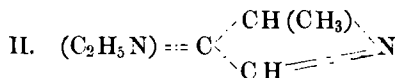
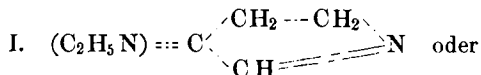
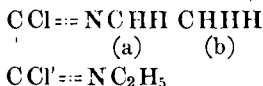


anders beim Oxaläthylin und Oxalpropylin. Nimmt man selbst die oben für das Oxalmethylin aufgestellte Formel als sicher stehend an, so würde bei analoger Bildungsweise dem Oxaläthylin immer noch die Formel



zukommen können, je nachdem man annimmt, dass das Imidchlorid



das mit a und b bezeichnete Wasserstoffatom mit Cl' verliert, um in die Base überzugehen.

Diese Frage, ob die höheren Oxaline sich in ihrer Constitution wesentlich vom Oxalmethylin unterscheiden (wie Formel I für das Oxaläthylin angiebt)¹⁾, oder ob sie wirkliche Homologe desselben sind (wie Formel II ausdrückt), dürfte sich entscheiden lassen, wenn man zur Synthese eines Oxalins von einem Amid mit tertiärem Kohlenstoffradikal ($\text{R}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2$) ausgeht.

137. H. Schulz: Ueber die Einwirkung von Säurechloriden und Bromiden auf Chinone.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 16. März.)

Die Einwirkung von Säurechloriden resp. Bromiden auf Chinone ist noch sehr wenig untersucht worden; es liegen in dieser Beziehung nur die Versuche von Graebe²⁾ über die Einwirkung von Chloracetyl auf Tri- und Tetrachlorchinon vor; die Chinone selbst sind nicht untersucht worden. Es schien mir nun nicht ohne Interesse zu sein, eine Reihe derartiger Versuche anzustellen, einerseits um die eintretenden Reaktionen genauer zu ermitteln, andererseits um festzustellen, ob die bekannteren Chinone sich jenen Reagentien gegenüber gleich verhalten.

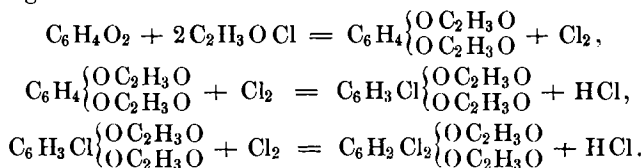
Die Versuche sind zunächst mit Benzo- und Thymochinon durchgeführt worden und sollen noch auf die Naphtochinone und auf Phenanthrenchinon ausgedehnt werden; es hat sich dabei er-

¹⁾ Vergl. auch diese Berichte XIV, 524.

²⁾ Ann. Chem. 146, 13.

geben, dass Säurechloride und -bromide in ähnlicher Weise auf die genannten Chinone reagiren, wie Chlor- resp. Bromwasserstoff auf Benzochinon; es entstehen gechlorte und gebromte Hydrochinonäther und auch hier muss ähnlich wie bei den von Wichelhaus¹⁾, von Sarauw²⁾, sowie von Levy und G. Schultz³⁾ mit den Halogenwasserstoffen angestellten Versuchen angenommen werden, dass die betreffenden Chlor- resp. Bromanhydride sich in freies Halogen und Säureradical spalten; letzteres addirt sich zum Chinon und Wasserstoffatome der entstandenen Hydrochinonäther werden durch das freie Halogen substituirt. Bei Anwendung von Acetyl- resp. Benzoylchlorid konnte allerdings kein freies Chlor nachgewiesen werden, wohl aber freies Brom bei Anwendung von Acetylbromid. Das Hauptprodukt der Einwirkung ist stets eine Monohalogenverbindung; beim Benzochinon wurde aber ausserdem ein Bihalogenderivat erhalten und einmal auch ein Aether des Hydrochinons, was durchaus mit der angenommenen Reaktion in Einklang steht.

Die Reaktionen lassen sich für das Benzochinon durch folgende Gleichungen ausdrücken:



Auch mit Monochlorchinon sind einige Versuche angestellt worden; dasselbe verhält sich genau wie Chinon.

Benzochinon und Acetylchlorid.

Die Einwirkung geht in gelinder Wärme vor sich; die entstandenen Verbindungen scheiden sich auf Wasserzusatz sofort fest aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden lange, farblose Nadeln erhalten, welche bei 138—140° C. schmolzen und 26.7 pCt. Cl enthielten, während die Formel $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})_2$ 27 pCt. verlangt. Die Verbindung ist identisch mit der von Levy und Schultz dargestellten α -Verbindung, deren Schmelzpunkt zu 141° C. angegeben wird.

Beim Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure wurden bei 166 bis 168° C. schmelzende Nadeln des Dichlorhydrochinons erhalten und aus diesem durch Oxydation Dichlorchinon von 159—160° C. Schmelzpunkt.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1504.

²⁾ Ann. Chem. 209, 93.

³⁾ Ann. Chem. 210, 133.

Neben den Nadeln der Dichlorverbindung scheiden sich bald dicke Tafeln der Monochlorverbindung aus. Durch Auslesen und Umkrystallisiren wurden sie gereinigt und stimmten dann in allen Eigenschaften mit dem Chlorhydrochinondiacetat,



von Levy und Schultz überein (Schmelzpunkt 72°C . — 15.55 pCt. Cl). Beim Verseifen wurde Chlorhydrochinon von $103\text{—}104^\circ\text{C}$. Schmelzpunkt erhalten (Levy und Schultz, 106°C .); aus diesem durch Oxydation Chlorchinon von $37\text{—}38^\circ\text{C}$. Schmelzpunkt.

Die letzten Laugen enthielten ölige Produkte, welche nicht krystallisiren wollten; durch Zusatz von Natronlauge gingen dieselben in Lösung und nach dem Ansäuern gab diese Lösung an Aether Hydrochinon und Monochlorhydrochinon (Schmelzpunkt 103°C . — 23.88 pCt. Cl) ab, welche in Form von Acetylverbindungen in den Mutterlaugen gewesen sein müssen.

Benzochinon und Acetyl bromid.

Beide Körper reagiren unter Entwicklung von Bromwasserstoff und freiem Brom lebhaft auf einander ein und nach dem Verjagen der Bromwasserstoffsäure durch gelindes Erwärmen erstarrt die Masse krystallinisch. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol scheiden sich zunächst farblose Krystallblättchen von 159.5°C . Schmelzpunkt aus. Dieselben haben die Zusammensetzung eines Dibromhydrochinondiacetats; sie lassen sich mit verdünnter Schwefelsäure leicht verseifen und geben ein Dibromhydrochinon, welches durch Eisenchlorid in Dibromchinon übergeht.

Dibromhydrochinondiacetat, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\left\{\begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{OC}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}\right.$, wird von heissem Petroläther ziemlich leicht aufgenommen, ebenso von Benzol und scheidet sich auf Zusatz von Benzin in feinen Nadelchen ab. Aus warmem Eisessig, worin es sehr leicht löslich, krystallisirt es bei vorsichtigem Zusatz von Alkohol in schönen Nadeln vom Schmelzpunkte 159.5° . Sehr leicht löslich in Chloroform und in Aether.

Die bisher ausgeführten Analysen ergaben einen zu hohen Bromgehalt, was wahrscheinlich durch eine Beimengung von Dibromhydrochinon verursacht wurde. Da letzteres selbst durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol nicht entfernt werden konnte, so darf wohl angenommen werden, dass sich der Aether beim Kochen mit Alkohol stets in kleinen Quantitäten in Dibromhydrochinon und Essigsäure spaltet. (Vergl. Nietzki, diese Berichte XI, 469.)

Das Dibromhydrochinondiacetat lässt sich sehr leicht durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure verseifen. Aus der Lösung krystallisirt in langen, farblosen Nadeln ein Dibromhydrochinon,

das sich den Eigenschaften nach als das von Sarauw ¹⁾ dargestellte vom Schmelzpunkte 188° erwies.

Löst man das Dibromhydrochinon in Essigsäureanhydrid, erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade und setzt dann Wasser zu, so krystallisirt das reine Dibromhydrochinondiacetat aus der Lösung in feinen Nadelchen aus. Es besitzt den Schmelzpunkt 161° C.

Durch Oxydation des Dibromhydrochinons mit Eisenchlorid erhält man leicht Dibromchinon von 188° Schmelzpunkt. Es ist das von Sarauw ²⁾ bereits dargestellte Produkt.

In der Mutterlauge des Dibromids ist in grösserer Menge der Monobromhydrochinonäther enthalten; man fällt am besten mit Wasser, entfernt aus dem öligen Produkt mit möglichst wenig Natronlauge etwaige lösliche Bestandtheile und reinigt den weissen, körnigen Rückstand durch Umkrystallisiren aus Alkohol.

Man erhält weisse Nadelchen von 71–73° Schmelzpunkt.

Die Analysen ergaben:

43.5 pCt. C,
3.72 » H,
31.3 pCt. und 31.5 » Br.

Die Formel $C_6H_3Br \begin{cases} OC_2H_3O \\ OC_2H_3O \end{cases}$ verlangt:
43.9 pCt. C,
3.72 » H,
29.3 » Br.

Monobromhydrochinondiacetat löst sich sehr leicht in Alkohol, daraus durch Wasser in feinen Nadelchen fällbar. Aus warmem Petroläther krystallisirt es in zarten, zu Warzen gruppirten, spiessigen Kryställchen. Sehr leicht löslich in Benzol und warmem Benzin, ebenso in Eisessig.

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sich das Bromhydrochinondiacetat leicht in Bromhydrochinon und Essigsäure. Durch Aether wird der Lösung Bromhydrochinon entzogen, welches in allen Eigenschaften mit dem von Wichelhaus ³⁾ und Sarauw ⁴⁾ erhaltenen Monobromhydrochinon übereinstimmte (110–112° Schmelzpunkt). Erhalten 42.09 pCt. Brom, die Formel $C_6H_3Br(OH)_2$ verlangt 42.3 pCt. Br.

Umgekehrt lässt sich das Bromhydrochinon durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid leicht in das Diacetat zurückverwandeln. Es

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 209.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 209.

³⁾ Diese Berichte XII, 1500.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 209.

resultiren beim Ausziehen der Lösung mit Aether weisse Nadelchen von 71—72° Schmelzpunkt.

Durch Oxydation mit Eisenchlorid erhält man Bromchinon, identisch mit dem von Sarauw dargestellten Bromchinon, Schmelzpunkt 55—56°.

Aus der alkalischen Flüssigkeit konnte nach dem Ansäuern durch Aether noch Monobromhydrochinon erhalten werden, welches in seinen Eigenschaften mit dem zuerst gewonnenen übereinstimmte.

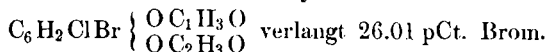
Monochlorchinon und Acetylchlorid.

Monochlorchinon löst sich in Acetylchlorid mit gelbrother Farbe auf. Nach einiger Zeit scheiden sich farblose Krystalle aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 141° C. zeigten. Die Eigenschaften ergaben das bekannte Dichlorhydrochinondiacetat; andere Verbindungen waren nicht entstanden.

Mit verdünnter Schwefelsäure verseift, ergab dasselbe farblose, spiesige Krystalle von Dichlorhydrochinon, welche bei der Oxydation mit Eisenchlorid leicht in Dichlorchinon von 159° Schmelzpunkt übergeführt werden konnten.

Monochlorchinon und Acetylbromid.

Es wurde 1 Theil Chlorchinon in 2 Theilen Acetylbromid gelöst. Die Lösung erhitzt sich sehr bald unter Ausstossung von Bromwasserstoff und Bromdämpfen. Nach dem Erkalten wird die hellgelbe Lösung fest. Man erwärmt auf dem Wasserbade zur Entfernung von überschüssigem Brom und Bromwasserstoff und löst das rein weisse Reaktionsprodukt in heissem Alkohol. Man erhält feine, weisse Nadelchen vom Schmelzpunkte 145—146° C. Die Analyse ergab 26.07 pCt. Brom, die Formel für Chlorbromhydrochinondiacetat:



In viel heissem Petroläther ist dasselbe löslich, daraus beim Erkalten in kurzen Nadelchen anschliessend. Von kaltem Alkohol wird es sehr schwer aufgenommen, leichter von heissem Alkohol; heisser Eisessig löst es leicht, ebenso Chloroform und Benzol.

Durch verdünnte Schwefelsäure wird es leicht verseift. Aus der warmen Lösung scheidet sich Chlorbromhydrochinon in langen, feinen Nadeln von 171—172° Schmelzpunkt aus.

Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger leicht in heissem Wasser, woraus es beim Erkalten in langen Nadeln erhalten wird. In kaltem Petroläther schwierig löslich, leichter in heissem.

Durch Oxydation mit Eisenchlorid geht das Chlorbromhydrochinon leicht in Chlorbromchinon von 172° Schmelzpunkt über.

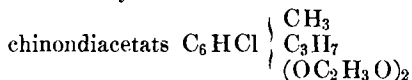
Die beiden letzteren Verbindungen werden auch von Levy und Schultz erwähnt, aber ohne Angabe der Schmelzpunkte.

Aus diesen Versuchen darf wohl geschlossen werden, dass sich die Substitutionsprodukte des Benzochinons Säurechloriden resp. Bromiden gegenüber ebenso verhalten wie das Chinon, und man wird daher auch auf diesem Wege zu denjenigen höheren Substitutionsprodukten des Chinons gelangen können, welche Levy und Schultz mit Hilfe von Halogenwasserstoffen dargestellt haben.

Thymochinon reagirt ebenfalls sehr leicht mit Säurechloriden resp. Bromiden; die entstehenden schön krystallisirenden Verbindungen sind Monoderivate, lassen sich aber leider nicht so leicht verseifen wie die Benzochinonderivate, und ist es mir daher nicht möglich gewesen, vom Thymochinon ausgehend, höhere Substitutionsprodukte darzustellen. Ich habe, da diese Verbindungen noch gar nicht untersucht worden sind, viele Versuche angestellt, aber ohne nennenswerthe Erfolge.

Thymochinon und Acetylchlorid.

Es wurde 1 Theil Thymochinon in 2 Theilen Acetylchlorid gelöst und die hellgelbe Lösung in zugeschmolzener Röhre etwa drei Stunden lang auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre entweicht Salzsäuregas; Chlorentwicklung konnte nicht wahrgenommen werden. Der ölige Röhreninhalt erstarrt allmählich beim Behandeln mit Wasser. Es wurde in möglichst wenig Alkohol gelöst, mit Thierkohle gekocht und der Krystallisation überlassen. Es scheiden sich grosse, wasserhelle Krystalle von 85—89° C. aus. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig erhielt ich grosse Krystalle vom Schmelzpunkt 87—88° C. Die Analyse führte auf die Formel des Monochlorthymohydro-



Gefunden
12.36 pCt. Cl.

Berechnet
12.47 pCt. Cl.

In Alkohol und in Aether ist diese Verbindung sehr leicht löslich, weniger in Petroläther. Aus letzterem Lösungsmittel scheidet sie sich in Warzen aus, welche von spitzen, rhombenförmigen Blättchen gebildet werden; aus der Lösung in Eisessig werden grosse, klare, messbare Krystalle erhalten.

Thymochinon und Acetylbromid.

Acetylbromid wirkt bereits im offenen Reagenzrohr auf Thymochinon ein; man erwärmt schwach und giesst, nachdem die Ent-

wickelung von Bromwasserstoff und Bromdämpfen beendet ist, in kaltes Wasser. Die getrocknete Masse wird wiederholt aus Petroläther umkrystallisirt, wodurch rhomboëderähnliche Krystalle von 91° Schmelzpunkt erhalten werden.

Die Analyse ergab:

50.81 pCt. C; 5.6 und 5.17 pCt. H;

22.72 und 24.30 pCt. Br.

während die Formel $C^9HBr \left\{ \begin{array}{l} O(C_2H_3O)_2 \\ CH_3 \\ C_3H_7 \end{array} \right.$ verlangt:

51.06 pCt C; 5.17 pCt. H; 24.31 pCt. Br.

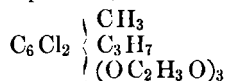
In Alkohol löst sich das Monobromthymohydrochinondiacetat leicht auf. Durch langsames Verdunsten der Lösung erhält man grosse, klare, rhomboëderähnliche Krystalle von 91° Schmelzpunkt. In Petroläther löst es sich etwas schwieriger, leicht in warmem Eisessig.

Durch Einwirkung von Brom auf die ätherische Lösung des Monobromderivates konnte ich Bibromdiacetylthymohydrochinon von 121—122° Schmelzpunkt darstellen. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in rektangulären, farblosen Tafeln.

Thymochinon und Benzoylchlorid.

Benzoylchlorid wirkt in ähnlicher Weise wie Acetylchlorid. In zugeschmolzener Röhre einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, verwandelt sich die dunkelgelbe Lösung in ein braunes Oel, welches beim Oeffnen der Röhre lebhaft Salzsäuregas entwickelt. Durch Behandlung mit warmem Wasser lässt sich dasselbe leicht in den festen Zustand überführen. Es wurde in Alkohol gelöst, mit Thierkohle gekocht und schied nun beim Erkalten eine weisse Krystallmasse aus. Durch oftmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol liessen sich hieraus in geringer Menge sehr schwer lösliche, weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt 190—191° isoliren, welche die Zusammensetzung eines Dichlordibenzoylthymohydrochinons hatten.

Gefunden wurde: 16.1 pCt. Cl, während die Formel



verlangt: 15.8 pCt. Cl.

Die alkoholischen Mutterlaugen ergaben einen in farblosen Nadeln krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkte 116—118° C., welcher der Analyse zufolge Monochlordibenzoylthymohydrochinon ist.

Ich erhielt 8.57 pCt. Cl. Die Formel $C_6HCl \left\{ \begin{array}{l} (OC_2H_3O)_3 \\ CH_3 \\ C_3H_7 \end{array} \right.$ verlangt:

8.5 pCt. Cl.

Die Untersuchung dieses Körpers ist noch nicht vollständig beendigt.

Von den oben angeführten Derivaten versuchte ich das Monobromdiacetylthymohydrochinon zu verseifen, um auf diesem Wege, durch Vermittelung des Bromthymohydrochinons, zu dem Bromthymochinon zu gelangen.

Zu dem Zwecke wurde der betreffende Aether mit wässriger Schwefelsäure 6—8 Stunden lang auf dem Sandbade erhitzt. Er ging dabei in ein braunes Oel über, ohne sich jedoch in irgend grösserer Menge zu lösen. Das Oel, sowie die Lösung, wurden mit Chromsäuremischung oxydirt und mit Wasserdämpfen destillirt. Ich erhielt in beiden Fällen im Destillat rothe Oeltropfen, welche selbst nach längerem Stehen über Schwefelsäure nicht fest wurden. Sie zeigten deutlichen Thymochinongeruch und gaben bei der Analyse weniger Brom als dem Monobromthymochinon entspricht.

Weitere Versuche mit alkoholischer Schwefelsäure, sowie mit wässriger Schwefelsäure in zugeschmolzener Röhre, blieben ebenfalls erfolglos.

138. Moritz Traube: Ueber Aktivirung des Sauerstoffs.

(Vorgetragen von Herrn A. W. Hofmann in der Sitzung am 27. Februar.)

Vorbemerkungen,

Das Sauerstoffgas zeichnet sich bei gewöhnlicher Temperatur durch grosse Passivität aus. Während es bei hohen Hitzegraden alle organischen Stoffe ohne Ausnahme verbrennt, lässt es sie bei gewöhnlicher Temperatur meist unverändert. Im Leibe der Thiere dagegen tritt es aus seiner Passivität heraus und vermag Oxydationen, die es sonst nur bei Glühhitze bewirkt, hier schon bei Temperaturen unter 40° C. auszuführen. Hier verbrennt es alle Kohlenhydrate, Fette und Eiweissstoffe (letztere unter Zurücklassung geringer stickstoffhaltiger Reste) zu Kohlensäure und Wasser, pflanzensaure Alkalien zu kohlensauern Salzen. Das erwachsene Thier, das an Gewicht weder zu- noch abnimmt, spielt, von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet, die Rolle eines katalytischen Körpers, der, ohne in seiner Zusammensetzung eine wesentliche Veränderung zu erleiden, die fast vollständige Verbrennung enormer Mengen aufgenommener Nahrung durch den Sauerstoff der Atmosphäre schon bei niederen Wärmegraden vermittelt. Aber nicht blos die Thierorganismen vermögen den Sauerstoff zu aktivieren; dieselbe Eigenschaft kommt, obgleich in erheblich geringerem Grade, auch den Pflanzen, überhaupt allen Organismen, bis zu