

**213. F. Mylius: Zur Kenntniss des Hydrochinons und der Ameisensäure.**

[Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 8. März.]

(Eingegangen am 19. April.)

Während die Ameisensäureäther von Alkoholen der Fettreihe als wohl definirte Verbindungen gelten, sind Formylverbindungen der Phenole bis jetzt nicht bekannt; an ihrer Stelle hat man entweder die Aether der dreibasischen Ameisensäure <sup>1)</sup> entstehen sehen, oder Aldehyde <sup>2)</sup>, welche den hypothetischen Formylverbindungen isomer sind. Die Reactionen, unter deren Einfluss diese Verbindungen gebildet werden, vollziehen sich in alkalischer Mischung. Da unter dieser Bedingung die Formylverbindungen möglicherweise nicht existenzfähig sind, so liegt es nahe, zur Erzeugung dieser Körper nicht das Chloroform, sondern die Ameisensäure zu benutzen. Henninger <sup>3)</sup> hat nachgewiesen, dass durch Digestion mit Ameisensäure nicht nur einwerthige Alkohole, sondern auch Glycol, Glycerin, Erythrit und Mannit in Formylverbindungen übergeführt werden können, welche in ihrem Charakter den Acetylverbindungen entsprechen. Aus Phenolen können allem Anscheine nach auf dem gleichen Wege keine Formylverbindungen erhalten werden.

Auf Phenol wirkt krystallisirte Ameisensäure auch unter Druck bei einer Temperatur von 250<sup>o</sup> und einer Digestionsdauer von 4 bis 5 Stunden nicht ein; abgesehen von der zum Theil vollzogenen Dissoziation der Ameisensäure in Wasser und Kohlenoxyd konnte in dem Inhalt der Röhren keine Veränderung wahrgenommen werden, von einer Formylverbindung fand sich keine Andeutung; eine Anzahl anderer ein- und zweiwerthiger Phenole, mit welchen der Versuch angestellt wurde, erwiesen sich der Ameisensäure ebenso wenig zugänglich wie das Phenol selbst; mit dem Hydrochinon dagegen führte der Versuch zu einem bemerkenswerthen positiven Resultate, welches ich mir erlaube im Folgenden der Gesellschaft vorzulegen.

Wird Hydrochinon mit dem doppelten Gewicht krystallisirbarer Ameisensäure in geschlossenen Röhren 3—4 Stunden lang auf 250<sup>o</sup> erhitzt, so vollzieht sich eine Reaction; beim Oeffnen der Röhren entweicht ein starker Strom von Kohlenoxyd; das Reactionsproduct bildet farblose glasglänzende Nadeln, welche von der anhaftenden

---

<sup>1)</sup> F. Tiemann, diese Berichte XV, 2685.

<sup>2)</sup> Siehe die zahlreichen Arbeiten von F. Tiemann und seinen Mitarbeitern.

<sup>3)</sup> Ann. chim. phys. VII, 209.

ameisensauren Mutterlauge durch Pressen zwischen Filtrirpapier befreit und im Vacuum getrocknet werden können. Eine Reinigung durch Umkrystallisiren ist mit der Substanz nicht ausführbar, denn dieselbe ist ungemein leicht zersetzlich; schon beim Uebergiessen mit kaltem Wasser, mit Alkohol, mit Aether, findet Zersetzung statt, welche sich durch das Auftreten von Gasblasen leicht zu erkennen giebt; das sich entwickelnde Gas ist Kohlenoxyd; beim Verdunsten der entstandenen Lösung erhält man Hydrochinon. Kohlenoxyd entweicht jedesmal, wenn man die Substanz zu lösen versucht, sei es in den genannten Flüssigkeiten oder in Ammoniak, Natronlauge, conc. Schwefelsäure, Ameisensäure. Beim Erhitzen auf  $170^{\circ}$  schmilzt die Substanz, indem Kohlenoxyd entweicht und Hydrochinon zurückbleibt.

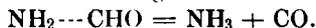
Eine Substanz, welche mit so grosser Leichtigkeit Kohlenoxyd entwickelte, während auf der anderen Seite Hydrochinon entstand, war man versucht als eine Additionsverbindung dieser Stoffe zu betrachten, und dies um so eher, als nach Wöhler's Versuchen das Hydrochinon die Fähigkeit besitzt, sich mit gasförmigen Körpern (z. B. Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure) zu verbinden. Bei der für die Reaction angewandten Temperatur zerfällt die Ameisensäure zum grossen Theil in Wasser und Kohlenoxyd, und das letztere könnte durch das Hydrochinon fixirt werden.

Durch diese Eigenschaft, gasförmige Stoffe aufzunehmen, erinnert das Hydrochinon an den Blutfarbstoff. Durch den Blutfarbstoff wird ausser manchen anderen Gasen auch das Kohlenoxyd zu einer wohl krystallisirten Substanz gebunden, aus welcher das Gas leicht wieder in Freiheit gesetzt werden kann. Obwohl man weiss, dass dieses Kohlenoxyd-Hämoglobin nach molekularen Verhältnissen gebildet ist, kennt man nicht die näheren Bedingungen, welche dieser Verbindung zu Grunde liegen. Eine Analogie dieser Substanz mit der vorliegenden Hydrochinonverbindung schien nicht ausgeschlossen, und ich glaubte mir darüber um so eher Gewissheit verschaffen zu müssen, als Molekularverbindungen, an denen sich das Kohlenoxyd theilnimmt, bisher nur äusserst selten beobachtet worden sind. Die wenigen Stoffe, welche Kohlenoxyd aufnehmen, um es bei gegebenen Bedingungen im Gaszustande wieder abzugeben, gehören meist in das Gebiet der anorganischen Chemie; am bekanntesten ist diese Erscheinung beim Kupferchlorür, dessen salzsaure Lösung bisweilen zur Absorption von Kohlenoxyd Verwendung findet. Auch an der vorliegenden Verbindung macht sich diese absorbirende Kraft der Lösung bemerkbar. Während alle anderen Flüssigkeiten aus der Hydrochinonverbindung Kohlenoxyd entbinden, löst diese sich in salzsaurer Kupferchlorürlösung, ohne dass eine Gasentwicklung sichtbar ist; erst beim Erhitzen der Lösung wird das Gas in Freiheit gesetzt.

Ich habe es nicht an Versuchen fehlen lassen, die Hydrochinonverbindung mit Hilfe von gasförmigem Kohlenoxyd zu erzeugen. Es kamen hierbei Lösungen des Hydrochinons in Wasser, Aether und Ameisensäure zur Anwendung, durch welche das Gas längere Zeit hindurchströmte. Allein diese Versuche sind vergeblich gewesen; eine Absorption von Kohlenoxyd fand niemals statt; auch ein Versuch, die Verbindung unter höherem Druck zu erzeugen, hatte keinen Erfolg. Ein Einschliessrohr wurde ausser mit der Mischung aus Hydrochinon und Ameisensäure noch mit einer Schicht Phosphorpentaoxyd beschickt, wobei durch eine Einschnürung im Glase verhindert wurde, dass die Substanzen sich vermengten; die Digestion wurde darauf in üblicher Weise vorgenommen. Der Ameisensäure sollte so das Wasser gänzlich entzogen werden, und man erwartete einen vollständigen Uebergang des Hydrochinons in die Kohlenoxydverbindung; dies war jedoch keineswegs der Fall, obwohl ein sehr starker Druck von Kohlenoxyd bemerkbar war (die Ameisensäure war vollkommen verschwunden) fand sich im Rohr keine Spur der merkwürdigen Verbindung, sondern an deren Stelle reines Hydrochinon. Durch diesen Versuch ist die Annahme, die Verbindung entstehe aus Kohlenoxyd, widerlegt; zu ihrer Bildung ist Ameisensäure erforderlich; dieselbe war bei dem besprochenen Versuch unter dem Einfluss des Phosphorpentaoxyds eher in Kohlenoxyd und Wasser zerfallen, als sie auf das Hydrochinon wirken konnte.

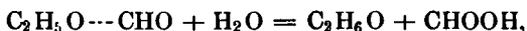
Ein genaueres Studium der Substanz ergab, dass bei ihrer Zersetzung mit Wasser neben dem Kohlenoxyd stets kleine Mengen von Ameisensäure frei wurden, welche man durch Destillation der Lösung isoliren konnte; es war die Frage, ob man es hier nicht mit einer Formylverbindung zu thun habe. Obwohl das Auftreten der Ameisensäure dafür zu sprechen scheint, dass sich hier die Verseifung eines Aethers vollzieht, habe ich geglaubt die Frage verneinen zu müssen; es ist meines Wissens keine einzige Substanz bekannt, welche beim Uebergiessen mit kaltem Wasser Kohlenoxyd entwickelt; besonders existirt keine Formylverbindung, welche diese Erscheinung zeigt. Wenn Formylverbindung gleichbedeutend ist mit Ameisensäureäther, so ist in der That nicht einzusehen, wie eine derartige Verbindung bei der Verseifung etwas anderes liefern soll als Ameisensäure.

Dass Formylverbindungen sich beim Erhitzen unter Abgabe von Kohlenoxyd zersetzen, ist häufig beobachtet worden; das Wasserstoffatom, welches mit dem Kohlenoxyd zur Formylgruppe verbunden war, dient hier zur Zurückbildung des Alkohols oder der Aminbase.



Wenn aber das Wasser die Zersetzung veranlasst, so wird das zur Regeneration der Stammsubstanz erforderliche Wasserstoffatom

nicht der Formylgruppe, sondern dem Wasser entzogen, während das Formyl mit dem Rest des Wassers Ameisensäure bildet:



und erfolgt die Verseifung unter dem Einfluss wässrigen Alkalis, so entsteht ein Formiat:



Die hier besprochene Verbindung fügt sich diesen Gesetzen nicht; sie liefert auch mit den stärksten Laugen übergossen sowohl in der Kälte wie in der Wärme Kohlenoxyd und ist daher keine Formylverbindung.

Es hätte für die Anwesenheit der Formylgruppe in der Substanz gesprochen, wenn es gelungen wäre, bei der Reaction mit Anilin durch Wechselersetzung (unter Abspaltung von Wasser) Methenyl-diphenyldiamin zu erhalten. Diese Base entsteht jedoch nicht; in der Kälte wirkt das Anilin auf die Verbindung kaum ein; beim Erwärmen des Gemenges zeigt sich wie bei Anwendung anderer Lösungsmittel ein starkes Aufschäumen von Kohlenoxyd; die klare Mischung enthält nun das Anilinsalz des Hydrochinons, eine Additionsverbindung von der Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2 + 2\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ . Man kann es leicht im Zustande der Reinheit gewinnen, wenn man zu einer heissen wässrigen Lösung von Hydrochinon Anilin tropft; die schwer lösliche Verbindung scheidet sich dann in Gestalt farbloser Tafeln vom Schmelzpunkt  $90^\circ$  aus; durch Umkrystallisiren aus Wasser kann sie gereinigt werden. Beim Erwärmen auf  $100^\circ$  verliert die Substanz sämtliches Anilin; der Verlust betrug bei dem Versuch 63.07 pCt., während die oben erwähnte Formel 62.83 pCt. beansprucht; reines Hydrochinon blieb zurück. Eine Stickstoffbestimmung in der in vacuo getrockneten Substanz ergab 9.38 pCt., während die Theorie 9.46 pCt. Stickstoff erfordert. Die Verbindung<sup>1)</sup> entspricht, beiläufig bemerkt, in der Zusammensetzung dem Diphenylphenyldiamin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_6\text{H}_5)_2$ , welches aus ihr durch Austritt von Wasser entsteht; wie Calm gezeigt hat, erhält man es leicht aus Hydrochinon und Anilin bei höherem Druck und höherer Temperatur.

<sup>1)</sup> Die beschriebene Anilinverbindung ist das einzige Salz, welches vom Hydrochinon bekannt ist. Auch andere Phenole liefern derartige Salze. Das Anilinsalz des Phenols wurde bereits von Dale und Schorlemmer erhalten (vergl. diese Berichte XVI, 1378, Ref.); sie fanden seinen Schmelzpunkt zu  $29.5^\circ$ ; nach meinen Bestimmungen liegt er bei  $36-37^\circ$ ; es wurden in der Verbindung 7.83 pCt. Stickstoff gefunden; die Formel  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O} + \text{C}_6\text{H}_7\text{N}$  verlangt 7.49 pCt. Von dihydriischen Phenolen liefert ausser dem Hydrochinon das Brenzcatechin ein Anilinsalz, während das Resorcin sich gegen Anilin indifferent verhält: die Pyrogallussäure bildet saure Salze. Gepulverte Pyro-

Zu den Gründen, welche gegen die Anwesenheit einer Formylgruppe in der Kohlenoxydverbindung sprachen, gesellte sich auch das Ergebniss der Analyse der Substanz. Folgendes sind die Zahlen, welche in der bei verschiedenen Darstellungen erhaltenen Substanz nach dem Trocknen im Vacuum gefunden wurden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	61.29	62.10	62.08	62.61	62.63	62.93 pCt.
H	5.30	5.26	5.33	5.29	5.25	5.56 »

Während die für den Kohlenstoff erhaltenen Werthe etwas schwanken, ist hier ein constanter Gehalt an Wasserstoff bemerkbar, welcher im Mittel 5.3 pCt. beträgt. Eine Verbindung von der Zusammensetzung  $C_6H_6O_2 + CO$ , welche ebensowohl als ein Kohlenoxydhydrochinon wie als Formylhydrochinon gedeutet werden könnte, würde verlangen 60.87 pCt. Kohlenstoff und 4.35 pCt. Wasserstoff; der Wasserstoffgehalt einer solchen Verbindung würde also um ein ganzes Procent hinter den thatsächlich gefundenen Zahlenwerthen zurückbleiben. Aber selbst wenn man annimmt, dass als Verunreinigung in der Substanz Hydrochinon enthalten sei (Kohlenstoff 65.46, Wasserstoff 5.45 pCt.), worauf die Schwankungen im Kohlenstoffgehalt hinzuweisen scheinen, kann man das Resultat der Analyse nicht mit der Rechnung in Einklang bringen.

Aus alledem schien hervorzugehen, dass bei der Einwirkung der Ameisensäure auf das Hydrochinon keine Substitution stattgefunden habe.

### Hydrochinonameisensäure.

Die Misserfolge in der Erklärung der beobachteten Erscheinungen haben dazu geführt, die Wirkung der Ameisensäure auf das Hydrochinon genauer zu verfolgen; es hat sich dabei ergeben, dass diese Substanzen nicht zusammengebracht werden können, ohne dass sie sich zu einer Verbindung addiren, welche auf 4 Moleküle Hydrochinon 1 Molekül Ameisensäure enthält. Die Substanz gewinnt man in schönen, farblosen, spiessigen Krystallen beim Erkalten einer heissen

gallussäure erstarrt in Berührung mit Anilin zu einer festen Masse, welche, durch Pressen zwischen Filtrirpapier von der überschüssigen Base befreit, die Zusammensetzung  $C_6H_6O_3 + 2C_6H_7N$  und den Schmelzpunkt  $55-56^\circ$  besitzt; eine solche Verbindung enthält 8.97 pCt. Stickstoff, während 8.58 pCt. gefunden wurden; dieser Fall zeigt, dass die Anzahl der Anilinmoleküle in den Salzen nicht immer der Zahl der Phenolhydroxyle zu entsprechen braucht. Die Verbindung der Pyrogallussäure zersetzt sich wie die Hydrochinonverbindung bei  $100^\circ$  vollständig, indem das Anilin entweicht und das Phenol zurückbleibt.

Lösung des Hydrochinons in krystallisirbarer Ameisensäure. Die Verbindung schmilzt bei etwa 60° unter Entwicklung von Ameisensäure. Bei der Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz wurden Zahlen erhalten, welche mit der Theorie der Formel:



in Uebereinstimmung sind.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>25</sub>	300	61.72	61.86	61.79 pCt.
H <sub>26</sub>	26	5.35	5.55	5.42 »
O <sub>10</sub>	160	32.93	—	— »
	486	100.00		

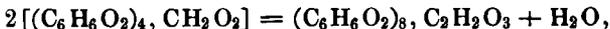
Die Verbindung zerfällt beim Erhitzen, langsam schon bei 100°, in ihre Componenten; wird sie in Wasser gelöst, so findet ebenfalls vollkommene Dissociation statt. Man erhält eine sauer reagirende Flüssigkeit, in welcher die freie Ameisensäure mit Hilfe von  $\frac{1}{10}$  normaler Ammoniaklösung unter Anwendung von Cochenille als Indicator maassanalytisch bestimmt werden kann; das Hydrochinon verhält sich dabei indifferent, so dass die Endreaction vollkommen scharf ist. Es wurden auf solche Weise in dem Additionsproduct 9.38 und 9.52 pCt. Ameisensäure gefunden, während sich nach der Theorie der angeführten Formel 9.46 pCt. berechnen.

#### Hydrochinonameisensäureanhydrid.

Die Auffindung des soeben beschriebenen Additionsproductes schien geeignet, die Natur der räthselhaften Kohlenoxydverbindung erklären zu helfen. Wie man erwarten durfte, ist das Additionsproduct in der fraglichen Substanz als Verunreinigung enthalten, ohne dass man ein Mittel fand, diese daraus zu entfernen, denn alle Flüssigkeiten, welche das Ameisensäureadditionsproduct auflösen, wirken zugleich zerstörend auf die Kohlenoxydsubstanz; auch der Versuch, durch Anwendung mässiger Wärme die Verunreinigung heraus zu subliriren, scheiterte an der Zersetzlichkeit des Materials. Die Schwankungen in dem Kohlenstoffgehalt desselben erklären sich vollkommen aus dem grösseren oder geringeren Gehalt an der Additionsverbindung; die analytischen Schwierigkeiten schienen dadurch überwunden, und nur das Auftreten des Kohlenoxyds bei der Zersetzung der Mischung bedurfte noch der Erklärung.

Weiter oben habe ich die Gründe auseinandergesetzt, welche mich zu der Annahme bestimmen, die Verbindung, um deren Erklärung es sich handelt, sei kein Additionsproduct des Kohlenoxyds und kein Substitutionsproduct der Ameisensäure. Wenn diese Annahme richtig ist, dann bleibt nur noch eine einzige Möglichkeit. Dann ist die Sub-

stanz ein Anhydrid der Hydrochinonameisensäure oder eine Verbindung des Hydrochinons mit dem hypothetischen Ameisensäureanhydrid. Die Existenzunfähigkeit dieser letzteren Verbindung im freien Zustande darf nicht als ein Grund gegen diese Auffassung geltend gemacht werden. Es ist nicht nöthig, das hypothetische Ameisensäureanhydrid in einer chemischen Gleichung fungiren zu lassen, um eine Vorstellung von der Bildung der Substanz zu gewinnen; das Additionsproduct des Hydrochinons mit der Ameisensäure ist ein fester Complex von Molekülen, welcher in einem Ueberschuss von Ameisensäure auch in der Hitze bei dem im Versuchsrohr herrschenden Druck wahrscheinlich keine vollständige Dissociation erleidet. Man kann sich recht gut vorstellen, dass die Ameisensäure innerhalb dieses Complexes Wasser verliert, ohne dass die Phenolhydroxyle dabei in Betracht kommen, dass mithin das Ameisensäureanhydrid in Verbindung mit Hydrochinon existenzfähig ist; der Ausdruck »Ameisensäureanhydrid« hat dann freilich nur die Bedeutung eines nicht isolirbaren Radicals: wird der Verbindung das Hydrochinon entzogen, sei es durch Erhitzen oder durch Anwendung von Lösungsmitteln, so gruppiren sich die Elemente des frei werdenden Radicals zu Kohlenoxyd und Ameisensäure, wie man es bei den vielen Versuchen zur Isolirung des Ameisensäureanhydrids stets beobachtet hat. Die Bildung der Substanz erfolgt bei dieser Auffassung nach der Gleichung:



die Zersetzung nach dem Schema:



Das Hypothetische der soeben gegebenen Anschauung liegt in dem Umstande, dass man nicht nachweisen kann, wie viel von der bei der Zersetzung meines Materials auftretenden Ameisensäure aus der Anhydridverbindung und wie viel aus dem einfachen Additionsproducte stammt, das zugleich gegenwärtig ist. Die Elementaranalyse lässt sich zur Vertheidigung meiner Ansicht nicht heranziehen, denn in der Zusammensetzung unterscheidet sich eine Verbindung von dem angeführten Charakter nicht von einem Gemenge aus Hydrochinon, Ameisensäure und Kohlenoxyd- oder Formylhydrochinon.

Aus den Eigenschaften der Anhydridverbindung ist es klar, dass dieselbe bei der Reaction zwischen Hydrochinon und Ameisensäure bei 250° nicht im Zustande der Reinheit gebildet werden kann. Denn das Wasser, welches aus der Ameisensäure bei dieser Temperatur abgespalten wird, muss zerstörend auf die Verbindung einwirken; es wird auf diese Weise freies Hydrochinon erzeugt, welches seinerseits wieder mit der Ameisensäure sich verbindet, freilich nicht vollständig, da dieselbe mit Wasser verdünnt ist.

Die Reaction bleibt also immer unvollständig, und das Reactionsproduct besteht aus

1. Hydrochinonameisensäureanhydrid,
2. Hydrochinonameisensäure,
3. Hydrochinon.

Unter der Voraussetzung, dass dem unter 1. angeführten wichtigsten Bestandtheile der Mischung die oben erwähnte Zusammensetzung zukommt, habe ich folgenden Weg eingeschlagen, um die Menge der einzelnen Bestandtheile zu ermitteln. Zunächst wurde die Menge des Kohlenoxyds bestimmt, welches beim Erhitzen der Substanz für sich oder in Berührung mit Wasser in Freiheit gesetzt wird; hieraus berechnet sich die Menge der Anhydridverbindung; die zweite Bestimmung bezieht sich auf die Ameisensäure, welche neben dem Kohlenoxyd bei der Zersetzung mit Wasser frei wird. Zieht man von der gefundenen Menge die dem gefundenen Kohlenoxyd äquivalente Menge Ameisensäure ab, so kann man aus dem Rest leicht die Menge der unter 2. angeführten Additionsverbindung berechnen; das freie Hydrochinon ergibt sich aus der Differenz.

#### Bestimmung des Kohlenoxyds.

Die Substanz befand sich in einem Siedekölbchen, nachdem die Luft so vollständig wie möglich mit Hilfe eines Kohlensäurestromes verdrängt worden war, wurde das beim Erhitzen der Substanz sich entwickelnde Kohlenoxyd über Quecksilber, auf welchem sich eine Schicht Kalilauge befand, gesammelt. Aus 2.7208 g der Substanz wurden erhalten 20.03 cc Kohlenoxyd ( $B = 760 \text{ mm}$ ,  $t = 0^\circ$ ) = 0.93 pCt.; ein zweiter Versuch ergab 0.98 pCt.; beim Erhitzen der Substanz mit Wasser wurde die gleiche Menge, nämlich 1.0 pCt. Kohlenoxyd, erhalten. Es möge bemerkt werden, dass das entwickelte Kohlenoxyd rein ist; durch Barytwasser geleitet, bewirkte es keine Fällung; es ist daher absolut frei von Kohlensäure. Die eudiometrische Analyse des Gases hat folgendes Resultat ergeben:

	Volum	Druck	B	t	Volum $\frac{0^\circ}{1 \text{ m}}$ Druck trocken
Gas . . . . .	390.0	272.0	741	8 <sup>o</sup>	102.90
Gas und Sauerstoff . .	502.0	389.5	745	7 <sup>o</sup>	190.79
nach der Verpuffung . .	437.5	324.0	745	7 <sup>o</sup>	137.92
nach Absorption von CO <sub>2</sub>	258.5	152.5	745	7 <sup>o</sup>	38.13

Das Gas bestand sonach aus 96.98 pCt. Kohlenoxyd. Der kleine Gehalt des Gases an Luft erklärt sich daraus, dass bei meinem Versuch für die Verdrängung der Luft nicht die peinliche Sorgfalt an-

gewandt worden ist, welche zur Isolirung vollkommen reinen Kohlenoxyds nothwendig gewesen wäre.

### Bestimmung der Ameisensäure.

0.5123 g der Substanz bedurften in wässriger Lösung zur Neutralisation 6.5 cc,  $\frac{1}{10}$  norm. Ammoniaklösung, entsprechend 5.70 pCt. Ameisensäure; bei einem zweiten Versuch erforderten 0.4718 g zur Neutralisation 6.1 cc Ammoniaklösung = 5.93 pCt. Ameisensäure. Die im Mittel gefundenen 5.81 pCt. Ameisensäure setzen sich zusammen aus 1.56 pCt., welche der Anhydridverbindung entstammen, und 4.25 pCt. aus der Ameisensäureverbindung; die Zusammensetzung der analysirten Mischung ist daher die folgende:

1. Hydrochinon-Ameisensäure-Anhydrid . . . . .	32.36 pCt.,
2. Hydrochinon-Ameisensäure . . . . .	44.92 » .
3. Hydrochinon . . . . .	22.72 »
	100.00

Es spricht einigermaassen zu Gunsten der gezogenen Schlussfolgerungen, dass die Elementaranalyse der Mischung<sup>1)</sup> übereinstimmt mit dem Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff, welcher sich aus den mitgetheilten Zahlen berechnet.

	Berechnet	Gefunden
C	63.07	62.93 pCt.
H	5.36	5.56 »

### Die Additionsverbindungen des Hydrochinons.

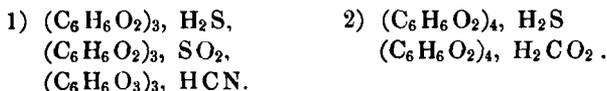
Das Hydrochinon ist vor vielen anderen Körpern durch die Fähigkeit ausgezeichnet, mit gasförmigen oder leicht vergasbaren Stoffen echte Molekularverbindungen zu bilden, von deren Constitution wir uns nach unseren heutigen Kenntnissen keine Anschauung verschaffen können. Wir können es z. B. nicht erklären, dass die Ameisensäure, die doch gewöhnlich als gesättigte Verbindung gilt, im Stande ist, 4 Moleküle Hydrochinon zu fixiren; selbst wenn man sie als das ungesättigte Anhydrid der Orthoameisensäure betrachtet, kommt man zu keiner Erklärung.

Durch Beobachtungen von Wöhler, Clemm und Hesse waren die Additionsproducte des Hydrochinons mit Schwefelwasserstoff und

---

<sup>1)</sup> Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass die analytischen Bestimmungen mit Material ausgeführt wurden, welches von homogener Beschaffenheit war.

mit schwefliger Säure bekannt geworden. Fügt man ihnen die Ameisensäureverbindung hinzu sowie eine noch zu erwähnende Verbindung mit Blausäure, so kann man zweierlei Arten von Verbindungen unterscheiden; solche, welche 3 und solche, welche 4 Moleküle Hydrochinon enthalten.



Der Gedanke liegt nahe, dass in diesen Verbindungen die Hydrochinonmoleküle miteinander vereinigt sind, und da die Substanzen ausschliesslich im festen Zustande bestehen, so findet man sich der Frage gegenüber, ob hier nicht vielleicht diejenigen Gruppen von Molekülen vorliegen, welche die kleinsten Theilchen des krystallisirten Hydrochinons zusammensetzen, wobei beiläufig daran erinnert werden mag, dass das Hydrochinon nach den Untersuchungen von Lehmann<sup>1)</sup> und von Groth<sup>2)</sup> dimorph ist.

#### Hydrochinon-Blausäure.

Die oben durch die Formel  $(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2)_3, \text{HCN}$  ausgedrückte Verbindung wird erhalten, wenn man Hydrochinon mit wasserfreier Blausäure zusammenbringt; die Vereinigung findet bereits in der Kälte statt. Durch Erhitzen der Mischung im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  gewinnt man die Substanz in farblosen glänzenden Nadeln, die sich in ihrem Charakter an die übrigen Additionsverbindungen des Hydrochinons anschliessen; sie erleiden sowohl beim Erhitzen für sich wie beim Uebergiessen mit Wasser Zersetzung in ihre Componenten. Die Zusammensetzung des Körpers wurde aus Stickstoffbestimmungen ermittelt, bei denen 3.92 und 3.91 pCt. Stickstoff erhalten wurden, während die Theorie der erwähnten Formel 3.92 pCt. verlangt.

Da das Hydrochinon eine gewisse typische Bedeutung besitzt, so wäre es zu wünschen, dass das Beobachtungsmaterial seiner Additionsverbindungen vermehrt würde; dies ist recht wohl möglich, denn das Hydrochinon vereinigt sich noch mit vielen anderen als den genannten Stoffen zu lockeren Verbindungen, z. B. mit Formamid, mit Acetonitril, mit Brenztraubensäure.

Uebrigens kommt auch dem gewöhnlichen Phenol die Fähigkeit zu, Molekularverbindungen zu bilden. Barth<sup>3)</sup> und Klepl<sup>4)</sup> beobachteten

<sup>1)</sup> Jahresber. 1877, 566.

<sup>2)</sup> Diese Berichte III, 450.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 148, 49.

<sup>4)</sup> Journ. f. pr. Chem. XXV, 464.

eine Verbindung mit Kohlensäure,  $(C_6H_6O)_3$ ,  $CO_2$ , Hölzer<sup>1)</sup>  
 eine solche mit schwefliger Säure, und Claparède und Smith<sup>2)</sup>  
 eine solche mit Oxalsäure,  $(C_6H_6O)_2$ ,  $H_2C_2O_4$ .

Freiburg i/B. den 11. April 1886.

Laboratorium des Professor Baumann.

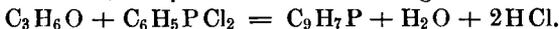
## 214. A. Michaelis: Ueber Acetonphosphorverbindungen.

(Dritte Mittheilung.)

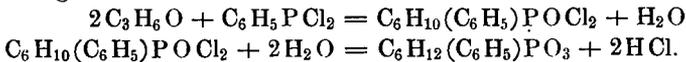
[Aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 19. April.)

In meiner letzten Mittheilung<sup>3)</sup> habe ich eine Säure  $C_6H_{13}PO_4 + H_2O$  beschrieben, die durch Einwirkung von Wasser auf Diacetonphosphorchlorür entstand. Durch eine einfache Reaction habe ich jetzt eine Reihe von Säuren erhalten, die sich als Phenyl-, Toly- u. s. w. Derivate jener Säure betrachten lassen und sich in der Weise von derselben ableiten, dass ein Hydroxyl durch einen der genannten aromatischen Reste ersetzt ist. Diese Säuren entstehen durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf ein Gemisch von Aceton und Phenyl- oder Tolyphosphorchlorür und Behandeln des Productes mit Wasser<sup>4)</sup>. Auf diese Weise hoffte ich ursprünglich ein Phosphorchinolin zu erhalten, entsprechend der Gleichung:



Es entweicht jedoch bei der Reaction keine Salzsäure und es tritt nicht ein, sondern es treten 2 Moleküle Aceton und 1 Molekül Phosphenylchlorid in Wechselwirkung, so dass man die Reaction durch die Gleichung ausdrücken kann:



<sup>1)</sup> Journ. f. pr. Chem. XXV, 462.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2517.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 898.

<sup>4)</sup> Ich will bei dieser Gelegenheit anführen, dass auch auf Aldehyde Phosphenylchlorid leicht einwirkt. Mischt man z. B. 1 Molekül Benzaldehyd mit 1 Molekül Phosphenylchlorid, so entsteht unter schwacher Erwärmung eine Flüssigkeit, die sich in verdünntem Alkali fast völlig löst. Auf Zusatz von Salzsäure wird in reichlicher Menge eine Säure ausgefällt, die offenbar das Phenylderivat der Oxybenzylphosphinsäure ist und also zu der von Fossek dargestellten Klasse von Oxyphosphinsäuren gehört.