

### 306. R. Nietzki: Ueber die Darstellung von Chinon und Hydrochinon.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Vor etwa 9 Jahren habe ich ein Verfahren zur Darstellung von Chinon und Hydrochinon beschrieben<sup>1)</sup>, welches seitdem zur Bereitung dieser Körper wohl allgemein Anwendung gefunden hat.

Vor einiger Zeit hat Hr. Anton Seyda gelegentlich seiner Untersuchungen über die Hydrochinonsulfosäuren<sup>2)</sup> dieses Verfahren in einigen Punkten modificirt.

Der Umstand, dass diese Modificationen in verschiedene Lehr- und Handbücher Eingang gefunden haben, veranlasst mich, dieselben hier einer näheren Besprechung zu unterziehen, und gleichzeitig meine seitherigen Erfahrungen über diesen Gegenstand mitzutheilen.

Während ich gepulvertes Kaliumbichromat in ein Gemisch von 1 Theil Anilin, 8 Theilen Schwefelsäure und 30 Theilen Wasser eintrug, wendet Seyda in obigen Verhältnissen zunächst nur 10 Theile Wasser an und fügt nach und nach eine Lösung von  $3\frac{1}{2}$  Theilen Kaliumbichromat in 20 Theilen Wasser hinzu.

Hiergegen liesse sich an und für sich wenig einwenden, wenn  $3\frac{1}{2}$  Theile Kaliumbichromat in 20 Theilen Wasser bei mittlerer Temperatur löslich wären. 1 Theil Kaliumbichromat erfordert aber etwa 10 Theile Wasser von 20° zur Lösung, und eine im obigen Verhältniss warmbereitete Lösung lässt beim Erkalten wieder einen grossen Theil des Salzes ausfallen. Wie die Erfahrung gelehrt hat, ist aber ein Arbeiten bei möglichst niedrigerer Temperatur die wesentliche Bedingung zur Erzielung hoher Ausbeuten. Allerdings ist nicht zu leugnen, dass das Arbeiten mit gepulvertem Bichromat eine recht unangenehme Operation ist. Die Schwerlöslichkeit des Salzes macht ein starkes Umschütteln der Flüssigkeit durchaus nothwendig und erschwert dadurch wesentlich das Operiren im Grossen.

Diese Schwierigkeiten sind nun als überwunden zu betrachten, seit das Natriumbichromat zu sehr billigen Preisen in den Handel kommt, und ich bediene mich seitdem, sowohl für die Darstellung von Chinon und Hydrochinon, als auch für sonstige Oxydationsgemische, ausschliesslich dieses Salzes.

Das Natriumbichromat löst sich schon in 2—3 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur und kann deshalb in Lösung angewandt werden, ohne dass die Flüssigkeit dadurch allzusehr verdünnt wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1934 u. 2005; XI, 1004.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 687.

Da der Gehalt des käuflichen Salzes nicht immer constant ist, habe ich mich bei dem Zusatz desselben zu der Anilinlösung nur nach den auftretenden Farbenercheinungen gerichtet.

Zu einem Gemisch von 1 Theil Anilin, 25 Theilen Wasser und 8 Theilen Schwefelsäure wird eine concentrirte Lösung von Natriumbichromat unter guter Kühlung ganz allmählich hinzugegeben. Das Gemisch färbt sich zunächst dunkelgrün, gegen Ende der Operation tief blauschwarz, nach fernerm Zusatz verschwindet der vorhandene Niederschlag zum grössten Theil und man erhält eine trübe, braune Flüssigkeit, in welcher hauptsächlich Chinon neben Chinhydron suspendirt sind. Letzteres lässt sich durch weiteren Chromatzusatz zu Chinon oxydiren.

Für die Darstellung von Hydrochinon habe ich stets durch Einleiten von schwefliger Säure Alles reducirt und die filtrirte Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt.

Seyda schlägt vor, zunächst das Chinon auszuschütteln und dieses nachträglich zu Hydrochinon zu reduciren. Nun ist aber das Ausschütteln des Chinons aus dem Oxydationsgemisch eine der unangenehmsten Operationen. Die Flüssigkeit kann, da das Chinon nur theilweise gelöst ist, nicht filtrirt werden, und die darin suspendirten festen Körper geben beim Schütteln mit Aether zur Bildung einer schwer trennbaren Emulsion Veranlassung.

Aus diesen Schwierigkeiten erklärt sich auch die Thatsache, dass Chinon in den chemischen Fabriken fast dreimal so theuer ist als Hydrochinon.

Reducirt man die Flüssigkeit direct mit schwefliger Säure und filtrirt die festen Verunreinigungen ab, so wird das Ausschütteln zu einer sehr viel einfacheren Arbeit.

Ein Zusatz von Natriumbisulfit ist nicht zu empfehlen, da er zur Bildung von Sulfosäuren und dadurch zu Verlusten Veranlassung geben kann.

Ich habe die Ausbeute an Hydrochinon früher auf 40—50 pCt. des angewandten Anilins angegeben. Dieser Zahl dürfte wohl auch die Durchschnittsausbeute entsprechen, wenn man im Sommer ohne Anwendung von Eis arbeitet. Bei Operationen im Winter, wo die Temperatur des Gemisches stets auf 5—10° gehalten werden konnte, wurden jedoch bis zu 85 pCt. an rohem Hydrochinon erzielt.

Da das Hydrochinon jetzt zu relativ billigen Preisen und in grosser Reinheit im Handel ist, scheint es fast vortheilhafter, Chinon aus Hydrochinon darzustellen, als den umgekehrten Weg einzuschlagen. Zu diesem Zweck löst man das Hydrochinon in der möglichst geringsten Menge Wasser, fügt auf 1 Theil des ersteren etwa 2 Theile Schwefelsäure hinzu und versetzt die Flüssigkeit so lange unter guter Kühlung mit Natriumbichromatlösung, bis sich das zu Anfang aus-

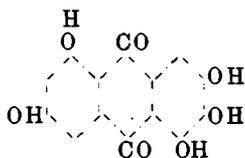
geschiedene Chinhydron in rein gelbes Chinon verwandelt hat. Man kann letzteres direct abfiltriren und, wenn man es für lohnend hält, die Mutterlauge mit Aether ausschütteln. Die Ausbeute entspricht nahezu der theoretischen.

Mit Bezug auf eine von Hr'n. Seyda citirte Angabe in den Photogr. News bemerke ich, dass ich niemals in dieser Zeitschrift etwas publicirt habe. Es kann sich demnach nur um ein Referat meiner früheren Arbeit handeln, in welches sich vielleicht ein Druck- oder Schreibfehler eingeschlichen hat.

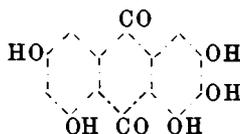
Basel, Universitätslaboratorium.

### Berichtigungen:

Jahrg. XIX, No. 6, S. 751, Z. 8 v. o. lies:



statt



Jahrg. XIX, No. 8, S. 1176, Z. 17 v. o. lies: »Fisolen« statt »Fischen«.

Nächste Sitzung: Montag, 7. Juni 1886, Abends 7 $\frac{1}{2}$  Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.