

Der Vorsitzende zeigt an, dass Vorschläge zur Wahl von Vorstandsmitgliedern für 1878 beim Sekretariat eingelaufen seien und den ordentlichen Mitgliedern in statutenmässiger Weise zugehen würden.

Der Schriftführer:
E. Salkowski.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Mittheilungen.

404. C. Liebermann: Ueber die Formel des Chinhydrons. (Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Wöhler-Laurent'sche Formel des Chinhydrons $C_{12}H_{10}O_4$ wurde bekanntlich vor einigen Jahren von Wichelhaus in Folge seiner schönen Untersuchung über das Phenochinon und ähnliche Verbindungen in die, fast gleiche procentische Zusammensetzung darbietende, $C_{18}H_{14}O_6$ umgeändert. Da nun das Chinhydron durch Vermischen wässriger Chinon- und Hydrochinonlösung ohne weitere Nebenprodukte entsteht, so ist es durch die erstere Formel als eine Verbindung von 1 Mol. Chinon und 1 Mol. Hydrochinon ($C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_4O_2 + C_6H_6O_2$), durch die zweite als eine solche von 2 Mol. Chinon und 1 Mol. Hydrochinon ($C_{18}H_{14}O_6 = 2C_6H_4O_2 + C_6H_6O_2$) charakterisirt.

Als ich zur Darstellung des dem gewöhnlichen Chinhydron ganz analogen Thymochinhydrons die gemischten ätherischen Lösungen von Thymochinon und Thymohydrochinon in dem aus Wichelhaus' Chinhydronformel folgendem Verhältniss von 2 Mol. des Chinons auf 1 Mol. des Hydrochinons verdunsten liess, beobachtete ich neben den tief violetten Krystalle. des Thymochinhydrons stets zahlreiche gelbe von Thymochinon. Hiernach musste mir die neue Formel des Chinhydrons zweifelhaft, ihre Richtigstellung aber insofern wichtig erscheinen, als die ganze Gruppe der eigentlichen Chinone die Fähigkeit zur Bildung analoger Chinhydrone zu besitzen scheint. Die folgenden Versuche über das gewöhnliche Chinhydron führten zur Bestätigung der älteren Formel $C_{12}H_{10}O_4$ für diese Verbindung.

Bei der fast gleichen procentischen Zusammensetzung für die beiden Formeln $C_{12}H_{10}O_4$ und $C_{18}H_{14}O_6$ hatten nur indirecte Analysen, für welche sich verschiedene Wege darboten, Aussicht auf Erfolg. Zu einem derselben gelangt man durch folgende Betrachtungen.

Das Chinhydron unterscheidet sich von seinen beiden Generatoren (namentlich vom Hydrochinon, in geringerem Grade vom Chinon) durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser. Wäre das Chinhydron

in Wasser ganz unlöslich, so müsste man beim Vermischen in Wasser gelöster abgewogener Mengen Chinon und Hydrochinon das Gesamtgewicht beider als Chinhydrin für den Fall ausgeschieden erhalten, dass man beide Verbindungen gerade im richtigen Molekularverhältniss gemischt hätte. In allen andern Fällen müsste das Gewicht des ausgeschiedenen Chinhydrins bedeutend hinter dem Gesamtgewicht zurückbleiben, und dann ein entsprechender Ueberschuss an der einen oder anderen Verbindung sich in Lösung befinden. Letzterer lässt sich seiner Natur nach sofort erkennen, indem man etwas der vom Chinhydrin abfiltrirten Lösung einmal mit concentrirter Chinon- das andere Mal mit obensolcher Hydrochinonlösung versetzt, indem hierbei neu entstehendes Chinhydrin im ersten Fall Hydrochinon, im zweiten Chinon anzeigt¹⁾.

Ist nun die Formel $C_{12}H_{10}O_4$ die richtige, so wird die Gesamtausscheidung für den Fall eintreten, dass man 1 Mol. Chinon und 1 Mol. Hydrochinon (fast gleiche Gewichte beider) mischt; dagegen beim Mischen zweier Gewichtstheile (2 Mol.) Chinon mit 1 Gewichtstheil (1 Mol.) Hydrochinon nur $\frac{2}{3}$ des Gesamtgewichts an Chinhydrin ausfallen dürfen, und ein beträchtlicher Theil Chinon in Lösung bleiben müssen.

Für die Formel $C_{18}H_{14}O_6$ andererseits müsste gerade im letzteren Fall die Gesamtausscheidung eintreten, während für den ersten (des Mischens gleicher Moleküle) nur $\frac{2}{3}$ des Gesamtgewichts an Chinhydrin und in der Lösung Hydrochinon erhalten werden müsste.

Die vorausgesetzte Unlöslichkeit des Chinhydrins ist nun allerdings keine vollkommene und daher die Gewinnung ganz scharfer Zahlen auf diesem Wege ausgeschlossen; immerhin ist aber die Löslichkeit²⁾ gering genug, um die Entscheidung der vorliegenden Frage zu gestatten.

¹⁾ Zum feinsten Nachweis von in Wasser gelöstem Chinon kann, wie ich jedoch erst nach Beendigung dieser Versuche fand, alkoholische Hydrocörolignonlösung dienen. Setzt man 1—2 Tropfen dieser farblosen Flüssigkeit zur Chinonlösung, so färbt sich letztere sofort gelbroth und scheidet alsbald unter Wiederentfärbung die stahlblauen schillernden Nadeln von Cörolignon aus. Die Reaction ist so scharf, dass noch $\frac{1}{10000}$ Chinon oder 5 Mgr. im Liter Wasser mittelst der Cörolignonnadeln, die bei grosser Verdünnung allmählicher und heller ausfallen, nachweisbar ist. Bei grösserer Verdünnung erhält man die orange Färbung ohne Cörolignonausscheidung noch sehr scharf bis $\frac{1}{1000}$ und noch sichtbar bis ein Millionstel Chinon oder 1 Mgr. p. Lit. Die Reaction ist leicht verständlich, sie beruht auf dem Uebergang von Chinon in Hydrochinon einer- von Hydrocörolignon in Cörolignon andererseits. Nicht alle Chinone reduciren sich gleich leicht, und daher giebt z. B. Thymochinon die Reaction nicht oder ungenügend.

Das Hydrocörolignon kann in ähnlicher Weise zum feinen Nachweis vieler Oxydationsmittel benutzt werden.

²⁾ Ob man von der „Löslichkeit“ oder „Lösung“ des Chinhydrins in Wasser sprechen darf oder solche Lösung als die dissociirte Verbindung, d. h. Chinon neben Hydrochinon enthaltend betrachten muss, wage ich noch nicht zu entscheiden. Für

Die Versuche wurden immer in der Art angestellt, dass zuvor feingepulvertes, lufttrocken abgewogenes Hydrochinon einer- und Chinon andererseits für sich im Kölbchen in der eben zur Lösung erforderlichen Menge 60° warmen Wassers schnell gelöst und unter Nachspülen des einen Kölbchens mit möglichst wenig heissem Wasser gemischt wurden. Nach 12—18 stündigem Stehen wurde filtrirt, das oberflächlich abgewaschene Chinhydron lufttrocken gewogen, und das Filtrat in der angegebenen Weise auf einen Gehalt an Hydrochinon oder Chinon geprüft. Die in den einzelnen Versuchen verwendeten Flüssigkeitsmengen wurden, um den durch die Löslichkeit des Chinhydrons hervorgerufenen Fehler möglichst gleichmässig zu erhalten, nicht allzu verschieden genommen.

Die folgende Tabelle giebt die erhaltenen Resultate wieder.

die heisse Lösung von Chinhydron in Benzol scheint mir die Annahme einer Dissociation nothwendig. Erhitzt man nämlich reines Chinhydron mit Benzol im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade, so entsteht eine Lösung von der gelben Farbe des Chinons und beim Erkalten krystallisirt vor dem Ausfallen des Chinhydrons ein Theil des schweren löslichen Hydrochinons in farblosen Nadeln aus, die sich in der erkalteten Flüssigkeit allmählig vollkommen in Chinhydron zurückverwandeln.

I Versuch No.	II Mol.-Verhältniss der angewandten Substanz	III Gewicht Substanz	IV Vol. d. Filtrats Ueberschuss an	V gefunden Chinhydrone	VI berechnet nach der Formel $C_{12}H_{10}O_4$	VII Chinhydrone nach der Formel $C_{18}H_{14}O_6$
1	Chinon 1 Hydrochinon 1	1.000 Gr. 1.000 - Sa. 2.000 Gr.	45 Cc. — keiner	1.741 Gr.	1.982 Gr.	1.510 Gr.
2	Chinon c. 1 Hydrochinon c. 1	1.020 Gr. 1.103 - Sa. 2.123 Gr.	45 Cc. — wenig Hydrochinon	1.827 Gr.	2.059 Gr.	1.589 Gr.
3	Chinon 1 Hydrochinon 1	0.995 Gr. 0.997 - Sa. 1.992 Gr.	42 Cc. — keiner	1.651 Gr.	1.975 Gr.	1.511 Gr.
4	Chinon 2 Hydrochinon 1	1.956 Gr. 0.978 - Sa. 2.934 Gr.	— — Chinon	1.869 Gr.	1.937 Gr.	2.895 Gr.
5	Chinon 2 Hydrochinon 1	1.000 Gr. 0.500 - Sa. 1.500 Gr.	40 Cc. — Chinon	0.866 Gr.	0.991 Gr.	1.482 Gr.
6	Chinon 2 Hydrochinon 1	0.900 Gr. 0.450 - Sa. 1.350 Gr.	37 Cc. — Chinon	0.842 Gr.	0.892 Gr.	1.334 Gr.
7	Chinon 1 Hydrochinon 2	0.750 Gr. 1.500 - Sa. 2.250 Gr.	33 Cc. — Hydrochinon	1.334 Gr.	1.515 Gr.	1.147 Gr.

Die Tabelle lehrt nun, dass, wie es die Formel $C_{12}H_{10}O_4$ fordert, nur in den Versuchen 1—3 bei Anwesenheit gleicher Moleküle eine fast vollständige Ausscheidung des Gesamtgewichts von Chinon und Hydrochinon als Chinhydrone stattfindet; der an dieser Summe fehlende aus einem Vergleich der Spalten V und VI ersichtliche kleine Rest ist wohl unbedenklich auf die auch aus directen Bestimmungen erschlossene Löslichkeit des Chinhydrone und in der Natur derartiger Versuche liegende Verluste zu setzen. Für die Formel $C_{18}H_{14}O_6$

müsste in diesen Fällen, wie ein Vergleich der Spalten V und VII zeigt, eine weit geringere Ausscheidung von Chinhydron als die thatsächlich festgestellte stattgefunden haben, und gleichzeitig in Lösung grössere Mengen Hydrochinon nachweisbar gewesen sein, was, ausser in geringem Grade in Versuch 2, wo auch schon für das Molekularverhältniss 1:1 überschüssiges Hydrochinon vorhanden, nicht der Fall war.

Ebenso zeigen die Versuche 4—6, in welchen 2 Mol. Chinon auf 1 Mol. Hydrochinon genommen sind, die Unrichtigkeit der Formel $C_{18}H_{14}O_6$. Nach dieser müsste hier fast die Gesamtmenge, nicht wie die Versuche ergaben, weniger als $\frac{3}{4}$ derselben an Chinhydron gefunden werden. Diese grosse Differenz lässt sich nicht mehr auf die Löslichkeit des Chinhydrons schieben. Auch findet man in Lösung viel freies Chinon, wodurch die Ursache der geringen Chinhydronausbeute genügend klar wird. Dies sind aber gerade die Verhältnisse und sehr annähernd die Zahlen, welche die Formel $C_{12}H_{10}O_4$ erfordert.

Versuch 7 ist nur angestellt um zu zeigen, dass auch ein Ueberschuss von Hydrochinon auf die Zusammensetzung des Chinhydrons ohne Einfluss bleibt.

Demnach entscheiden alle Versuche zu Gunsten der Formel $C_{12}H_{10}O_4$ des Chinhydrons. Offenbar sind auch die andern Chinhydronen in ähnlicher Weise aus gleichen Molekülen des Chinons und Hydrochinons zusammengesetzt. Wenigstens liess eine Mischung gleicher Gewichte Thymochinon und Thymohydrochinon neben Thymochinhydron kein Thymochinon mehr im Verdunstungsrückstand erkennen.

Berlin, Organ. Labor. d. Gewerbeakademie.

405. C. Liebermann und H. Plath: Ueber Pseudopurpurin.

Wir haben einige Versuche angestellt, um uns zu vergewissern, ob das Pseudopurpurin wirklich die ihm neuerdings von Rosenstiehl zugewiesene Constitution einer Purpurincarbonensäure $C_{14}H_4(OH)_3 \cdot O_2 \cdot CO_2H$ besitzt und sind zu einer Bestätigung dieser Ansicht gelangt.

Es hat sich zunächst gezeigt, dass die dieser Formel entgegenstehende Schwierigkeit¹⁾, welche in dem von verschiedenen Forschern bisher immer über 1 pCt. zu hoch gefundenen Kohlenstoffgehalt der Substanz lag, sich beseitigen lässt, wenn man das Rohpseudopurpurin zuerst mehrmals mit Chloroform auszieht, und dann den Rest aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt. So wurde eine, in kleinen rothen,

¹⁾ Siehe auch H. Plath. Diese Berichte 1877, S. 614.