

unseres Amylbromids einwandfrei festzulegen. Zu diesem Zweck ersetzen wir in ihm durch mehrstündiges Kochen mit der gleichen Gewichtsmenge Cyankalium in wäßrig-alkoholischer Lösung das Brom durch Cyan: die in quantitativer Menge gebildete Cyanverbindung zeigte bei einem Vergleich denselben Siedepunkt (163° unter 757 mm) wie das Nitril der normalen Capronsäure, $C_6H_{11}.CN$, welches der eine von uns vor einem Jahr beschrieben hat¹⁾, und sie lieferte ferner bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol ein Hexylamin, dessen Chlorhydrat (zerfließliche Blättchen vom Schmp. 219°) sich ganz identisch erwies mit dem Salz der Base, die man nach Frentzel²⁾ aus dem Amid der Heptylsäure, $CH_3.(CH_2)_5.CO.NH_2$, mit Hilfe der Hofmannschen Reaktion gewinnen kann. Das Platinsalz des auf beiden Wegen gewonnenen *n*-Hexylamins fällt in gelben Blättchen aus und schmilzt bei $236-238^{\circ}$ unter Zersetzung.

556. M. M. Richter: Über Oxonium-hydrosulfide des *p*-Benzochinons.

(Eingegangen am 6. Dezember 1910.)

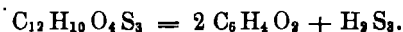
Gelegentlich einer Arbeit über Schwefelfarbstoffe wurde auch die Einwirkung von rohem Hydropersulfid auf *p*-Benzochinon näher untersucht.

Es zeigte sich, daß diese beiden Verbindungen in trocknen Lösungsmitteln, am besten in Schwefelkohlenstoff gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur einen außerordentlich voluminösen und prächtig blau gefärbten Körper liefern, welcher recht labil ist und unter gewissen Bedingungen sich oft spontan in eine schwach gelblich gefärbte Verbindung umlagert. Als Resultat zahlreicher Versuche wurde schließlich festgestellt, daß bei dieser Reaktion jedwede Feuchtigkeit auszuschließen ist, und daß bei einem Überschuß von Benzochinon die blaue Verbindung, und bei einem Überschuß von Hydropersulfid die gelblich gefärbte Verbindung erhalten wird.

¹⁾ Diese Berichte **42**, 4549 [1909]. — Hr. Komppa hat mich bald darauf in freundlicher Weise aufmerksam gemacht, daß schon Wahlforss das *n*-Capronitril genau untersucht hat (diese Berichte **23**, R. 404 [1890] und **25**, R. 637 [1892]). Ich hatte die Wahlforss'sche Untersuchung übersehen, weil ich im Beilstein nichts darüber hatte finden können. B.

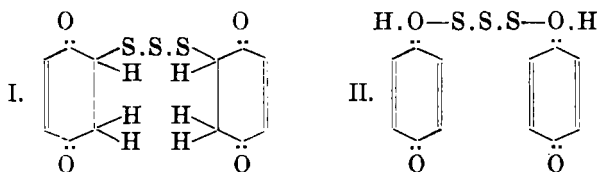
²⁾ Diese Berichte **16**, 743 [1883].

Der in trockenem Zustande amorphe, schön indigoblaue Körper besitzt die Formel $C_{12}H_{10}O_4S_3$ und ist eine Molekularverbindung von 1 Mol. Hydrotrisulfid und 2 Mol. Chinon:



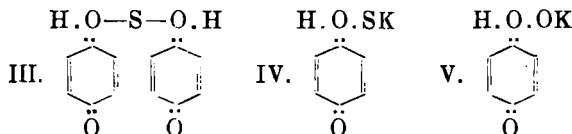
Die im experimentellen Teil näher angegebenen labilen Eigenschaften des Körpers, nämlich starke Dissoziation auch in trocknen Lösungsmitteln bei gewöhnlicher Temperatur, Spaltung beim Sublimieren in seine Bestandteile bezw. Reduktionsprodukte Chinon, Chinhydron und Hydrochinon und Schwefel, machen eine Anlagerung des Hydrotrisulfids an Kohlenstoff (Formel I) durchaus unwahrscheinlich — eine solche Verbindung müßte auch ungefärbt sein — und weisen vielmehr zwingend darauf hin, hier Sauerstoffbindung anzunehmen, die Verbindung also als ein Oxoniumsalz anzusprechen (Formel II).

Es liegt demnach hier eine Salzbildung des stark basischen vierwertigen Sauerstoffs mit dem schwach sauren Hydrotrisulfid vor, und es ist der blaue Körper als Repräsentant einer neuen schwefelhaltigen Oxoniumsalzgruppe anzusehen und ihm der Name Bis-benzochinon-oxonium-hydrotrisulfid zu geben.

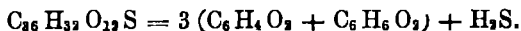


Die Formel II befindet sich in befriedigender Übereinstimmung mit den Eigenschaften dieser Verbindung. Die Haftenergie zwischen Sauerstoff und Schwefel kann mit Rücksicht auf den vierwertigen Zustand des Sauerstoffs nur eine geringe sein, und es erklärt sich hieraus der leichte Zerfall in der Wärme und auch schon bei gewöhnlicher Temperatur selbst in trocknen Lösungsmitteln. Sie trägt ferner der starken Farbvertiefung der neu entstandenen Verbindung Rechnung, denn der chinoide Teil des Ausgangsmaterials, des Chinons, ist intakt geblieben. Ob auch das vierwertige Sauerstoffatom an der Farbvertiefung beteiligt ist, möge dahingestellt bleiben.

Der Wunsch, auch die entsprechenden Hydromonosulfide, nämlich das Bis-benzochinon-oxonium-hydrosulfid (III) und das Benzochinon-oxonium-hydrosulfid (IV) zu gewinnen, ist nur bezüglich des letzteren in Erfüllung gegangen.



Die Versuche, das Hydromonosulfid der Formel III mittels Schwefelwasserstoff herzustellen, ergaben eine Verbindung $C_{26}H_{32}O_{12}S$, welche sich als eine Molekularverbindung von 3 Mol. Chinhydron und 1 Mol. Schwefelwasserstoff erwies:



Die Verbindung (Formel IV) konnte leicht aus Benzochinon und Kaliumsulfhydrat, gelöst in absolutem Alkohol, im trocknen Wasserstoffstrom als tiefgrüner Niederschlag erhalten werden. Diese Verbindung ist noch labiler als die blaue Verbindung (Formel II) und lagert sich bei Gegenwart der geringsten Spuren von Feuchtigkeit in einen mißfarbig braunen Körper um.

Die entsprechende Sauerstoffverbindung $C_6H_2O_2K + H_2O$ ist von *Astre*¹⁾ aus Chinon in Äther und alkoholischem Kali in einer Wasserstoffatmosphäre als blauer, krystallinischer Körper erhalten worden. Es kommt ihm eine analoge Konstitution, nämlich Formel V, zu.

Auch vom Hydrotrisulfid sind schon Molekularverbindungen mit Strychnin durch *Hofmann*²⁾ und mit Brucin durch *Schmidt*³⁾ bekannt geworden. Daß in diesen Verbindungen eine Schwefel-Stickstoff-Bindung vorliegt, schließe ich daraus, daß nach meinen Versuchen auch die sauerstofffreie Auraminbase, in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit Hydropersulfid eine feurig ziegelrote Verbindung gibt.

Als besonders zu erwähnen wäre noch die Tatsache, daß Hydropersulfid mit substituierten Chinonen sich nicht mehr verbindet. Geprüft wurden hierauf: Toluchinon, *p*-Xylochinon, Chlor-, Dichlor-, Trichlor- und Tetrachlor-chinon. Der Eintritt von Substituenten, besonders von stark negativen Gruppen, in das Chinon-Molekül schwächt ersichtlich die basische Funktion des Sauerstoffs und vereitelt so die Salzbildung.

Ähnliche Beobachtungen sind in der Chinhydron-Klasse gemacht und sicher festgestellt worden.

Bis-benzochinon-*oxonium*-hydrotrisulfid (Formel II).

Die Lösung von 3 g Benzochinon in 150 ccm Schwefelkohlenstoff wird mit einer Lösung von 2 g nicht gereinigtem, wasserfreiem Hydropersulfid in 20 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt. Sämtliche Materialien müssen wasserfrei sein. Der sehr voluminöse und amorphe, blaue Niederschlag wird mit 300 ccm Schwefelkohlenstoff auf der Nutsche gewaschen, dergestalt, daß der Niederschlag immer mit Flüssigkeit

¹⁾ Compt. rend. 121, 326.

²⁾ Diese Berichte 1, 81 [1868]; 10, 1087 [1877].

³⁾ Ann. d. Chem. 180, 288.

bedeckt ist, kurz und schnell abgesaugt, und in einem mit Weichparaffin beschickten Exsiccator innerhalb 24 Stunden von Schwefelkohlenstoff befreit. Mit im Vakuum gereinigtem Hydropersulfid konnte die Verbindung nicht erhalten werden.

Ausbeute etwa 2 g.

$C_{12}H_{10}O_4S_3$. Ber. C 45.8, H 3.2, S 30.5.

Gef. » 45.7, » 3.3, » 30.9.

Das Oxoniumsalz ist ein amorpher, bei 115° unter Zersetzung schmelzender, schön indigoblauer Körper, welcher in trockner Luft gut beständig ist. Unter dem Einfluß der Atmosphäre und Feuchtigkeit überzieht er sich bald mit den charakteristischen Chinhydron-Krystallen. In unreinem Zustande besitzt er eine violette Farbe und stark elektrische Eigenschaften (freier Schwefel).

Er ist in allen Lösungsmitteln mit orange Farbe mehr oder weniger in geringen Mengen unter Zersetzung löslich. Verdünnte Alkalien zersetzen ihn schon bei gewöhnlicher Temperatur, verdünnte Säuren erst beim Erwärmen. Beim vorsichtigen Sublimieren im Ölbad erscheinen im oberen Teil des Reagenzglases Chinon, im unteren Teil Chinhydron und Hydrochinon, der Schmelzfluß besteht aus Schwefel.

Benzochinon-oxonium-hydrosulfid (Formel IV).

Das Kaliumsalz dieser Verbindung entsteht beim Versetzen einer Lösung von Chinon in Schwefelkohlenstoff mit einer Lösung von Kaliumsulfhydrat in absolutem Alkohol als grüner Niederschlag.

Die ganze Operation der Herstellung, des Auswaschens mit Alkohol und Trocknens muß unter Ausschluß von Feuchtigkeit im trocknen Wasserstoffstrom erfolgen.

$C_6H_5O_2SK$. Ber. S 17.8, K 21.8.

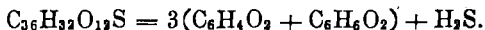
Gef. » 18.3, » 21.4.

Das Kaliumsalz bildet im trocknen Zustand ein dunkles, grün-schwarzes Pulver, welches gegen Feuchtigkeit außerordentlich empfindlich ist.

Tris-chinhydron-oxonium-hydrosulfid.

In eine Lösung von 1.5 g Chinon in 10 ccm 100-proz. Ameisensäure wird trockner Schwefelwasserstoff eingeleitet. Sobald sich in der dunkelbraun gewordenen Flüssigkeit krystallinische Ausscheidungen bemerkbar machen, wird das Einleiten unterbrochen und die Flüssigkeit samt Niederschlag im Vakuum über Ätzkalk von der Ameisensäure befreit und das überschüssige Chinon durch Waschen

mit Schwefelkohlenstoff entfernt. Die Verbindung besitzt die Zusammensetzung:



$\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{O}_{12}\text{S}$. Ber. C 62.8, H 4.7, S 4.7.

Gef. » 63.2, » 4.7, » 5.1.

Die mikrokrystallinische Verbindung bildet ein bei etwa 140° unter Zersetzung schmelzendes, fast schwarzes Pulver, welches sich in konzentrierter Ameisensäure wie Essigsäure und Aceton reichlich ohne Zersetzung, in geringem Maße in Alkohol, Benzol und Äther unter Zersetzung löst. Beim Sublimieren werden Chinhydron bzw. seine Zersetzungsprodukte Chinon und Hydrochinon sowie Schwefel erhalten.

Die gleiche, in dünnen Schichten schön blau scheinende Verbindung wird anscheinend auch erhalten beim Überleiten von trockenem Schwefelwasserstoff über schmelzendes Chinon.

Karlsruhe i. B., Privatlaboratorium, Dezember 1910.

557. M. M. Richter: Die Konstitution der chinhydronartigen Verbindungen.

(Eingegangen am 6. Dezember 1910.)

In der dieser Arbeit voraufgehenden Abhandlung »Über Oxoniumhydro-sulfide des *p*-Benzochinons« habe ich den Nachweis geführt, daß diese Verbindungen als Oxoniumsalze anzusprechen sind.

Die Merkmale dieser Verbindungen:

1. einfache Addition der Komponenten bei der Bildung,
2. leichte Spaltbarkeit in Lösungen und beim Sublimieren,
3. starke Farbvertiefung gegenüber den Ausgangsmaterialien

stimmen nun eigenartigerweise mit denen der Chinhydron-Klasse überein, und zwar so vollständig, daß die Versuchung nahe liegt, auch die Chinhydrone, Phenochinone, das Alloxantin und auch die in jüngster Zeit herausgekommenen chinhydronartigen Derivate des *p*-Phenylendiamins und des *p*-Benzochinondiimins als Oxoniumverbindungen zu deuten; mit anderen Worten also, die bekannten Dissoziations- und Farbeigenschaften der Chinhydrone auf vierwertigen Sauerstoff und fünfwertigen Stickstoff zurückzuführen und nicht Sauerstoff-Kohlenstoff- und Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen wie bislang, sondern Sauerstoff-Sauerstoff- und Sauerstoff-Stickstoff-Bindungen anzunehmen.