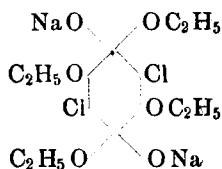


Mittheilungen.

332. C. Loring Jackson und G. Oenslager: Ueber die Constitution des Phenoquinons.

(Eingegangen am 31. Mai; mitgetheilt in der Sitzung vom 10. Juni von Ern. A. Reissert.)

Es sind vielfach Versuche gemacht worden, die Constitution des Phenoquinons, Chinhydrons und der mit diesen verwandten Körper festzustellen, alle diese Versuche sind jedoch bis jetzt ohne Erfolg geblieben. Nietzki¹⁾ sagt in Folge dessen in einer seiner Abhandlungen über diesen Gegenstand: »Eine Formel im Sinne der Structurchemie lässt sich für diese Körper wohl augenblicklich kaum aufstellen.« In einer im letzten Jahre von H. S. Grindley und dem Einen von uns²⁾ publicirten Abhandlung wurde eine Substanz beschrieben, welche sich durch Anlagerung zweier Moleküle Natriumäthylat an Dichlordiäthoxychinon bildet und welche, wie wir zeigten, die folgende Structurformel besitzt:

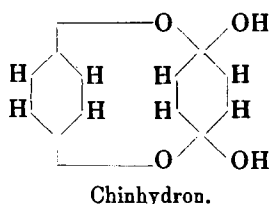
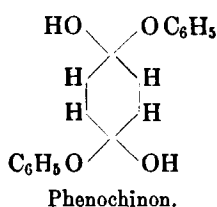


Diese Substanz steht mithin zu einem Chinon fast in derselben Beziehung, wie Acetal zum Aldehyd, da jedoch nur eines der Sauerstoffatome des Acetals an ein Alkylradical gebunden ist, so wurde sie als das Salz eines Hemiacetals bezeichnet, und dieser Name wurde auch den ähnlichen Substanzen beigelegt, welche in der schon angeführten Abhandlung beschrieben sind.

Die Aehnlichkeit in den Formeln des freien Hemiacetals (theoretisch durch Addition von zwei Molekülen Alkohol an Chinon gebildet) und des Phenoquinons (entstehend durch Addition von zwei Molekülen Phenol an Chinon) legte den Gedanken nahe, dass die beiden Substanzen analog constituirt sein könnten. Es ist der Zweck dieser Abhandlung, diese Theorie über die Constitution des Phenoquinons in Erwägung zu ziehen. Die Structurformeln für dieses sowie das mit ihm verwandte Chinhydron würden sich folgendermassen gestalten:

¹⁾ Ann. d. Chem. 215, 137.

²⁾ Proc. Amer. Acad. 30, 409.



Bei der Discussion dieser Theorie wollen wir zunächst die Forderungen derselben mit den schon bekannten Thatsachen vergleichen und dann einige Versuche folgen lassen, welche zeigen, dass eine bis jetzt nicht beobachtete Eigenschaft des Phenochinons in Uebereinstimmung steht mit dem, was die obige Formel voraussagen lässt.

1. Unsere Theorie erfordert erstens die Vereinigung eines Moleküls Chinon mit einem Molekül eines zweiwerthigen Phenols, wie Hydrochinon oder Resorcin, dagegen mit zwei Molekülen eines einwerthigen Phenols, wie das gewöhnliche Phenol oder Monomethylhydrochinon, sie befindet sich also in dieser Hinsicht in Uebereinstimmung mit den Thatsachen.

2. Chinon soll sich nicht mit Abkömmlingen von Phenolen vereinigen, in denen das Hydroxyl in eine Alkoxygruppe umgewandelt ist, und in der That ist es ohne Einwirkung auf Dimethylhydrochinon.

3. Die neuen Hemiacetale werden schon durch verdünnte Säuren in der Kälte zersetzt, es zeigte sich jedoch, dass diejenigen am beständigsten sind, welche die negativsten Radicale an den Ring gebunden enthalten. Im Phenochinon und seinen Analogen sind keine negativen Radicale an den Ring gebunden und wir sollten daher erwarten, dass diese Substanzen eine sehr geringe Stabilität zeigen werden, wenn sie den Hemiacetalen analog constituirt sind. In der That werden sie nicht nur durch Säuren, sondern auch durch Alkalien und das Chinhydron sogar durch neutrale Lösungsmittel zersetzt¹⁾.

4. Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chinhydron²⁾ liefert Diacetylhydrochinon und Chinon, eine Thatsache, welche Nietzki als einen Beweis für das Nichtvorhandensein von Hydroxylgruppen auffasst, welche jedoch in Wahrheit ein weiteres Argument zu Gunsten unserer Formel darstellt, denn das Dimethylhemiacetal wird genau in derselben Weise zersetzt, indem es mit Essigsäureanhydrid Methylacetat und Chinon liefert.

5. Alle diese beobachteten Thatsachen bestätigen mithin unsere Theorie. Auf der anderen Seite lässt sich gegen dieselbe der Einwurf

¹⁾ Clark, Amer. Chem. Journ. 14, 574.

²⁾ Hesse, Ann. d. Chem. 200, 249.

machen, dass alle Glieder der Phenochinongruppe stark gefärbt sind, während die Hemiacetale weiss sind, selbst wenn das Alkylradical Benzyl ist. Es ist möglich, dass diese Verschiedenheit in der Farbe davon herrühren kann, dass in der Phenochinongruppe die Radicale der aromatischen Reihe, in den Hemiacetalen der Fettreihe angehören. Dass Substanzen, welche wahrscheinlich analog constituirt sind, in ihrer Farbe grosse Verschiedenheiten aufweisen können, zeigt sich bei den Natriumsalzen der substituirten Malonsäureester. Die Methyl-, Aethyl- und Benzylnatriummalonsäureester sind farblos, ebenso wie die Hemiacetale, welche dieselben Radicale enthalten, während die Natriumsalze des Bromdinitrophenylmalonsäureesters, des Bromtrinitrophenylmalonsäureesters und viele andere Verbindungen derselben Klasse tief blutroth sind und das Natriumsalz des Dichlorchinondimalonsäureesters eine höchst intensive blaue Farbe besitzt.

Da jedoch der Phenylmalonsäureester von W. Wislicenus ein farbloses Salz giebt, so können diese Färbungen nicht lediglich eine Folge des Vorhandenseins von aromatischen Radicalen sein, sondern sie müssen davon herrühren, dass diese Radicale substituirt sind, und die beiden Fälle sind daher nicht streng analog. Wir sind genöthigt, den Versuch, diesem Einwurf in befriedigender Weise zu begegnen, für eine spätere Mittheilung aufzuschieben.

6. Es bleibt nun nur noch eine Verschiedenheit zwischen den über das Phenochinon von früher her bekannten Thatsachen und den aus unserer Formel vorauszusagenden Eigenschaften dieses Körpers. Wenn derselbe den Hemiacetalen analog constituirt ist, so muss er zwei Hydroxylgruppen enthalten und muss daher Salze bilden, während Wichelhaus¹⁾ constatirt, dass er nicht im Stande war, Salze zu erhalten, und dass die Verbindung durch Alkalien zersetzt wird. Er fügt jedoch hinzu, Kaliumhydrat rufe eine blaue Färbung hervor. Wir haben also hier ein Mittel, um unsere Theorie experimentell zu prüfen, da das Phenochinon, falls es keine Salze bildet, nicht mit den Hemiacetalen verwandt sein kann.

Um die zersetzende Wirkung der Alkalien zu vermeiden, versuchten wir zuerst, ein Salz des Phenochinons direct aus Chinon und Natriumphenolat herzustellen, und fanden, dass sich beim Vermischen der Substanzen in ätherischer Lösung ein tiefblauer Niederschlag bildet, welcher nach dem Waschen mit wasserfreiem Aether 13.09 pCt. Natrium enthielt, berechnet für $C_6H_4O_2$, $2 C_6H_5ONa$ 13.53 pCt. Natrium. Die Verbindung hat also die Zusammensetzung des gesuchten Salzes des Phenochinons, aber diese Darstellungsmethode bringt das Salz nicht nothwendig in Beziehung zum Phenochinon, denn das Salz des Hemiacetals, welches sich auf diese Weise bildet,

¹⁾ Diese Berichte 5, 250, 846.

kann möglicherweise nicht identisch sein mit dem Salz des Phenochinons. Die Zersetzung des Salzes mit Säure würde auch nicht den gewünschten Beweis liefern, dass es sich vom Phenochinon ableitet, denn, wenn Phenochinon auf diesem Wege erhalten würde, so, könnte sich dasselbe aus den Zersetzungsproducten des hypothetischen Hemiacetals, nämlich aus Chinon und Phenol gebildet haben.

Wir versuchten daher zunächst, das Salz direct aus Phenochinon zu erhalten, und behandelten dasselbe zu diesem Zweck mit einer alkalischen Lösung von β -Naphtholnatrium. Unsere Absicht bei Anwendung dieses Reagens war, festzustellen, dass das Salz sich durch Ersatz der beiden Wasserstoffatome im Phenochinon durch Natrium bildet. Hätten wir Natriumphenolat angewandt, so wäre dieser Punkt nicht klargestellt worden, denn es hätte sich auch durch Addition von Natriumphenolat an Chinon, welches bei der Zersetzung des sehr unbeständigen Phenochinons entstanden war, ein Salz bilden können. Bei Anwendung von Naphtolsalz dagegen musste, wenn die Reaction in diesem zweiten Sinne verlief, ein Salz erhalten werden, welches das Naphtylradical enthielt, während, wenn die Reaction nur in der directen Bildung des Phenochinonsalzes bestand, das Product in diesem Falle dieselbe Zusammensetzung haben musste, wie das aus Natriumphenolat und Chinon entstehende. Bei Ausführung dieses Versuches erhielten wir ein Salz, welches dieselbe blaue Farbe hatte wie das vorher analysirte und welches sich durch dieselbe geringe Stabilität auszeichnete, denn es wurde schon durch Wasser zersetzt und entzündete sich bei ungefähr 100° . Seine Analyse ergab für Natrium 12.89 pCt., während das Natriumsalz des Phenochinons 13.53 pCt. Natrium enthalten müsste; das Salz $C_6H_4O_2, 2 C_{10}H_7ONa$ verlangt 10.45 pCt. Natrium. Diese Resultate lassen wenig Zweifel darüber, dass das Phenochinon Salze bildet und dass es Hydroxylgruppen enthält; es ist daher der am Anfang dieser Abhandlung gegebenen Formel gemäss constituirt.

Wir sind gegenwärtig mit dem Studium von Verbindungen beschäftigt, welche dem Phenochinon nahestehen, um die Bedingungen festzustellen, welche für die Bildung der Körper dieser Klasse erforderlich sind.

Harvard University, Cambridge, U. S. America, 18. Mai 1895.
