrochinon, das in absolut reinem Zustande zwischen 177,1—177,5° C. (corr.) oder bei 172—173° C. (beob.) schmilzt und aus seinen Lösungen in rhombischen Krystallen anschießt.

277. H. Abeljanz: Ueber die Einwirkung des Kaliums auf Benzol und des Bromäthyls auf Naphtalinkalium.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 9. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Gestützt auf die starke Reactionsfähigkeit des Kaliums, liess ich dasselbe bei höherer Temperatur auf Benzol einwirken, in der Erwartung, eine dem Naphtalinkalium analoge Verbindung zu erhalten.

Erhitzt man absolutes Benzol in einer zugeschmolzenen Röhre mit Kalium auf 240—250°, so verschwindet das Benzol bei Anwendung von überschüssigem Kalium vollständig. Die Reactionsmasse besteht aus einem schwarzen, dem Naphtalinkalium ähnlichen Körper, der in dünnen Schichten blaue Farbe zeigt. Wie sich voraussetzen liess, findet in der Röhre kein Druck statt; es liegt also ein Additionsprodukt vor — das Benzolkalium.

Das Benzolkalium in trockenem Zustande ist sehr explosiv. Mit Wasser zersetzt es sich ebenfalls heftig. Bei langsamer Zersetzung an der Luft oder unter einer Benzolschicht mit Wasser liefert dasselbe Diphenyl, das sich durch seinen charakteristisch angenehmen Geruch, farblose glänzende Krystallblätter, die bei 70,5° schmelzen, zu erkennen giebt.

Nach der Elementaranalyse enthält der Körper 6,6 pCt. H und 92,9 pCt. C. Diphenyl verlangt 6,5 pCt. H und 93,5 pCt. C.

Naphtalin und Kalium liefern, wie durch Berthelot bekannt, ein Additionsprodukt. Dieses wird vom Bromäthyl energisch angegriffen und aus der Reactionsmasse lässt sich ein gelber Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C^{20}H^{12}$ gewinnen. Die Formel verlangt:

	Gefunden.	
	I.	II.
C =	95,24	95,009
H =	4,76	5,020

*) Annalen Chem. Pharm. 157, 127.