

thermen¹⁾, leicht zum Zerfall geneigten Oxydationsmittel, besonders des überschüssig angewendeten Natriumperoxyds¹⁾, unter Entwicklung großer Mengen Sauerstoff zersetzt. Dieser Prozeß mag durch die bekannte Erscheinung begünstigt werden, daß zwei starke Oxydationsmittel leicht in der Weise miteinander reagieren, daß sie sich unter Sauerstoffentwicklung gegenseitig reduzieren.

Die Reaktionsstufenregel erfährt durch die beschriebene Reaktion zwischen Ammoniumpersulfat und Natriumsuperoxyd eine experimentelle Bestätigung: Wie bei dem raschen, explosionsartigen Verlauf des Prozesses auf Grund der obigen Regel vorauszusehen war, trat trotz des Überschusses an Oxydationsmittel als Oxydationsprodukt von Ammoniak nicht Salpetersäure, sondern Stickstoff auf.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß kein explosives Gemenge vorlag, wenn das Natriumperoxyd durch Ätznatron ersetzt wurde, oder wenn statt Ammoniumpersulfat Ammoniumsulfat oder Natriumpersulfat oder ein Gemenge von diesem letzteren mit Ammoniumsulfat angewendet wurde. Bei einzelnen dieser Kombinationen tritt zwar beim Erhitzen eine lebhafte Reaktion ein, aber niemals derart, daß sie einmal eingeleitet spontan durch die ganze Masse hindurchginge.

**435. Richard Willstätter und Fritz Müller:
Zwei Formen von Orthochinon.**

(XVI. Mitteilung über Chinoide.)

[Aus dem Chem. Laboratorium des Schweiz. Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 14. Juli 1908.)

Bei der Oxydation von Brenzcatechin in indifferenten Lösungen mit Silberoxyd entsteht *o*-Chinon, das sich nach dem Einengen in leuchtend roten Krystallen abscheidet.

Wenn man den Oxydationsversuch sehr rasch ausführt und Erwärmen vermeidet, so findet man, daß das rote Chinon nicht das erste Oxydationsprodukt des Brenzcatechins darstellt. Es gelingt uns, zunächst eine in schönen farblosen Prismen krystallisierende Modifikation des Chinons abzuscheiden. Sie zeigt die Chinonreaktionen. Sie ist sehr unbeständig und verwandelt sich schnell in die gewöhnliche,

¹⁾ Entgegen der in der Literatur sich findenden Angabe, daß Natriumsuperoxyd erst »bei hoher Temperatur« Sauerstoff abgibt, stellten wir fest, daß dies langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur geschieht.

rote Form des *o*-Chinons; ein schönes Beispiel für die Regel der Reaktionsstufen.

Bildung des farblosen *o*-Chinons.

Für die Oxydation verwenden wir gefälltes, wasserfreies Silberoxyd. Die Anforderungen, die an das Reagens zu stellen sind, konnten wir in der ersten Mitteilung¹⁾ über *o*-Chinon noch nicht genau angeben. Es hat sich gezeigt, daß es nur notwendig ist, das Silberoxyd sorgfältig auszuwaschen und es mit Hilfe von Aceton und Äther vollständig zu entwässern; wir dekantieren etwa 12-mal mit Wasser und je 6-mal mit Aceton und mit wasserfreiem Äther.

Die Beobachtung des farblosen Chinons gelingt am besten im Reagensglasversuch. Wir verwenden die Suspension von Silberoxyd (z. B. 1.5 g) und geglühtem Natriumsulfat (ca. 1.5 g) in trockenem Äther (7 ccm). Unter kräftigem Schütteln wird die Lösung von Brenzcatechin (0.07—0.08 g) in 3 ccm wasserfreiem Äther hinzugefügt. Nach kurzem Schütteln (15 Sekunden) ist die Oxydation beendet²⁾; man filtriert schnell durch ein Filter, auf dem etwas Natriumsulfat liegt, von dem schwarzen Schlamm ab. Das Filtrat ist rein hellgrün. Es wird mit dem gleichen Volumen Petroläther vorsichtig vermischt, ohne Schütteln. Darauf scheidet sich sofort oder in ein paar Sekunden eine voluminöse Krystallisation von ausschließlich farblosen Prismen ab, oft von einem Krystallisationszentrum aus die ganze Flüssigkeit erfüllend³⁾.

Ähnlich gelingt der Versuch, wenn man die ätherische Lösung in gekühlten Petroläther hinein filtriert.

Auch ohne Anwendung von Petroläther läßt sich aus der ätherischen Lösung die farblose Modifikation erhalten, wenn man das frische, grüne Filtrat schnell auf -15 bis -20° abkühlt. Konzentrierte Chinonlösungen dürfen dabei nicht verwendet werden; sonst kommen sofort rote Krystalle zur Abscheidung entweder neben den farblosen oder häufiger ausschließlich, indem sie schnelle Umwandlung der farblosen Form verursachen.

Die Oxydation des Brenzcatechins in Benzol ergibt eigentümliche tiefgrüne Lösungen, aus denen schon bei gelindem Abkühlen oder

¹⁾ R. Willstätter und A. Pfannenstiel, diese Berichte **37**, 4744 [1904].

²⁾ Es schadet nichts, wenn das Brenzcatechin noch nicht vollständig oxydiert ist; es ist viel leichter in Äther löslich, als die beiden Modifikationen des Chinons, und krystallisiert nicht mit dem Chinon aus.

³⁾ Wir haben diesen Versuch Dutzende von Malen mit demselben Ergebnis wiederholt.

beim Versetzen mit Petroläther die farblosen Prismen rasch auskrySTALLISIEREN.

Wenn man *o*-Chinon nach der früher veröffentlichten Vorschrift in größerem Maßstabe darstellt, z. B. aus 2 g Brenzcatechin in 150 ccm absolutem Äther, dann kann man die farblose Form des Chinons nur spurenweise beobachten. Die Bereitung der Chinonlösung¹⁾, die Filtration dauert zu lang; in den 5—6 Minuten, die für den Versuch erforderlich sind, wandelt sich das Chinon schon zum großen Teil in die beständigere Modifikation um. Die Chinonlösung von einem gut gelungenen Oxydationsversuch erscheint bei großer Schichtdicke hellrot bis rot im durchfallenden Licht, schön grün im auffallenden; Reagensglasproben sind in der Durchsicht hellgrün bis grasgrün, im auffallenden Licht rot²⁾. Wurde das ganze Filtrat eines großen Versuches mit Petroläther vermischt, dann schieden sich selbst beim Abkühlen nur Spuren der farblosen Krystalle aus, etwas mehr bei -80° ; man erhielt eine normale Krystallisation von rotem Chinon.

Der Einfluß der Versuchsdauer läßt sich auch beim Reagensglasversuch erkennen. Wir teilten eine frische ätherische Chinonlösung in drei Teile. Aus der ersten Probe krystallisierte bei schnellem Abkühlen nur die farblose Modifikation. Die zweite Probe, erst nach 3—4 Minuten abgekühlt, gab nur wenig farbloses Chinon neben dem roten. Nach noch längerem Stehen (5—10 Minuten) gab der dritte Anteil der Chinonlösung ausschließlich die schönen roten Krystalle; nur durch Abkühlen mit Kohlensäure-Äthermischung ließ sich dann noch etwas von den farblosen Krystallen abscheiden.

Viel schneller als bei gewöhnlicher Temperatur verschwindet die farblose Modifikation aus den Lösungen beim Erwärmen. Die Filtrate von Oxydationen im Reagensglas wurden in drei Anteilen geprüft. Eine Probe gab bei sofortigem Vermischen mit Petroläther eine reichliche Fällung von nur farblosen Krystallen. Eine zweite Probe, 10 Sekunden lang erwärmt, lieferte schöne rote Krystalle und daneben nur wenig von der farblosen Modifikation. Ein dritter, länger erwärmter Anteil der Chinonlösung gab beim Versetzen mit Petroläther und sofortigem Abkühlen ausschließlich die rote Form. Aber auch

¹⁾ Die Dauer der Oxydation ist loc. cit. mit einer Stunde zu reichlich bemessen worden; es ist besser, auch bei den großen Versuchen nicht länger als eine Viertelstunde zu schütteln.

²⁾ Die Farbe der Lösungen ändert sich beim Stehen allmählich, sie schlägt um in gelbgrün, grünlichgelb, rötlichgrünlichgelb und rötlichgelb, bei längerem Stehen in braunrot und dunkelrot; durch Erwärmen wird die Farbänderung beschleunigt.

in diesem Falle krystallisierte beim Abkühlen auf -80° noch ein wenig von der farblosen Form aus.

Eigenschaften der farblosen Modifikation.

Solange sich die Krystalle der labilen Modifikation in ihrer Mutterlauge befinden, sind sie farblos; aber sie bleiben nicht farblos, wenn sie abfiltriert und an die Luft gebracht werden. Isoliert waren die Krystalle zumeist ein wenig gelblich oder schwach grünlich gefärbt. Unter dem Mikroskop zeigten sie immer die Form langer, feiner Prismen. Beim Aufbewahren werden die Krystalle, wenn sie sich nicht, was oft eintritt, in die rote Form verwandeln, bald unter Zersetzung braun und schließlich ganz dunkel.

Beim Reiben mit dem Spatel, auch beim Abheben vom Filter trat öfters Verpuffen der farblosen Substanz ein unter Ausstoßen von graubraunen Nebeln.

Mit ganz reinen Proben (gar keine roten Krystalle enthaltend) haben wir beobachtet, daß die labile Modifikation beim Eintragen in angesäuerte Jodkaliumlösung sofort Jod entbindet, daß sie alkoholische Guajakharzinktur stark bläut, und daß sie Hydrocörulignon zum Cörulignon oxydiert. Viele homogene Proben der farblosen Form, jede einzeln frisch bereitet, wurden in schweflige Säure eingetragen; sie östen sich mit der gelben Farbe auf, die das Brenzcatechin ähnlich dem Hydrochinon in schwefligsaurer Lösung zeigt. Das Reduktionsprodukt, mit Äther isoliert, war Brenzcatechin.

Das farblose Isomere ist in Äther schwerer löslich als das rote. Die frisch isolierten farblosen Krystalle lösten sich ohne Rückstand in Äther mit schön grüner Farbe. Bei raschem Arbeiten kann man aus der Lösung durch Kühlen oder Versetzen mit Petroläther von neuem die farblosen Prismen abscheiden, die sich dann sehr schnell in die roten Krystalle verwandeln. Sehr leicht erhält man aus der ätherischen Lösung der farblosen Prismen schöne Krystallisationen der beständigen roten Form.

Die wichtigste Eigenschaft der farblosen Krystalle ist ihre Umwandlung in das rote *o*-Chinon. Sie tritt äußerst leicht ein. Wenn die farblosen Prismen aus einer Lösung auskrystallisiert sind, so halten sie sich oft etwa eine Minute lang, höchstens ein paar Minuten in der Flüssigkeit unverändert. Beim Schütteln oder beim Berühren mit einem Glasstab beginnt ihre Umwandlung sofort. Sie verläuft gewöhnlich so, daß die farblosen Krystalle von der Lösung aufgezehrt werden und daß dann sogleich an ihre Stelle an der Glaswand die roten Krystalle treten; in den Nestern farbloser Krystalle sieht man die Prismen nach und nach verschwinden und durch rote Täfelchen er-

setzt werden. Diese Erscheinung läßt sich auch unter dem Mikroskop beobachten, wenn man farblose Prismen auf dem Objektträger mit Äther benetzt. Auch ohne Umlösen tritt die Verwandlung ein, isolierte Prismen gehen oft, z. B. beim Betupfen, in rote Krystalle über.

Das rote Chinon krystallisiert in rhombenförmigen Täfelchen, die in der Durchsicht unter dem Mikroskop in dünner Schicht eigentümliche Mischfarben von gelblichgrün und rot, in dickerer Schicht dunkelrote Farbe zeigen. In den aus der farblosen Form hervorgegangenen Krystallisationen des beständigeren Isomeren finden sich oft lange, klare Prismen von hellroter Farbe; sie sind vielleicht ohne Formänderung aus den farblosen Prismen entstanden¹⁾. Nur selten haben wir sichere Pseudomorphosen beobachtet, korrodierte Prismen, die aus Aggregaten roter Täfelchen bestanden.

Gleichgewicht zwischen den zwei Formen.

Es ist gezeigt worden, daß die Oxydation des Brenzcatechins zuerst zum farblosen Chinon führt, das beim Stehen oder Erwärmen der Lösung größtenteils in die rote Form übergeht. Neben dieser Verwandlung, die Untersuchung des Gleichgewichtszustandes sehr erschwerend, gehen Zersetzungen der unbeständigen Substanz einher.

Es ist überraschend, daß auch in der aus roten Krystallen bereiteten Lösung von *o*-Chinon die farblose Modifikation nachweisbar ist. Wenn man die reinen roten Tafeln mit Äther aufnimmt und die frische grüne Lösung mit Petroläther vermischt, so krystallisieren jedesmal — auch bei häufigem Umkrystallisieren einer Substanzprobe — zuerst farblose Prismen aus. Ihre Menge ist weit geringer als die Ausbeute aus einer frischen Oxydationslösung von gleicher Konzentration, etwa ein Fünftel davon und noch weniger.

Die Beobachtung wurde auch bestätigt beim Umkrystallisieren von größeren Mengen des *o*-Chinons, die gemäß der früher mitgeteilten Vorschrift nach dem Eindampfen der ätherischen Lösung auf dem Wasserbad isoliert waren und ausschließlich in roten Krystallen bestanden. Wir lösten sie unter kurzem Erwärmen am Rückflußkühler in Äther auf; aus der mit Petroläther versetzten Lösung krystallisierten in der Kältemischung die farbigen Prismen in geringer Menge neben den roten Tafeln.

Schlußfolgerung.

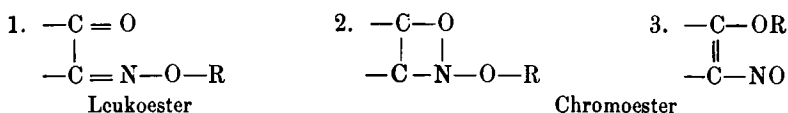
Die beiden isomeren Formen von *o*-Chinon sind optisch derart verschieden, daß sie auch in ihrer Konstitution wesentlich verschieden

¹⁾ Wahrscheinlich treten auch Mischungen der beiden Chinonmodifikationen in Form fester Lösungen auf.

sein müssen. Die Erscheinung ist ein besonders einfacher Fall der von A. Hantzsch in umfassenden Arbeiten untersuchten Chromoisomerie. Hantzsch¹⁾ hat auch schon im letzten Jahre die Ansicht ausgesprochen, daß diese Art der Isomerie bei den Chinonen möglich sei.

Die Isomerie findet ihren Ausdruck in den Chinonformeln nach Graebe und nach Fittig; es fragt sich nur, welche Form ist das Superoxyd, welche das Diketon. In diesem einen Punkt weicht unsere Meinung ab von der Anschauung von A. Hantzsch²⁾, die in dem Vortrag »Über Chromoisomerien« und in den jüngsten Untersuchungen über chinoide Salze aus Aminoazokörpern mitgeteilt worden ist.

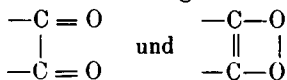
Hantzsch erörtert die Formel:



und sagt im Anschluß daran: »Sind z. B. die Leukoester und die roten Chromoester wirklich Strukturisomere im Sinne obiger Formeln 1. und 2., so bedeutet dies zugleich, daß »Ketoide« und »Chinoide« in gesonderten Strukturisomeren existieren können, und daß die »Ketoide« die farblosen, die »Chinoiden« die farbigen Isomeren sind:

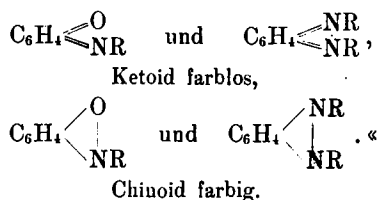


Daraus würde durch Ersatz von (NOR)“ durch O“ oder (NR)“ auch die Möglichkeit der Isomerie folgen von:



Diketon farblos Chinon farbige,

sowie von zwei verschiedenen Typen der sogenannten Chinonimide, Chinonoxime, Chinondimide usw.



¹⁾ Ztschr. für angew. Chem. 20, 1891, Fußnote 1 [1907].

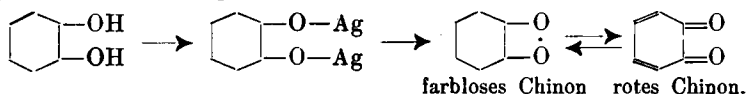
²⁾ l. c. Ferner A. Hantzsch, diese Berichte 40, 330 [1907] und A. Hantzsch und F. Hilscher, diese Berichte 41, 1171 [1908], namentlich S. 1174 Fußnote 1.

Uns erscheint das *o*-Chinon von der Superoxydstruktur als ein Benzolderivat, das sich in den Bindungsverhältnissen seines Moleküls nicht wesentlich vom Brenzcatechin unterscheidet. Deshalb nehmen wir an, es werde auch optisch dem Brenzcatechin ähnlich sein, also die farblose Modifikation.

Das ketoide Chinon ist kein Benzolderivat, es ist in den Bindungsverhältnissen ganz verschieden von der aromatischen Muttersubstanz; es weist ein System von wirklichen Doppelbindungen auf, derart, wie es immer, auch bei sauerstofffreien Verbindungen, Farbe bedingt.

Der Vergleich mit den zwei Formen des *o*-Chinons ermöglicht auch ein Urteil über die Konstitution der übrigen Chinone.

Unsre Auffassung der Bildung von *o*-Chinon wird durch die folgenden Formeln ausgedrückt:



436. Hermann Leuchs und Frederick B. La Forge: Über die Isomerie der Carbäthoxyl-diglycyl-glycinester und die Beständigkeit von *N*-Carbonsäuren.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. Juli 1908.)

Die Untersuchung¹⁾ der isomeren Carbäthoxyl-glycyl-glycinester²⁾ hat als sehr wahrscheinlich ergeben, daß das Auftreten der isomeren β -Form durch die Umwandlung der mittelständigen CO.NH-Gruppe in die Lactimgruppe C(OH):N veranlaßt ist, die auch schon in der beständigen Glycylglycin-carbonsäure vorhanden ist und ihr eben diese Eigenschaft verleiht.

Die Art der Untersuchung bestand in dem Studium der beiden am Stickstoff durch Phenyl substituierten Ester, und es wurde so gefunden, daß der Ester $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{.NH.CH}_2\text{.CO.N(C}_6\text{H}_5\text{).CH}_2\text{.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ bei völliger Verseifung keine beständige, zweibasische *N*-Carbonsäure liefert, sondern völlig in Kohlensäure und Peptid zerfällt. Dies stimmt mit der Theorie, welche in diesem Ester keine zur Umlagerung fähige CO.NH-Gruppe annimmt.

¹⁾ H. Leuchs und W. Manasse, diese Berichte **40**, 3235 [1907].

²⁾ Emil Fischer, diese Berichte **36**, 2094 [1903].