

483. R. Nietzki: Zur Darstellung der Chinone und Hydrochinone.
(Eingegangen am 12. Novbr.: verlesen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Obwohl das Chinon fast nie mehr aus Chinasäure dargestellt wird, bietet die Beschaffung grösserer Mengen doch immer noch erhebliche Schwierigkeiten, und in den Preislisten der chemischen Fabriken ist ein Preis für dasselbe verzeichnet, der dem des metallischen Goldes ziemlich nahe kommt.

Das von mir bei Darstellung des Toluchinons eingeschlagene Verfahren ¹⁾ lässt sich nun auch mit Vortheil für die Darstellung des Chinons anwenden; in letzter Zeit habe ich jedoch eine Methode gefunden, welche, namentlich wenn es sich um Darstellung von Hydrochinon handelt, die Vorige überflüssig macht.

Bei Gelegenheit einer Untersuchung des Anilinschwarz fand ich, dass dieser Körper beim Erhitzen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure reichliche Mengen von Chinon giebt.

Suspendirt man das Anilinschwarz in verdünnter Schwefelsäure und fügt nach und nach Kaliumbichromatlösung hinzu, so verschwindet der schwarze Körper nach einiger Zeit vollständig, während gleichzeitig ein starker Chinongeruch auftritt. Durch Destillation mit Wasserdämpfen wurde nun eine erhebliche Menge Chinon erhalten, da diese jedoch nicht der Menge des völlig verschwundenen Anilinschwarz entsprach, schien es mir von Interesse, zu erfahren, was aus diesem geworden sei und ich schüttelte deshalb den Inhalt des Destillirgefässes mit Aether aus.

Beim Verdunsten liess derselbe nun reichliche Mengen eines farblosen, krystallinischen Körpers zurück, welcher leicht als Hydrochinon erkannt wurde. Das Hydrochinon ist also hier das erste Oxydationsprodukt der schwarzen Base.

Da sich nun das Anilinschwarz völlig glatt bei Einwirkung fast aller sauren Oxydationsmittel auf Anilinsalze bildet, so war es hier nicht nöthig, zuerst diesen Körper darzustellen, man konnte direct Anilinsulfat mit der nöthigen Vorsicht oxydiren.

Das Auftreten von Chinon bei der Oxydation des Anilins ist übrigens schon vor langer Zeit von Hrn. A. W. Hofmann beobachtet worden. Die Bildung von Hydrochinon scheint hier bis jetzt übersehen zu sein.

Man hat es nun ganz in seiner Gewalt, je nach der Quantität des hinzugefügten Oxydationsmittels, Hydrochinon oder Chinon zu erzeugen; die Ausbeute ist im letzteren Falle jedoch stets viel geringer. Aus Anilin konnten 16—18 pCt. Hydrochinon, an Chinon jedoch im Maximum 8—9 pCt. erhalten werden. Ueberhaupt scheint der Uebergang in Chinon kein völlig glatter zu sein.

¹⁾ Diese Berichte X, 833.

Zur Darstellung von Hydrochinon operirt man in folgender Weise: 1 Th. Anilin wird in 8 Th. mit dem doppelten Volum Wasser verdünnter Schwefelsäure gelöst und zu der erkalteten Flüssigkeit $2\frac{1}{2}$ Th. Kaliumbichromat in Form der kalt gesättigten Lösung allmählig hinzugefügt. Zu starke Erhitzung ist durch Abkühlen zu mässigen. Zu Anfang geseht das Gemisch zu einem dicken, grünen Brei von Anilinschwarz. Nach und nach löst sich jedoch alles zu einer schmutzig braunen Flüssigkeit. Man leitet jetzt einen Ueberschuss von schwefliger Säure ein, filtrirt und schüttelt mit Aether aus. Nach dem Abdestilliren des letzteren erhielt man das Hydrochinon in Gestalt einer schwachbräunlichen Krystallmasse. 30 Gr. Anilin gaben 5.3 Gr., 50 Gr. Anilin 8.2 Gr. rohes Hydrochinon.

Mit derselben Leichtigkeit lässt sich aus Orthotoluidin das Hydrotoluchinon erhalten. Für die Darstellung der Chinone vermehrt man das Oxydationsmittel und zwar thut man am besten dasselbe in kleinen Quantitäten unter jedesmaligem Abdestilliren des gebildeten Chinons hinzuzufügen. Bei der leichten Bildung des Toluchinons muss es wunderbar erscheinen, dass dieser Körper so lange übersehen wurde. Der Grund liegt wohl hauptsächlich in der grossen Aehnlichkeit, welche dasselbe mit dem Chinon zeigt. Abgesehen von seinem viel niedrigeren Schmelzpunkt lässt sich das Toluchinon jedoch sofort durch seine Krystallform vom Chinon unterscheiden. Das Toluchinon bildet scharf zugespitzte rhombische Blättchen, das Chinon hingegen lange, sehr dünne Nadeln.

Das Hydrotoluchinon zeichnet sich von dem Hydrochinon durch viel grössere Löslichkeit in Wasser aus und lässt sich aus diesem Grunde daraus nur schwierig krystallisiren.

Ein vorzügliches Krystallisationsmittel für Hydrochinon und Hydrotoluchinon ist rohes Toluol, welches namentlich letzteres in der Hitze sehr leicht unter Zurücklassung der Schmieren löst und beim Erkalten fast vollständig auskrystallisiren lässt.

Der Bildung von Hydrotoluchinon aus Orthotoluidin geht die eines wahrscheinlich dem Anilinschwarz homologen Körpers voraus.

Ich gedenke der Gesellschaft über diese interessanten Körper bei einer anderen Gelegenheit Mittheilung zu machen, hier mag es genügen, dass dieselben aus der ursprünglichen Base durch Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen entstehen. In welcher Weise bei der weiteren Oxydation der Stickstoff austritt, ist mir noch nicht recht klar. Die bei der Oxydation auftretende Gasentwicklung ist zu gering, um ein Entweichen desselben in Gasform annehmen zu können.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.