

506. B. Nietzki: Zur Kenntniss der Chinhydrone.

(Eingegangen am 23. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Die von Hrn. Liebermann vor Kurzem¹⁾ publicirten Versuche zur Feststellung der Chinhydroneformel waren insofern für mich von hohem Interesse, als ich zur Zeit damit beschäftigt war, einige dem Chinhydrone analoge Produkte aus der Toluolreihe zu untersuchen.

Da nun die Zusammensetzung des Chinhydrone für alle diese Körper massgebend sein dürfte, stellte ich einige Versuche an, deren Resultate für die Entscheidung dieser Frage vielleicht nicht ganz unwichtig sind.

Bei früheren Versuchen, welche den Zweck hatten, für die Darstellung von Chinon und Toluchinon eine ergiebige Darstellungsmethode zu finden, war es mir häufig um eine quantitative Bestimmung dieser Körper in wässrigen Lösungen zu thun.

Vorausgesetzt nun, dass die Chinone durch schweflige Säure glatt in Hydrochinone übergeführt und diese zu Schwefelsäure oxydirt wird, hat man nur nöthig die Menge der gebrauchten schwefligen oder die der gebildeten Schwefelsäure zu bestimmen, um daraus die des vorhandenen gewesenen Chinons berechnen zu können. Da, wie ich mich überzeugt habe, freies Jod auf das gebildete Hydrochinon ohne Einfluss ist, indem eine durch einen Tropfen Jodstärke gebläute Lösung desselben stundenlang ihre Farbe behält, so kann man einfach eine titrirte Schwefligsäurelösung hinzufügen und den Ueberschuss mit Jodlösung zurückmessen.

Dabei sind natürlich die von Bunsen für dieses Titirverfahren gegebenen Concentrationsverhältnisse einzuhalten.

Die nachstehenden Versuche zeigen nun, dass die Oxydation der schwefligen Säure durch Chinon ebenso glatt geht wie durch Jod, Chromsäure u. s. w. Die abgewogenen Mengen des sublimirten und darauf geschmolzenen Chinons wurden in einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben mit einem Ueberschuss der titrirten Schwefligsäurelösung übergossen, gut verstopft und nach vollständiger Lösung unter Zusatz von Stärkekleister mit $\frac{1}{10}$ Jodlösung zur Blaufärbung titirt.

Versuch	abgewogene Chinonmenge Gr.	zugefügte H ₂ SO ₃ -Lös. Cc.	die zugefügte, H ₂ SO ₃ -Lös. entsprech Cc. $\frac{1}{10}$ J	zum Zurück- titriren ver- brauchte $\frac{1}{10}$ J- Lösung Cc.	gefundene Chinonmenge Gr.
1	0.0705	200	22.4	9.2	0.0712
2	0.1467	300	33.6	6.2	0.1479
3	0.1115	200	22.4	1.0	0.1155
4	0.1460	300	33.6	6.3	0.1474
5	0.1811	400	44.2	10.5	0.1819

¹⁾ Diese Berichte X, 1614.

Die Brauchbarkeit dieses Titrirverfahrens giebt nun ein einfaches Mittel an die Hand, um über die Formel des Chinhydrons ins Klare zu kommen.

Vergleicht man die alte Wöhler'sche Formel mit der Wichelhaus'schen, so findet man, dass sie sich nur in dem relativen Wasserstoffgehalt davon unterscheidet.

Um einen besseren Ueberblick zu gestatten, will ich für vorliegenden Zweck $C_{12}H_{10}O_4$ in $C_{18}H_{15}O_6$ umändern. Dieser Ausdruck unterscheidet sich von der Wichelhaus'schen Formel $C_{18}H_{14}O_6$ um den Mehrgehalt von 1 H.

Chinhydron muss nun durch H_2SO_3 ebenso glatt reducirt werden wie Chinon, denn es tritt bei Reduction des letzteren als Zwischenprodukt auf.

Die Formel $C_{18}H_{14}O_6$ hat nun 4, die Formel $C_{18}H_{15}O_6$ nur 3 Wasserstoffatome nöthig, um in $C_{18}H_{18}O_6 = 3C_6H_6O_2$ überzugehen, und die für diese Ueberführung verbrauchte Schwefligsäuremenge muss daher nothwendig in demselben Verhältniss stehen.

Die letzte Colonne der nachstehenden Zahlentabelle giebt nun das durch den Versuch ermittelte Verhältniss der addirten Wasserstoffmenge zu dem für beide Formeln fast gleichen Molekulargewicht ($C_{18}H_{14}O_6 = 326$, $C_{18}H_{15}O_6 = 326$) an.

Ueber Schwefelsäure im Vacuum getrocknetes Chinhydron wurde in gleicher Weise wie oben das Chinon behandelt.

Versuch	angewandte Substanz Gr.	angewandte H_2SO_3 -Lös. Cc.	die angew. H_2SO_3 -Lös. entsprach $\frac{1}{10}$ J-Lös. Cc.	zum Zurücktitriren gebrachte $\frac{1}{10}$ J-Lösung Cc.	Verhältniss der addirten H-Menge zum Molekül des Chinhydrons
1	0.1800	200	22.4	6.2	2.94
2	0.2013	200	22.2	3.7	3.03
3	0.2005	200	22.1	3.7	3.003
4	0.2730	300	33.15	7.85	3.03
5	0.1965	200	22.1	4.0	3.01
6	0.2055	200	22.1	3.0	3.03
7	0.2250	200	24.2	3.2	3.05
8	0.1495	125	15.1	1.4	2.99

Dieses Verhältniss kommt nun der für die Formel $C_{18}H_{15}O_6$ verlangten Zahl 3 so nahe, dass die Formel $C_{18}H_{14}O_6$, welche 4 verlangt, kaum noch zu halten sein dürfte.

Für die Formel $C_{18}H_{14}O_6$ hätte $\frac{1}{3}$ mehr an H_2SO_3 verbraucht werden müssen. Die verbrauchte Menge der letzteren entsprach beispielsweise bei Versuch 1 16.2 Cc. $\frac{1}{10}$ Jodlösung. Für die Formel $C_{18}H_{14}O_6$ hätte sie 22 Cc. entsprechen müssen.

Ich bin hier also zu demselben Resultate gelangt, welches Hr. Liebermann auf einem ganz anderen Wege erhalten hat, und

es muss daher wohl die alte Wöhler'sche Formel $C_{12}H_{10}O_4$ trotz der schönen Analogieen, welche die Wichelhaus'sche in den Phenochinonen findet, restituirt werden.

Das Toluchinhydron, welches ich früher flüchtig beschrieb ¹⁾, eignet sich wenig für obige Versuche, weil es sich wegen seiner leichten Löslichkeit schwierig reinigen lässt. Es scheidet sich niemals aus der vermischten wässrigen Lösung seiner Componenten aus, ein Umstand, der zur Unterscheidung des Toluchinons vom Chinon benutzt werden kann.

Mischt man wässrige Lösungen von Toluchinon und gewöhnlichem Hydrochinon, andererseits von gewöhnlichem Chinon und Hydrotoluchinon, so werden Körper erhalten, deren Untersuchung, sowie die der Toluchinonderivate überhaupt ich mir vorbehalte. Ich benutze diese Gelegenheit, um über das kürzlich mitgetheilte Darstellungsverfahren der Hydrochinone einiges zu berichten.

Ich gab dort die Ausbeute an Hydrochinon aus Anilin auf 16 bis 18 pCt. an. Ich hatte meine Aufmerksamkeit damals hauptsächlich auf die Darstellung von Hydrotoluchinon gewendet. In der That erhält man von diesem selten mehr als die obige Menge, besonders wenn das Orthotoluidin nicht frei von der Paraverbindung ist. In letzter Zeit ist es mir jedoch gelungen, die Ausbeute an Hydrochinon aus Anilin auf mehr als das Doppelte dieser Zahl zu steigern.

Es wurde zu diesem Zweck 1 Th. Anilin in 8 Th. Schwefelsäure und 15 Th. Wasser gelöst und nach und nach unter Umschütteln $3\frac{1}{2}$ Th. gepulverten Kaliumbichromats hinzugefügt. Man kühlt im Nothfall etwas ab, gewöhnlich ist dieses jedoch kaum nöthig. Nach beendigter Reaction wird ein Ueberschuss von SO_2 eingeleitet, filtrirt und mit Aether ausgeschüttelt. 30 Gr. Anilin gaben 12 Gr. einer Krystallmasse, aus welcher durch Umkrystallisiren aus Toluol 10 Gr. fast reines Hydrochinon resultirten.

Das Hydrochinon dürfte hierdurch zu einem leicht und in jeder Quantität zu beschaffenden Material werden.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

507. H. Wichelhaus: Zur Chinhydron-Formel.

Da die Discussion über meine Chinhydron-Formel weiter geht, so dürfte es richtig sein, dass ich zunächst einmal bloß mit Worten ausdrücke, was ich mit Hilfe von Formeln genügend klar dargestellt zu haben glaube.

Nach meiner Meinung sind Phenochinon, Chinhydron und Pyrogallochinon Körper, welche dadurch entstehen, dass je ein Molekül

¹⁾ Diese Berichte X, 834.