

Schmp. 52—53° erhalten. Gibt mit Salpetersäure die gleichen Farbenreaktionen wie das Äthylenderivat.

Die Aufspaltung mit alkalischen Reduktionsmitteln verläuft in analoger Weise wie beim Äthylenäther. An Stelle von Äthylen- entsteht hier Trimethylenmercaptan¹⁾, dessen Eigenschaften mit den in der Literatur erwähnten völlig übereinstimmen.

0.1168 g Subst.: 0.2599 g CO₂, 0.0540 g H₂O.

C₁₂H₁₂OS₂. Ber. C 60.96, H 5.12.

Gef. » 60.69, » 5.17.

Die Versuche werden fortgesetzt.

224. Julius Schmidlin: Erklärung für die Reaktion zwischen Chinon und Chlorwasserstoff.

[Mitteil. aus dem Chem. Laborat. des Schweizer. Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 2. Juni 1911.)

Chinon und Chlorwasserstoff bilden zusammen Chlorhydrochinon. Diese Beobachtung Wöhlers²⁾ hat Städeler³⁾ ergänzt, indem er zuerst als Zwischenprodukt chlorfreies, gewöhnliches Chinhydron isolierte. Städeler⁴⁾ gab die richtige, wenig beachtete Erklärung für die Entstehung des Chinhydrons: Chinon addiert Chlorwasserstoff und gibt zuerst Chlorhydrochinon, das sich mit überschüssigem Chinon verbindet, »wobei ein Zerfallen in die beiden niederen Wasserstoffverbindungen des Chinons und Chlorchinons stattfindet.«

Unbeantwortet blieb dabei jedoch die interessante Frage, auf welchem Wege das im intermediär gebildeten Chinhydron enthaltene Hydrochinon schließlich in Chlorhydrochinon umgewandelt werde. Die Ausbeute an Chlorhydrochinon ist späteren Untersuchungen von Levy und Schultz⁵⁾ zufolge fast quantitativ.

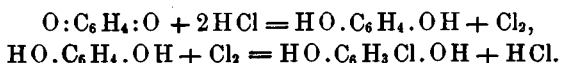
Wichelhaus⁶⁾ hat zuerst gezeigt, daß Chinon die substituierten Hydrochinone oxydiert, und daß umgekehrt auch substituierte Chinone auf Hydrochinon oxydierend wirken können. Trotzdem hat Wichelhaus⁷⁾ unter gänzlichem Verzicht auf die früher von Städeler für die Chinhydronbildung gegebene Erklärung, angenommen, daß Chinon

¹⁾ B. 32, 1368 [1899]. ²⁾ A. 51, 155 [1844]. ³⁾ A. 69, 308 [1849].

⁴⁾ A. 69, 308 [1849]. ⁵⁾ A. 210, 137 [1881]. ⁶⁾ B. 12, 1503 [1879].

⁷⁾ B. 12, 1504 [1879].

aus der Salzsäure Chlor freimache, welche dann auf das Hydrochinon substituierend einwirke:



Diese Auffassung scheint aber nicht vereinbar mit der beobachteten fast totalen Umwandlung alles Chinons in Chlorhydrochinon, wenn man bedenkt, daß beispielsweise in Chloroformlösung anfänglich neben dem von Michael und Cobb¹⁾ kürzlich isolierten Chlorchinon fast ausschließlich Chinhydron entsteht, und daß das während dieser Zeit in Freiheit gesetzte Chlor durch den raschen Salzsäurestrom zum größten Teil fortgeführt würde.

Auch Posner²⁾ hat das Auftreten von freiem Chlor bei dieser Reaktion bezweifelt. Michael und Cobb³⁾ nehmen deshalb neuerdings an, daß zuerst ein hypothetisches Polymolekül 2 Chinon + HCl entstehe, das beim Zerfall das Halogen in naszierendem Zustand abgeben soll, in dem es nicht wie das freie Chlor addiert wird, sondern auf das Chinon substituierend einwirken soll. Die Thielesche⁴⁾ Theorie der glatten Addition von Chlorwasserstoff an Chinon berücksichtigt die entstehenden Zwischenprodukte Chinhydron und Chlorchinon nicht, deshalb wurde sie von Michael⁵⁾ bekämpft. Die andere wichtige Frage, wie diese Zwischenprodukte schließlich quantitativ in Chlorhydrochinon übergehen, wurde von Michael nicht berührt⁶⁾.

¹⁾ J. pr. [2] 82, 298 [1910]. ²⁾ A. 836, 109 [1904].

³⁾ J. pr. [2] 82, 298 [1910]. ⁴⁾ A. 306, 133 [1899].

⁵⁾ J. pr. [2] 68, 509 [1903]; 79, 423 [1909]; 82, 297 [1910].

⁶⁾ Die Erklärung für diese Reaktion wurde von mir in der Sitzung der Schweizer Chemischen Gesellschaft in Freiburg am 25. Februar 1911 vorgelesen und ist im Auszug in den Arch. Sc. phys. nat. Genève (31, 255 [1911]) und in der Chem.-Ztg. vom 25. März (35, 324 [1911]) bereits veröffentlicht worden.

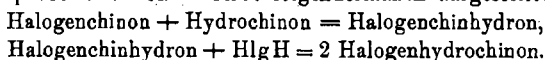
In einer soeben erschienenen Abhandlung (J. pr. [2] 83, 478 [1911]) gelangt Posner zu einer Erklärung, die von der meinigen darin abweicht, daß in

der ersten Phase statt Chlorhydrochinon das Additionsprodukt



oxydiert wird.

Die Endphase wird von Posner folgendermaßen dargestellt:

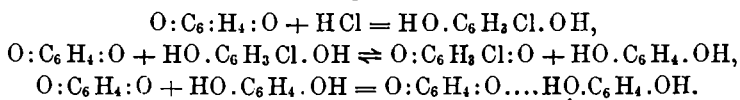


Posner nimmt dabei offenbar an, daß das Halogenchinhydron sich aus unverändertem Halogenchinon und Hydrochinon aufbaut, denn er erwähnt

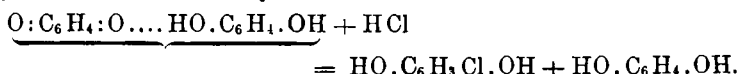
Die Reaktion zwischen Chinon und Salzsäure läßt sich nur verstehen durch Berücksichtigung der schon von Wichelhaus¹⁾, Biltris²⁾ und Valeur³⁾ studierten gegenseitigen Verdrängung der Chinone aus ihren Hydrochinonen, die zu Gleichgewichtszuständen führt, beispielsweise zwischen Chinon, Chlorchinon, Hydrochinon und Chlorhydrochinon:



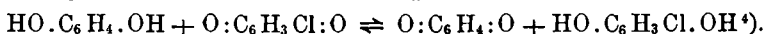
Man muß demnach annehmen, daß Chlorwasserstoff sich zunächst an Chinon addiert und daß das entstandene Chlorhydrochinon sich sofort umsetzt zu Chlorchinon und Hydrochinon. Das Gleichgewicht wird durch die Ausscheidung des Hydrochinons in Form von schwerlöslichem chlorfreiem Chinhydrone gestört, bis alles freie Chinon in Chinhydrone und Chlorchinon umgewandelt ist:



Im weiteren Reaktionsverlauf wirkt Chlorwasserstoff nunmehr auch auf das im Chinhydrone gebundene Chinon ein unter Bildung von Hydrochinon und Chlorhydrochinon:



Das Hydrochinon endlich wird durch das Chlorchinon zu Chinon zurückoxydiert nach der nunmehr umgekehrten reversiblen Gleichung:



nichts von einer möglichen Oxydation des Hydrochinons durch das Halogenchinon, sondern er läßt dieses Halogenchinhydrone unter Aufnahme von Halogenwasserstoff direkt in zwei Moleküle Halogenhydrochinon übergehen.

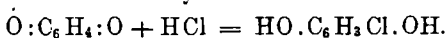
Das fehlende Moment in der Erklärung von Posner scheint mir aber gerade in der von mir auch experimentell bewiesenen, teilweisen Rückoxydation des Hydrochinons zum Chinon zu liegen. Das obige Halogenchinhydrone könnte als lockere Molekülverbindung kein anderes Verhalten gegen Halogenwasserstoff zeigen als die getrennten Komponenten; es müßten also Hydrochinon und Dihalogenhydrochinon entstehen. Nur die Oxydation des Hydrochinons durch das Chlorchinon erklärt die Entstehung von zwei Molekülen Chlorhydrochinon.

1) B. 12, 1503 [1879]. 2) Bl. Acad. roy. Belg. [3] 35, 44 [1898].

3) A. ch. [7] 21, 551 [1900].

4) Bei allen diesen Reaktionen wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die chinoiden und hydrochinoiden Komponenten immer als Chinhydrone vorliegen, die ihre Zusammensetzung ändern.

Für den quantitativen Verlauf auch dieser letzten Phase sorgt die Addition von Chlorwasserstoff, welche dem Gleichgewicht fortwährend Chinon entzieht und in Chlorhydrochinon umwandelt:



Die Thielesche Theorie ist somit ganz zutreffend. Der Hauptvorgang besteht in einer glatten Addition von Chlorwasserstoff; erst sekundär entsteht Chinhydron, das schließlich ebenfalls in Chlorhydrochinon umgewandelt wird. Die Schwerlöslichkeit des Chinhydrons ist die Ursache für diese Nebenreaktion, die bei Chinonen, welche keine Chinhydronen bilden, ausbleiben muß.

Bei der Einwirkung des Bromwasserstoff auf Chinon vermag das gebildete Bromchinon noch ein Molekül Bromwasserstoff zu addieren. Das entstandene Dibromhydrochinon wird dann vom Chinon zu Dibromchinon oxydiert, das nun genau so weiter reagiert, wie es in obiger Erklärung für das Chlorchinon angenommen wird.

Beim Vermischen von gesättigten Lösungen von Chinon und Chlorhydrochinon, wie auch beim Vereinigen der Lösungen von Chlorchinon und Hydrochinon bildet sich zunächst ein Gleichgewicht, aus dem das schwerlösliche chlorfreie Chinhydron zuerst ausscheidet. Man erhält so bei Verwendung gesättigter Lösungen in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform gewöhnliches Chinhydron, das mit wenig halogenhaltiger Substanz verunreinigt ist. Für die Umsetzung zwischen Hydrochinon und Chlorchinon eignet sich am besten Wasser, weniger gut Alkohol und Äther als Lösungsmittel; die Umsetzung zwischen Chlorhydrochinon und Chinon läßt sich in ätherischer oder besser in Chloroformlösung zeigen.

Die Oxydation des Chlorhydrochinons durch Chinon hat Wichelhaus schon durch Versuche demonstriert; ich möchte im nachstehenden Versuch auch die Umkehrung dieser Reaktion zeigen.

Hydrochinon + Chlorchinon: Zu 4.4 g Hydrochinon, gelöst in 150 ccm Wasser, läßt man 1 g Chlorhydrochinon, gelöst in 200 ccm Wasser, unter Umrühren zufließen. Nach 5 Minuten beginnt die Krystallabscheidung; nach 15 Minuten wird abfiltriert. 0.75 g Chinhydron vom Schmp. 172–173° mit einem Halogengehalt von 1.10 % Chlor. 0.6325 g Sbst.: 0.0280 g AgCl.

Ein ähnlicher Versuch, aber in ätherischer Lösung, ergab 0.6 g Chinhydron vom Schmp. 170° und mit 1.85 % Chlor. 0.4663 g Sbst.: 0.0350 g AgCl.

Chlorhydrochinon + Chinon: Zu 4 g Chinon, gelöst in 60 ccm Chloroform, läßt man unter Umrühren 1 g Chlorhydrochinon, in 150 ccm Chloroform gelöst, zufließen. Nach 7 Minuten beginnt die Krystallabscheidung, nach 15 Minuten wird abfiltriert. 0.66 g Chinhydron vom Schmp. 173° und mit 1.57 % Chlor. 0.5100 g Sbst.: 0.0324 g AgCl.

Ein ähnlicher Versuch in ätherischer Lösung ergab 0.6 g Chinhydron vom Schmp. 168° und mit 1.72 % Chlor. 0.4837 g Sbst.: 0.0338 g AgCl.

Aus diesen Versuchen folgt, daß es unmöglich ist, wie schon Wichelhaus¹⁾ festgestellt hat, durch Zusammenbringen von gechlorten Hydrochinonen mit Chinon ein reines, individuelles, substituiertes Chinhydron als Reaktionsprodukt zu erhalten.

Ling und Baker²⁾ haben aber trotzdem ein Chlorchinhydron vom Schmp. 138—142° (erhalten durch Eindunsten einer Chloroformlösung von molekularen Mengen von Chinon und Chlorhydrochinon) beschrieben und ferner ein isomeres Chlorchinhydron vom Schmp. 132—133°, aus Chlorchinon und Hydrochinon. Beide Substanzen sind aber Gemische, deren Schmelzpunkt je nach der Art der Darstellung und des Lösungsmittels sich ändert. Nach Ling und Baker gehen beide isomere Chlorchinhydrone beim Kochen mit Petroläther vollständig in das am schwersten lösliche Chinhydron und in das am leichtesten lösliche Dichlorchinhydron über.

Auch bei allen andern Chinhydronen und ähnlichen Verbindungen, bei denen die Hydrochinon-Komponente von der Chinon-Komponente verschieden ist, bleibt die Möglichkeit offen, daß infolge innerer Oxydation zwei Chinone und zwei verschiedene Hydrochinone entstehen, die ein Gemisch von vier verschiedenen Chinhydronen bilden können.

Chinon und Chlorhydrochinon ergeben in wäßriger, alkoholischer, ätherischer und Chloroformlösung als Produkt einer derartigen inneren Oxydation gewöhnliches chlorfreies Chinhydron. Verwendet man aber ein Lösungsmittel, mit kleiner Dielektrizitätskonstante, wie z. B. Benzol, in welchem die Umsetzung sehr langsam verläuft, so läßt sich zuerst das aus den ursprünglichen Komponenten Chinon und Chlorhydrochinon aufgebaute Chinhydron abscheiden. Erwärmt man nun dieses Gemisch und bringt die abgeschiedenen Krystalle von unreinem Chlorchinhydron wieder in Lösung, so findet die Umsetzung statt, und es krystallisiert nunmehr beim Erkalten der Benzollösung chlorfreies Chinhydron aus.

Zu 2 g Chinon, in 50 ccm trockenem Benzol gelöst, werden 0.6 g Chlorhydrochinon, in 200 ccm Benzol gelöst, unter raschem Turbinieren hinzugefügt. Nach 5 Minuten beginnt die Krystallausscheidung, nach 15 Minuten wird abfiltriert.

0.3 g unreines Chlorchinhydron vom Schmp. 140° und mit 11.01 % Chlor (ber. für $C_{12}H_9O_4Cl$: 14.05 % Cl). 0.2461 g Sbst.: 0.1095 g AgCl.

Nach zweiständigem Stehen wurde abermals filtriert. 0.13 g unreines Chinhydron vom Schmp. 169° und mit 2.12 % Chlor. 0.1036 g Sbst.: 0.0089 g AgCl.

Derselbe Versuch wie obon, ergab nach dem Wiederauflösen der zuerst abgeschiedenen Krystalle durch kurzes Erwärmen eine Abscheidung von ge-

¹⁾ B. 12, 1501 [1879].

²⁾ Soc. 63, 1314 [1893].

wöhnlichem Chinhydron vom Schmp. 171° und mit 1.42 % Chlor. 0.4052 g Sbst.: 0.0234 AgCl.

Die Angaben in der Literatur über die Farbe des Chlorchinons bedürfen einer Richtigstellung. Chlorchinon ist nicht gelbrot¹⁾, sondern hellcitrongelb gefärbt, die Einführung des Chlors in das Chinon wirkt also hypsochrom. Die Strichfarbe des Chinhydrons ist blauviolett, die des Dichlorchinhydrons stark rotstichig violett.

**225. L. Marchlewski und J. Marszałek:
Über die chemische Natur des Allochlorophylls.**

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 3. Juni 1911.)

Bekanntlich war Stokes der erste, der auf die Anwesenheit zweier grüner Farbstoffe in Blättern höherer Pflanzen hindeutete. Dieser Befund wurde später von Sorby bestätigt; L. Marchlewski und C. A. Schunck bemühten sich dann, die Methode des letztgenannten Forschers soweit zu verbessern, daß eine genaue optische Charakterisierung des Chlorophylls ermöglicht wurde, und zwar in Kombination mit einer von Hartley ersonnenen Methode zur Abscheidung des sog. gelben Chlorophylls, welches sich nach Marchlewski und Schunck als ein Gemisch des Sorbyschen bzw. Stokeschen zweiten grünen Chlorophylls mit gelben Farbstoffen erwies. Dieser zweite grüne Farbstoff wurde von dem einen von uns Allochlorophyll genannt. Die Anwesenheit dieses Farbstoffs in Chlorophylllösungen, welche aus frischem Material hergestellt wurden, ließ darauf schließen, daß er nicht ein Kunstprodukt darstellt, sondern in den Pflanzen präformiert vorliegt. Die Ansichten von Stokes wurden dann von Tswett bestätigt und zwar mit Hilfe einer Methode, welche die Anwendung irgend welcher Chemikalien ausschließt und daher für die Frage nach der Präexistenz des Allochlorophylls im Blatte besonders ausschlaggebend war²⁾. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften beider grünen Farbstoffe sind sich so ähnlich, daß es zunächst zweifelhaft erschien, ob eine Trennung und gesonderte Untersuchung möglich sein würde. Dieses Ziel ist auch heute nicht erreicht, wenigstens nicht in Bezug auf das Allochlorophyll, denn obwohl theo-

¹⁾ Grünling, J. 1883, 1004. Hdbch. Beilstein III, 332.

²⁾ Vergl. Marchlewski, Die Chemie der Chlorophylle und ihre Beziehung zur Blutfarbstoff-Chemie. Braunschweig 1909.