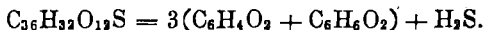


mit Schwefelkohlenstoff entfernt. Die Verbindung besitzt die Zusammensetzung:



$C_{36}H_{32}O_{12}S$ . 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.)

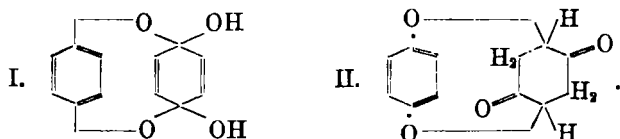
In der dieser Arbeit voraufgehenden Abhandlung »Über Oxoniumhydro-sulfide des *p*-Benzochinons« habe ich den Nachweis geführt, daß diese Verbindungen als Oxoniumsalze anzusprechen sind.

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.

Von den für das Chinhydron aufgestellten Konstitutionsbildern kommen nur die beiden von Jackson und Oenslager<sup>1)</sup> (I) und Posner<sup>2)</sup> in Betracht:



Beide Bilder leiden, wie dies schon früher und mehrfach von anderen Fachgenossen betont worden ist, an dem Mangel, der Dissoziierbarkeit und der Farbvertiefung nicht Rechnung zu tragen. Willstätter<sup>3)</sup> kommt deshalb zu dem Schluß, daß nichts anderes übrig bleibt, als die Addition der Komponenten in den Chinhydronen und ähnlichen Verbindungen mit Partialvalenzen zu erklären, welcher Auffassung Urban<sup>4)</sup> schon im Jahre 1907 Ausdruck gegeben hat. Gegen diese Ansicht wendet sich Schlenk<sup>5)</sup> in dem Sinne, daß die chinhydronartigen Verbindungen molekulare Anlagerungsprodukte sind, für die man vorläufig mit Valenzstrichen ein Strukturbild nicht zu geben vermag. Auf den gleichen ablehnenden Standpunkt stellt sich Michael<sup>6)</sup>.

Inzwischen sind nun weitere Tatsachen bekannt geworden, die geeignet sind, einen in der Chinhydron-Literatur bislang wie ein Axiom geltenden Satz zu stürzen.

Es wurde bis vor kurzem unbestritten angenommen, daß sich das Benzochinon immer nur mit einem Molekül eines zweiwertigen Phenols bzw. stets mit zwei Molekülen eines einwertigen Phenols zusammenschließt. Diese Ansicht ist nun nach Arbeiten von Siegmund<sup>7)</sup> und Meyer<sup>8)</sup> dahin abzuändern, daß das Benzochinon sich nicht nur mit einem, sondern auch mit zwei Molekülen eines ein- oder zweiwertigen Phenols zu verbinden vermag. Siegmund stellte eine Additionsverbindung aus 1 Mol. Chinon und 2 Mol. Brenzcatechin und Meyer z. B. solche aus 1 Mol. Chinon und 1 wie auch 2 Mol.  $\alpha$ -Naphthol bzw. *p*-Chlorphenol oder *p*-Bromphenol dar. Ich habe ferner ein gemischtes Chinhydron aus 1 Mol. Chinon, 1 Mol. Phenol und 1 Mol. Brenzcatechin erhalten

<sup>1)</sup> Diese Berichte **28**, 1614 [1895].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **336**, 85.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **41**, 1463 [1908].

<sup>4)</sup> Monatsh. f. Chem. **28**, 299.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. **368**, 287.

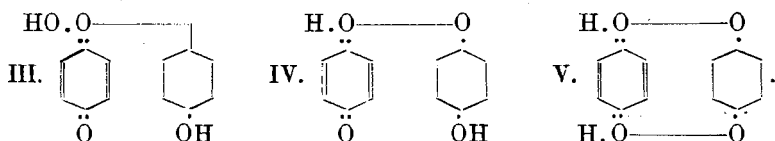
<sup>6)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **79**, 418.

<sup>7)</sup> Monatsh. f. Chem. **29**, 1088.

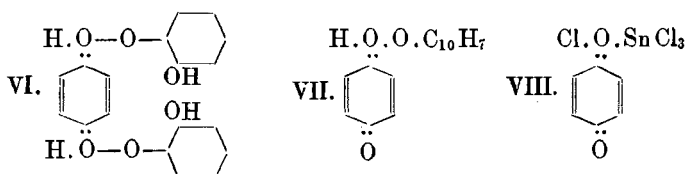
<sup>8)</sup> Diese Berichte **42**, 1149 [1909].

können. In dem von Schlenk<sup>1)</sup> aufgefundenen, schön krystallisierenden Chinhydron, bestehend aus 2 Mol. *p*-Phenylendiamin und 5 Mol. Chinon, welches übrigens nur in absolut wasser- und alkoholfreiem Äther entsteht, liegt sodann noch eine recht komplizierte, chinhydronartige Verbindung vor, für deren Erklärung die Partialvalenz- wie auch die Nebenvalenz-Hypothese nicht ausreichen dürfte.

Das wahre Chinhydron,  $C_6H_4O_2 + C_6H_6O_2$  als Oxoniumverbindung betrachtet, kann nun in dreifacher Weise formuliert werden, Formel III—V:



Formel III ist auszuschließen, weil die Abtrennung der Hydroxylgruppe vom Kohlenstoff bei einer so einfachen Reaktion gewaltsam erscheint. Die weitere Frage, ob das Chinon nur mit einem Sauerstoffatom oder mit seinen beiden Sauerstoffatomen mit dem Hydrochinon verknüpft ist, erledigt sich zugunsten der Formel IV. Hierfür sprechen die Tatsachen, daß Chinon sich auch mit 2 Mol. Brenzcatechin (Formel VI) und mit nur 1 Mol. *p*-Chlorphenol bzw. nur 1 Mol.  $\alpha$ -Naphthol (Formel VII) verbinden kann. Auch die Verbindung von Fluorenon mit *p*-Phenylendiamin<sup>2)</sup> im Verhältnis von 1:1 und nicht 2:1 und die Verbindung von 1 Mol. Chinon und 1 Mol. Zinnchlorid<sup>3)</sup> (Formel VIII) kann hierfür als Beweis herangezogen werden:



Schließlich wäre noch darauf hinzuweisen, daß die starke Farbvertiefung nicht nur auf den chinoiden Teil als Chromophor, sondern auch auf die Anwesenheit von Hydroxyl- und Amidogruppen, also auxochrome Gruppen zurückzuführen ist.

Ob auch das vierwertige Sauerstoffatom an der Farbbildung beteiligt ist, möge dahingestellt bleiben. Sollte dies aber zutreffen, so könnte diese Eigenschaft nur auf benachbarte Kohlenstoffdoppelbin-

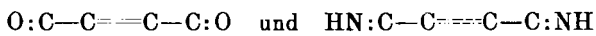
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 368, 283.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 368, 286.

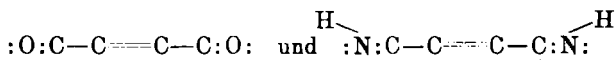
<sup>3)</sup> Diese Berichte 41, 2572 [1988].

dungen zurückzuführen sein, in gleicher Weise, wie ja bekanntlich die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs durch in der Nähe befindliche Kohlenstoffdoppelbindungen erheblich verstärkt werden.

Ma hätte also nur dann die Gruppen



als chromophore anzusprechen, wenn mindestens ein Sauerstoffatom vierwertig, bezw. ein Stickstoffatom fünfwertig funktioniert:



Daß etwa vorhandene auxochrome Hydroxyl- und Amidogruppen eine weitere Farbverstärkung bedingen, ist nach allem hierüber Bekannten selbstverständlich.

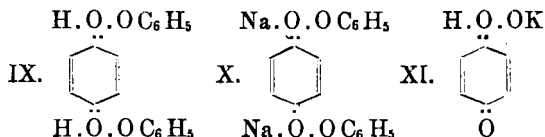
#### Chinhydron — eine Oxoniumverbindung.

Zu den schon angeführten drei Forderungen, welche das Konstitutionsbild des Chinhydrons bezw. Phenochinons erfüllen muß, nämlich 1. einfache Bildungsweise, 2. tiefe Färbung und 3. leichte Spaltbarkeit treten nun noch hinzu:

4. die Zusammensetzung aus einem chinoiden und benzoiden Teil,
5. die Fähigkeit (des Phenochinons), Salze zu bilden.

Die Frage, ob diese Bedingungen auch in der Oxonium-Strukturformel zum Ausdruck kommen, muß bejaht werden. Zunächst ist darauf hinzuweisen, daß der chinoide Typus unversehrt erhalten ist, da an dem Chinon-Skelett nichts geändert ist und damit die Forderungen nach einem chinoiden und einem benzoiden Teil und der Farbe erfüllt sind.

Die leichte Spaltbarkeit ist ohne weiteres verständlich, da derartige Gebilde mit vierwertigem Sauerstoff doch recht labile sein müssen, woraus sich der leichte Zerfall bei Gegenwart von Feuchtigkeitsspuren bezw. in der Wärme erklärt. Das Phenochinon erhält die Formel IX, und das Natriumsalz des Phenochinons die Formel X,



und die von *Astre*<sup>1)</sup> aus Chinon und Kaliumhydroxyd erhaltene Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{K} + \text{H}_2\text{O}$  die Form XI. Eine weitere, schon oft zitierte Tatsache spricht nun noch in besonders hohem Maße zugunsten

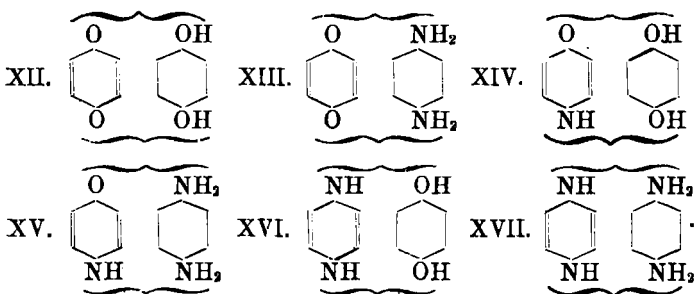
<sup>1)</sup> Compt. rend. 121, 326.

der Oxoniumform. Es ist die zweifellos festgelegte Beobachtung, daß die Chinhydronbildung bei Einführung von negativen Gruppen erschwert und verlangsamt, und schließlich verhindert wird. Während Chlor- und Dichlor-chinon noch Chinhydronen geben, ist die Bildung beim Trichlor-chinon nur unter ganz bestimmten Bedingungen noch möglich, und versagt beim Tetrachlor-chinon vollständig. Auch Meyer<sup>1)</sup> berichtet, daß ihm die Anlagerung von  $\text{SnCl}_4$  an Tetrachlor-chinon nicht mehr gelungen sei. Noch weitaus empfindlicher verhalten sich die Oxoniumhydrosulfide, von denen schon selbst das Monochlorderivat nicht mehr herzustellen ist.

Die Oxoniumform gibt über diese Verhältnisse folgende befriedigende Erklärung:

»Der Eintritt von Substituenten, besonders von stark negativen Gruppen in das Chinonmolekül schwächt ersichtlich die basische Funktion des Sauerstoffs und vereitelt so die Salz- und damit auch die Chinhydronbildung.«

Es sind nun in den letzten Jahren eine Anzahl Verbindungen, z. B. aus *p*-Phenylendiamin, Benzidin, *p*-Benzochinon-dichloridiimin, gefunden worden, welche zweifellos chinhydronartigen Charakter besitzen, und für welche nachstehende Haupttypen zugrunde gelegt werden können:



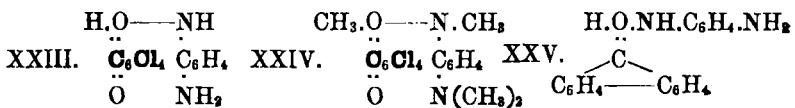
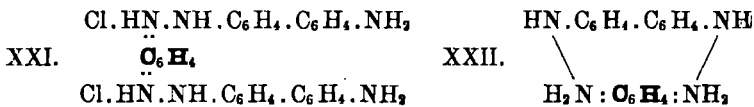
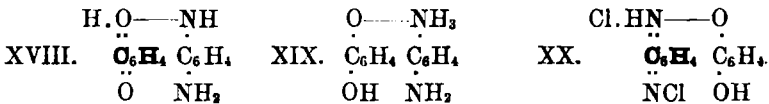
Für die aus diesen Typen hervorgehenden Verbindungen ist je nach der Herstellungsweise die Oxoniumform oder die fünfwertige Stickstoffform zu wählen.

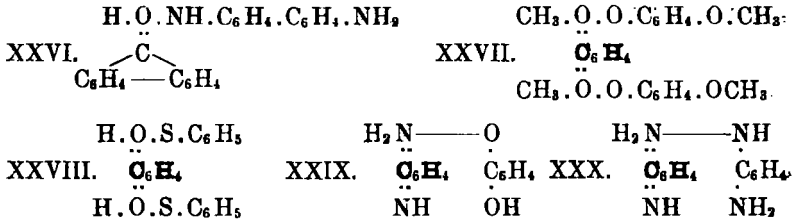
In der nachstehenden Tabelle gebe ich einige der bekannteren Verbindungen; die in Klammern befindlichen Zahlen geben das Mischungsverhältnis an.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 2570 [1908].

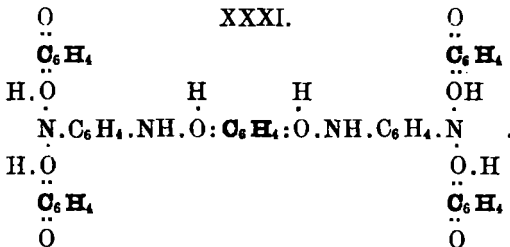
1. Benzochinon + *p*-Phenylendiamin (1:1) . . . . Formel XVIII  
(Ztschr. f. angew. Chem. 1895, 424)
2. Hydrochinon + *p*-Phenylendiamin (1:1) . . . . » XIX  
(Ztschr. f. angew. Chem. 1895, 424)
3. Benzochinon-dichlordiimin + Hydrochinon (1:1) . . » XX  
(Diese Berichte 43, 799 [1909])
4. Benzochinon-dichlordiimidin + Benzidin (1:2) . . » XXI  
(Diese Berichte 43, 799 [1909])
5. Benzochinon-diimidin + Benzidin (1:1) . . . . » XXII  
(Ann. d. Chem. 368, 279)
6. Chloranil + *p*-Phenylendiamin (1:1). . . . . » XXIII  
(Ann. d. Chem. 368, 282)
7. Chloranil + Tetramethyl-*p*-phenylendiamin (1:1) . » XXIV  
(Ann. d. Chem. 368, 282)
8. Fluorenon + *p*-Phenylendiamin (1:1) . . . . . » XXV  
(Ann. d. Chem. 368, 286)
9. Fluorenon + Benzidin (1:1) . . . . . » XXVI  
(Ann. d. Chem. 368, 286)
10. Benzochinon + Hydrochinon-dimethyläther (1:2) . » XXVII  
(Ann. d. Chem. 368, 278)
11. Benzochinon + Thiophenol (1:2) . . . . . » XXVIII  
(Journ. f. prakt. Chem. [2] 53, 482)
12. Benzochinon-diimin + Hydrochinon (hypothetisch) . » XXIX
13. Benzochinon-diimin + *p*-Phenylendiamin (hypothetisch) » XXX

Der Raumersparnis halber sind in den folgenden Formeln die Kerne nicht mehr ausführlich wiedergegeben; die chinoiden Kerne sind durch Fettdruck (**C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>**) von den nichtchinoiden (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) unterschieden:





Die Reaktion zwischen Benzochinon und *p*-Phenylendiamin ist von Erdmann<sup>1)</sup> und von Schlenk<sup>2)</sup> studiert worden. Erdmann erhielt in wäßrig-alkoholischer Lösung eine Molekularverbindung (1 : 1), und Schlenk in ätherischer Lösung eine in schönen blauen Krystallen anschließende Verbindung von 5 Mol. Chinon und 2 Mol. *p*-Phenylendiamin. Letztere Verbindung entsteht nach meinen Erfahrungen jedoch nur in absolut wasser- und alkoholfreiem Äther. Bei der Versuchsanordnung von Erdmann muß man wohl zweifellos annehmen, daß das Chinon hierbei in Hydrochinon und das *p*-Phenylendiamin in Phenylendümin übergeht, also hier Formel XXIX und nicht etwa Formel XVIII vorliegt. Bei der Anordnung nach Schlenk muß jedoch eine wahre Oxoniumverbindung entstehen, welche in folgender Weise (XXXI) formuliert werden kann:



Die von Schlenk beobachtete außerordentlich leicht vor sich gehende Dissoziation in Chinon und Phenylendiamin (schon im Exsiccator) erklärt sich aus der Häufung der labilen vierwertigen Sauerstoffatome.

Im Anschluß hieran muß auch dem Alloxantin die Oxoniumform zuerteilt werden. Hierüber, sowie über einige chinhydrontartige Derivate des Alloxans, soll später berichtet werden.

#### Die Funktion des vierwertigen Sauerstoffs.

Es ist eine vielfältig bestätigte Tatsache, daß bei Reaktionen mit *p*-Benzochinon zunächst farbige Verbindungen auftreten, welche sich

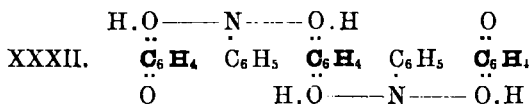
<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie 1895, 424.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 368, 283.

oft schon bei Zutritt von geringen Feuchtigkeitsspuren in weniger gefärbte bezw. farblose Verbindungen (Hydrochinoderivate) umlagern. Diese intermediär auftretenden gefärbten Produkte sind Oxoniumverbindungen. Man hat demnach anzunehmen, daß zwischen den zweiwertigen Sauerstoff enthaltenden Ausgangs- und Endverbindungen noch ein labiles, vierwertigen Sauerstoff enthaltendes Zwischenglied auftritt. Diese Ansicht führt aber, da sie auch auf anderen Gebieten Geltung hat, ganz allgemein zu dem Satz:

»Das einfache Sauerstoffatom funktioniert in seinen Reaktionen in der organischen Chemie vierwertig.«

Man muß somit annehmen, daß der Sauerstoff nur dadurch befähigt wird, mit anderen Elementen zu reagieren, daß ihm die Eigenschaft zukommt, in den vier- bezw. mehrwertigen Zustand überzugehen. Käme ihm diese Eigenschaft nicht zu, so würde er sich wie ein träges Element, beispielsweise wie das Argon, verhalten.

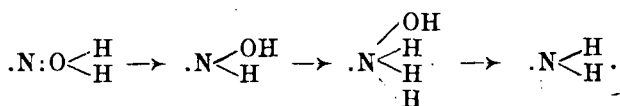
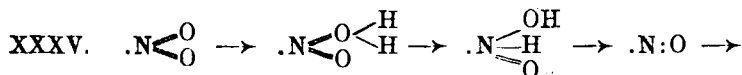
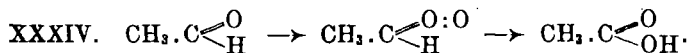
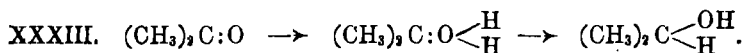
Als Beispiel ziehe ich die Bildung des Dianilido-chinons heran, wobei als intermediäres Produkt eine tiefrote Verbindung entsteht. Die Existenz dieser Oxoniumverbindung läßt sich derart beweisen, daß man 5 g fein gepulvertes Chinon in 20 g Anilin bei Tagestemperatur löst (Chinon löst sich endothermisch mit einem Temperaturabfall von 8°, Anfangstemperatur 16°, Endtemperatur 8°, leicht und in großer Menge in Anilin) und die erhaltene braunrote Lösung mit viel Benzol verdünnt. Es scheidet sich hierbei kein Dianilido-chinon aus, was der Fall sein müßte, wenn sich diese in Benzol unlösliche Verbindung gebildet hätte. Dies führt zu der Annahme, daß zunächst intermediär ein aus 2 Mol. Anilin und 3 Mol. Chinon bestehendes Polymolekül vorhanden ist (Formel XXXII):



und dieses später unter Einfluß von Wasser und Wärme in 2 Mol. Hydrochinon und 1 Mol. Dianilidochinon sich umlagert.

Ich gebe zum Schluß noch einige Reaktionsgleichungen, welche auch auf anderen Gebieten die Funktion des vierwertigen Sauerstoffs zum Ausdruck bringen sollen, Formelreihe XXXIII den Übergang eines Ketons in das Carbinol, XXXIV die Oxydation eines Aldehyds zur Säure, XXXV die Reduktion der Nitro-Gruppe zur Amido-Gruppe, für welche nunmehr 6 Phasen anzunehmen sind.





Die Eigenschaft des Sauerstoffs, in seinen Reaktionen vierwertig zu fungieren, gestattet somit, die feinsten Maschen einer Reaktionsgleichung zu erkennen.

Karlsruhe i. B., Privatlaboratorium, Dezember 1910.

#### 558. Edmund O. von Lippmann: Ein Vorkommen von *d*-Galaktose.

(Eingegangen am 12. Dezember 1910.)

Als vor längeren Jahren, nach einem ungewöhnlich und anhaltend warmen Herbst, bei völliger Trockenheit plötzlich ein starker einmaliger Nachtfrost einsetzte, zeigte eine mit Früchten reich behangene Efeuwand eine eigentümliche Erscheinung: die Beeren der vordersten, der Kälte am meisten ausgesetzten Reihe, waren zum großen Teile mit einem weißen, glänzenden, raubreifartigen Überzuge versehen, der völlig jenen krystallinischen Efflorescenzen glich, die sich nicht selten auf getrockneten Südfrüchten u. dergl. bemerkbar machen<sup>1)</sup>. Die Masse ließ sich ohne wesentliche Schwierigkeiten abtrennen, schmeckte schwach, aber rein süß, und wurde zunächst für Glykose oder ein Glykose-Fructose-Gemisch gehalten, bis ein von Hrn. H. Siber angestellter vorläufiger Versuch die Entstehung von viel Schleimsäure bei der Oxydation zeigte; dieser Umstand wies auf Galaktose hin, und die Bemühungen blieben daher fortan darauf gerichtet, solche rein zu gewinnen.

Versuche zur Krystallisation aus heißem Wasser waren (vermutlich wegen Gegenwart von Resten gummiartiger Stoffe) erfolglos,

<sup>1)</sup> S. die Angaben von Tollens, Grimbert und Kulisch in meiner »Chemie der Zuckerarten« 1904, S. 886.