

zwar nicht unverändert. Verwandelt man das ungelöste in Chlorhydrat und von neuem in Base, so läßt sich wieder ein Teil in Lösung bringen. Behandelt man das Gelöste mit Ammoniak, so erweist es sich jetzt der Hauptmenge nach als unlöslich. Der in Ameisensäure lösliche Anteil von dreifach-chinoidem Schwarz zeigt, als Base analysiert, nur gegen 13% Stickstoff anstatt 15.5%. Das beim Behandeln mit Ameisensäure, Essigsäure und Chlor-essigsäure Unlösliche hat sein Aussehen geändert und besteht nach der Analyse der nur mit Wasser gewaschenen Präparate aus Verbindungen von Anilinschwarz mit den organischen Säuren in verschiedenen Verhältnissen.

Mit dem Verhalten gegen die organischen Säuren prüfen Green und Woodhead die nach Willstätter und Dorogi dargestellten Präparate, und sie kommen, da sich dieselben nur unvollständig lösen, zu dem Schlusse, daß unsere Präparate Gemische von Emeraldin und Nigranilin mit komplizierten Kondensationsprodukten seien. Überhaupt erklären Green und Woodhead alle Präparate der früheren Autoren für unrein und nur ihre eigenen, übrigens nach den alten Methoden gewonnenen Präparate für vollkommen rein. Die Elementaranalyse von Anilinschwarz halten sie für wertlos, und so geben sie für ihre Substanzen keine analytischen Daten, abgesehen von den beträchtlichen Aschengehalten.

Green und Woodhead bemerken nicht die Widersprüche in ihren eigenen Angaben. Als Resultat der Nachprüfung wird verzeichnet:

Seite 2401 oben: dreifach-chinoides Chloratschwarz nach Willstätter und Dorogi in 80-proz. Essigsäure: small part soluble.

Seite 2401 unten: dreifach-chinoides Chloratschwarz nach Willstätter und Dorogi in 80-proz. Essigsäure: soluble portion 80.0%.

Die Meinung von Green und Woodhead über die Zusammensetzung der Anilinschwarzpräparate von Willstätter und Dorogi ist durch die fast quantitative Oxydation zum Benzochinon widerlegt.

285. Richard Willstätter und Fritz Müller:

Zur Kenntnis der *o*-Chinone.

(XXVI. Mitteilung über Chinoid¹⁾.)

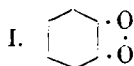
[Aus dem Chem. Laboratorium der Eidgenöss. Techn. Hochschule in Zürich.]

(Eingegangen am 27. Juni 1911.)

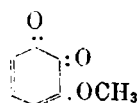
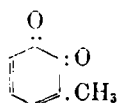
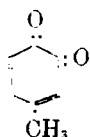
Bei dem *o*-Chinon ist es zum ersten Mal gelungen, zwei verschiedene Modifikationen eines Chinons zu isolieren. Durch sehr rasches Behandeln von Brenzcatechin in möglichst trockner Lösung mit Silberoxyd können wir die Abscheidung des Oxydationsproduktes in völlig farblosen, äußerst unbeständigen Krystallen herbeiführen,

¹⁾ Diese Arbeit ist eine Fortsetzung der XVI. Mitteilung: »Zwei Formen von *o*-Chinon«, B. 41, 2580 [1908] und der IV. Mitteilung: »Über *o*-Chinon«, B. 37, 4744 [1904].

welche sehr leicht in die schön roten Krystalle der zweiten Modifikation übergehen. Unsere Kenntnis von dem Gleichgewicht zwischen den beiden Formen in der Lösung ist noch nicht exakt und klar, aber daß zwei desmotrope Formen des *o*-Chinons vorliegen, halten wir für gewiß. Aus dem Silbersalz des Brenzcatechins geht zuerst das benzoide, daher farblose Superoxyd (Formel I) hervor, dann stellt sich in den Lösungen ein Gleichgewichtszustand her zwischen Superoxyd und Diketon. Die beständigeren roten Krystalle stellen die ketoide, daher farbige Form des Chinons (Formel II) dar:



Um der Lehre von dem farblosen *o*-Chinon zu nützen, haben wir durch Oxydation der beiden Methyl-brenzcatechine und des Methoxy-brenzcatechins eine Anzahl substituierte *o*-Chinone bereitet:



Sie bilden alle tiefrote Krystalle; sie sind, namentlich das 4-Methyl-*o*-chinon, beständiger als das einfache Chinon, sie erlauben daher die Bestimmung des Molekulargewichts: es ist einfach.

Bei keinem ist es so gut wie beim einfachen Chinon möglich gewesen, die beiden desmotropen Modifikationen zu erhalten, nur beim Homo-*o*-chinon konnten wir die farblose Form wenigstens beobachten. Häufig scheint es vorzukommen, daß in der Form von recht hellgefärbten Krystallen Mischungen der beiden Modifikationen auftreten. Solche gelbliche Krystallisationen sind beim Homo-*o*-chinon leicht zu erhalten, und für ein Dimethyl-*o*-chinon hat E. Diepolder¹⁾ ähnliche Angaben veröffentlicht, die nach unserer Ansicht zwar nicht auf das Vorliegen der farblosen Modifikation, aber vielleicht von Mischkrystallen hindeuten: außer roten Spießern erwähnt nämlich Diepolder gelbliche Blättchen.

Indessen hat die Untersuchung der substituierten Chinone doch zur Kenntnis der labilen Chinon-Modifikation beigetragen. Von befreundeten Fachgenossen, namentlich von dem leider inzwischen hingediehenen Prof. v. Kostanecki, ist auf die Möglichkeit hingewiesen worden, daß die farblose Form polymer sei, analog dem Bi-

¹⁾ B. 42, 2921 [1909].

thymochinon. Diese Annahme¹⁾ hielten wir nicht für wahrscheinlich in Anbetracht der großen Unbeständigkeit der vor dem einfachmolekularen farbigen Chinon auftretenden farblosen Krystalle. Die substituierten *o*-Chinone, Homo- und Isohomochinon, geben nun Gelegenheit, Polymerie in der Reihe der *o*-Chinone zu studieren, denn sie verwandeln sich beim Belichten oder schon beim Erwärmen der Lösung leicht in dimere Produkte, welche schöne gelbe Krystalle bilden, und die in ihren Eigenschaften an das Bithymochinon von C. Liebermann²⁾ und das Bidurochinon von R. Rügheimer und M. Hankel³⁾ erinnern. Natürlich erweisen sich die Produkte der Polymerisation viel beständiger als die einfachen Chinone, auch zeigen sie keine Chinonreaktionen. Es ist daher bewiesen, daß die zwei Formen der *o*-Chinone, die farblose und die rote, einfach-molekular sind.

Wenn man aus diesen Verhältnissen in der *ortho*-Reihe einen Schluß auf die *para*-Verbindungen ziehen will, so kann er nur dahin gehen, daß die Superoxydformel für die *p*-Chinone nicht mehr in Betracht kommt. Darin sind wir entgegengesetzter Ansicht wie H. Haakh⁴⁾ in der Abhandlung: »Zur Theorie der Chinone«.

Experimenteller Teil.

Bildung der farblosen Desmotropen von *o*-Chinon und Homo-*o*-chinon.

Bei rascher Ausführung der Oxydation in möglichst trockenem Äther erhalten wir *o*-Chinonlösungen, welche beim Abkühlen oder beim Versetzen mit Petroläther ausschließlich und reichlich die vollkommen farblose Modifikation des *o*-Benzochinons abscheiden. Diese äußerst unbeständige Form reagiert chinoid; sie verwandelt sich leicht in die roten Krystalle, isoliert verpufft sie. Wenn die *o*-Chinonlösung kurze Zeit stehen gelassen oder ganz kurz erwärmt wird, so scheidet sie hauptsächlich die rote Modifikation des Chinons aus. Wahrscheinlich stellt sich bald in den Lösungen ein Gleichgewichtszustand ein, in welchem die rote Modifikation in genügendem Maße vorhanden ist, um die Krystallisation der farblosen zu verhindern. Die Einstellung des Gleichgewichtes scheint durch Verunreinigungen, namentlich durch

¹⁾ Die vorliegende Mitteilung war abgeschlossen, ehe die schöne Methode von J. Piccard zur Unterscheidung von Isomerie und Polymerie mittels des colorimetrischen Verdünnungsgesetzes veröffentlicht worden (A. 381, 347 [1911]).

²⁾ B. 10, 2177 [1877].

³⁾ B. 29, 2176 [1896].

⁴⁾ J. pr. [2] 82, 546 [1910].

Wasser beschleunigt zu werden; die oxydierte Lösung aus Brenzcatechin enthält wohl trotz der Anwendung von Natriumsulfat immer eine Spur Wasser.

Auffallend erscheint uns die nur unwesentliche Änderung der Farbe¹⁾ in der *o*-Chinonlösung bei dem kurzen Stehen oder Erwärmen. Dies deutet auf eine nur geringe Verschiebung zwischen den Anteilen der beiden Modifikationen hin, also scheint schon eine geringe Änderung des Konzentrationsverhältnisses der beiden Modifikationen zu bedingen, daß im einen Fall nur farbloses, im anderen nur farbiges Chinon auskrystallisiert.

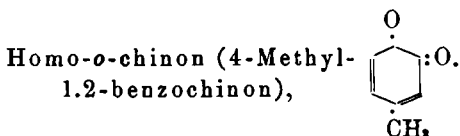
Bei einer Diskussion in der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft hat Hr. Kehrman den Einwand erhoben, die farblosen Krystalle seien Additionsprodukte der Lösungsmittel an *o*-Chinon. Gegen diese Annahme sprechen aber gerade die Farblosigkeit und die Unbeständigkeit. Leider gelingt es nicht, die farblose Form zu analysieren, weil sie zu zersetzlich ist.

Noch viel schwieriger ist die Isolierung der farblosen Modifikation beim Homochinon. Es ist uns nur einige Male und mit sehr geringer Ausbeute gelungen, das homologe Chinon in ganz farblosen Kryställchen zu erhalten, z. B. bei raschem Abkühlen der frischen Oxydationslösung. Am deutlichsten fiel der Versuch aus, als wir die ganz frische Lösung mit Petroläther versetzten bis zur beginnenden Trübung und in Eis-Kochsalzmischung abkühlten. Langsam erschienen bei einigen Versuchen farblose Nadelchen in Form schöner runder Büschel. Diese bekamen aber bald, schon bei tiefer Temperatur, einen braunen Rand, dann erschienen rote Krystalle in den Aggregaten und die farblosen verschwanden. Es ist sogar in rein petrolätherischer Lösung gelungen, die farblose Modifikation zu beobachten; hierdurch wird die Annahme von Verbindungen mit dem Lösungsmittel noch unwahrscheinlicher. Wir dekantierten das Silberoxyd oft mit getrocknetem Gasolin und oxydierten die wegen der geringen Löslichkeit sehr verdünnte petrolätherische Lösung des Methylbrenzcatechins. Die Chinonlösung war schwach gefärbt, sie gab in der Kältemischung farblose Kryställchen, welche die Reaktionen des *o*-Chinons (Guajakharz, Jodkalium) zeigten.

Sehr leicht gelingt es uns hingegen, das Homochinon in Form auffallend heller, nicht farbloser, sondern gelblicher, dünner Prismen und Nadeln zu isolieren durch sehr rasches Verdunsten seiner Lösungen,

¹⁾ Die Farbe der *o*-Chinonlösungen haben wir früher nicht ganz korrekt beschrieben (B. 37, 4745 [1904] Zeile 10 und B. 41, 2582 [1908] Zeile 10). Die ganz reinen Lösungen zeigen, da sie nicht fluorescieren, nur je nach der Konzentration und Schicht grüne bis rote Farbe.

am besten der ätherischen, auf großen Uhrgläsern oder in Schalen. Bei der krystallographischen Untersuchung, die Hr. E. Gutzwiller im Institut des Hrn. Prof. Dr. U. Grubenmann so freundlich war auszuführen, zeigten die gelblichen Prismen keinen Unterschied von den unten beschriebenen triklinen roten Prismen. Aber die helle Farbe wird nicht hinlänglich durch die geringe Dicke der Krystalle erklärt, sondern es ist wahrscheinlich, daß in der gelblichen Krystallisation Gemische der farblosen und der farbigen Form des Chinons vorliegen. Der Schmelzpunkt wurde oftmals bei 65—67° statt bei 80—84° gefunden; das Pulver ist hellbräunlich-gelb, es wird bei längerem Verreiben und auch beim Stehen an der Luft rot und polymerisiert sich dann allmählich am Lichte. Durch Umkrystallisieren gibt das gelbliche Präparat die tiefroten Chinonkrystalle.



Das Homologe ist weit beständiger als das einfache *o*-Chinon, es läßt sich daher in feuchter ätherischer Lösung darstellen, aber schöner und in besserer Ausbeute gewinnt man es in trockenem Äther mit den Vorsichtsmaßregeln, die sich beim *o*-Chinon bewährt haben, also mit gut ausgewaschenem, wasserfreiem Silberoxyd.

Vom Homobrenzcatechin, das wir nach der guten Vorschrift von O. de Vries¹⁾ gewonnen haben, lösten wir 3 g in 80 ccm absolutem Äther und fügten es zu dem in 100 ccm Äther zusammen mit 15 g Natriumsulfat suspendierten Silberoxyd aus 17 g Nitrat. Nach 3—4 Minuten langem Schütteln schien die Oxydation beendet, der Silberschlamm war schwarz, die Lösung rot, und sie bildete grüne Blasen. Nach dem Filtrieren der ätherischen Lösung durch eine Schicht von Natriumsulfat schied sich in der Kältemischung eine schöne Krystallisation des Chinons (1.0 g) aus, die Mutterlauge zusammen mit der ätherischen Waschflüssigkeit lieferte beim Einengen noch eine ebenso große zweite Krystallisation des Chinons.

Zur Analyse dienten ohne weitere Reinigung die exsiccator-trocknen Krystalle.

0.1869 g Sbst.: 0.4706 g CO₂, 0.0865 g H₂O.

C₇H₆O₂. Ber. C 68.83, H 4.96.

Gef. » 68.67, » 5.18.

¹⁾ R. 28, 276 [1909].

Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode in Benzol:

I. 20.21 g Benzol, 0.2241 g Sbst.: $\Delta = 0.454^\circ$. — II. 18.865 g Benzol, 0.0911 g Sbst.: $\Delta = 0.200^\circ$; 0.2405 g Sbst.: $\Delta = 0.501^\circ$.

$C_7H_6O_2$. M. Ber. 122. Gef. I. 122; II. 121, 127.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der ebullioskopischen Methode in Äther mittels des Apparates von Beckmann gibt bei kurzem Kochen normale Werte, bei längerer Dauer sinkt der Siedepunkt der Lösung, da in ihr Polymerisation erfolgt, und die Werte nähern sich allmählich der Theorie für das Dimere.

I. 17.435 g Äther, 0.1272 g Sbst.; $\Delta = 0.1338^\circ$; 0.2519 g Sbst.: $\Delta = 0.217^\circ$. — II. 16.06 g Äther, 0.1624 g Sbst.: $\Delta = 0.177^\circ$; 0.3298 g Sbst.: $\Delta = 0.325^\circ$; nach $1\frac{1}{2}$ Stunden $\Delta = 0.222^\circ$.

$C_7H_6O_2$. M. Ber. 122. Gef. I. 115, 141; II. 121, 133, 195

(nach $1\frac{1}{2}$ Stunden).

Das Homochinon bildet dunkelrote, trikline Prismen und Spieße, während *o*-Chinon sich meist tafelig ausscheidet. Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle je nach der Dicke hellgrün, grünlichgelb, gelbbraun bis rot; wo zwei gelbe Krystalle sich kreuzen, vertieft sich die Farbe zu Rot. Unter Lichtabschluß hält sich die Substanz zum mindesten monatelang unverändert, am Licht beginnen die Krystalle in wenigen Wochen gelb zu werden infolge von Polymerisation.

Im Röhrchen erhitzt sintert die Substanz und schmilzt, ohne sich zu zersetzen; der Schmelzpunkt variiert um einige Grade; wir beobachteten ihn bei 80° und bei $83-84^\circ$.

Das Homochinon besitzt ebenso wie *o*-Chinon einen ganz schwachen eigentümlichen Geruch; es verflüchtigt sich im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur nicht unmerklich und verbreitet im Exsiccator einen rötlich-violetten Beschlag.

Das Chinon löst sich in Äther ziemlich schwer, etwas reichlicher in der Wärme. Es läßt sich daraus gut umkrystallisieren, indem man die rasch bereitete Lösung stark einengt. In Benzol und Chloroform ist es leicht löslich, in Ligroin beinahe unlöslich.

Die Lösungen sind je nach der Konzentration grün bis rot, die benzolische mehr grün als die ätherische. Die alkoholische Lösung färbt sich rasch durch Zersetzung braun; auch die wäßrige, anfangs rötlich, wird bald trüb gelb und gibt dann keine Chinonreaktionen mehr.

Homobrenzcatechin und sein Chinon vereinigen sich nicht zu einem Chinhydron.

Homo-*o*-chinon bewirkt sofort intensive Bläuung von Guajac-Harz-tinktur und macht aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod frei. Es oxydiert, allerdings langsamer wie *o*-Chinon, Hydrochinon in Äther zum Chinhydron und Benzochinon. Mit unverdünntem Phenylhydrazin erfolgt Verpuffung, mit verdünntem hauptsächlich Reduktion. Glatt läßt sich das Chinon reduzieren, indem man es in kleinen Portionen unter kräftigem Schütteln in kalt gesättigte, schweflige Säure einträgt. Die ebenso wie beim Hydrochinon und Brenzcatechin gelbe Lösung hinterläßt beim Eindunsten Homobrenzcatechin, das mit Eisenchlorid nur eine ganz unbeständige Grünfärbung, aber dann auf Zusatz von sehr verdünnter Soda eine schön dunkelblaue, mit mehr Soda in Violett und Violetrot übergehende Färbung liefert.

Dimeres Homo-*o*-chinon, $(C_7H_6O_2)_2$.

In der Reihe der *o*-Chinone beobachten wir eine größere Neigung zur Polymerisation als bei den *p*-Chinonen. Homo-*o*-chinon verwandelt sich gleich dem *p*-Thymochinon in ein bimolares Derivat unter der Einwirkung von Sonnenlicht auf dünne Schichten der Substanz, aber auch schon beim Erwärmen der Lösungen in Äther und Aceton. Wir kochten einige Stunden unter Rückfluß, dann schied sich, vollständiger beim Erkalten, das in Äther sehr schwer lösliche Dimere in schönen, gelben Krystallen aus, in tafelig ausgebildeten Prismen des rhombischen Systems (dominierend (100), (110), (011), Winkel des Domas 58°). In Aceton und Chloroform ist die Substanz leicht löslich, aus letzterem läßt sie sich durch Zusatz von Äther gut umkrystallisieren. In Alkohol löst sie sich in der Hitze leicht, aber wir konnten sie nicht mehr unverändert daraus isolieren. Von Wasser wird die Substanz langsam aufgenommen.

Das dimere Chinon schmilzt bei 124—125° zu einer zähen, nicht wieder krystallisierenden Masse.

0.2078 g Sbst.: 0.5217 g CO₂, 0.0960 g H₂O. — 0.1957 g Sbst.: 0.4926 g CO₂, 0.0885 g H₂O.

$C_{14}H_{12}O_4$. Ber. C 68.83, H 4.96.
Gef. » 68.63, 68.65, » 5.17, 5.06.

Molekulargewichtsbestimmung nach der ebullioskopischen Methode in Aceton. Bei langem Kochen verändert sich die Substanz und der Siedepunkt ihrer Lösung steigt.

10.18 g Aceton, 0.1939 g Sbst.: $\Delta = 0.133^\circ$; 0.2620 g Sbst.: $\Delta = 0.196^\circ$.

$C_{14}H_{12}O_4$. Ber. M 244. Gef. M 245, 226.

Das Bichinon setzt kein Jod aus verdünnter Jodwasserstoffsäure in Freiheit und bläut Guajak-Tinktur nicht; von schwefliger Säure

wird es langsam und zwar farblos gelöst. Es ist uns noch nicht gelungen, das Dimere zu entpolymerisieren, während aus dem Bithymochinon von C. Liebermann¹⁾ und dem Bidurochinon von R. Rügheimer und M. Hankel²⁾ leicht die einfachen Chinone durch Destillation und die einfachen Hydrochinone durch Reduktion zurückgewonnen können.



Das Isohomobrenzcatechin wurde nach den Angaben von L. Limpach³⁾ dargestellt. Das Chinon daraus steht in seiner Beständigkeit näher dem einfachen *o*-Chinon als dem Homochinon. Die Oxydation mit Silberoxyd wird in der bekannten Weise unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit ausgeführt. Da die Chinonlösung Eindampfen nicht verträgt, isolierten wir das Oxydationsprodukt durch Vermischen der ätherischen Lösung, die keinen braunen Ton zeigen darf und rein grün tingieren muß, mit dem gleichen Volumen Petroläther und Abkühlen in der Kältemischung. Es scheiden sich dann lange, dunkelrote Prismen und Nadeln aus, oft keilförmig gerundete Formen; mitunter erhält man beim Ausfällen scharf begrenzte, dreiseitige Blättchen. Manche Präparate zersetzen sich rasch, z. B. schon beim Abwägen an der Luft. Es läßt sich daher kein Schmelzpunkt angeben. Andere Präparate, gewiß die reineren, waren haltbarer. Eine farblose Modifikation des Chinons konnte nicht beobachtet werden.

0.2226 g Subst.: 0.5337 g CO₂, 0.1036 g H₂O.

C₇H₆O₂. Ber. C 68.83, H 4.96.

Gef. » 69.06, » 5.21.

Das Isohomochinon polymerisiert sich sehr leicht beim Erwärmen oder beim längeren Stehen der völlig trocknen ätherischen Lösung. Zur Gewinnung des Dimeren verarbeitet man am besten direkt das Filtrat vom Silberschlamm. Die grüne Farbe verschwindet, und selbst in der Wärme scheiden sich die schönen, gelben Kryställchen des dimeren Produktes aus, monokline Prismen und Tafeln. Es ist in Chloroform sehr leicht, in Äther fast gar nicht löslich, in Petroläther

¹⁾ B. 10, 2177 [1877]; C. Liebermann und M. Ilinski, B. 18, 3197 [1885].

²⁾ B. 29, 2176 [1896].

³⁾ B. 24, 4136 [1891]. — Die Hydrolyse des Monomethyläthers wird besser durch Kochen der Eisessiglösung mit konzentrierter, wäßriger Bromwasserstoffsäure ausgeführt.

unlöslich; in Alkohol geht es beim Erwärmen leicht in Lösung, aber es wird daraus nicht mehr in Krystallen erhalten. Die aus Chloroform-Petroläther umkrystallisierte Substanz schmilzt bei 194—195°.

0.2050 g Sbst.: 0.5210 g CO₂, 0.0904 g H₂O.

(C₇H₆O₂)₂. Ber. C 68.83, H 4.96.

Gef. » 69.01, » 4.91.

Die dimere Verbindung gibt keine Chinonreaktionen, während das einfache Chinon darin den anderen *o*-Chinonen gleicht.

Das 4.5-Dimethyl-1.2-benzochinon

von E. Diepolder¹⁾ ist von den bisher dargestellten halogenfreien *o*-Benzochinonen das beständigste. Immerhin steht es an Beständigkeit hinter den *p*-Chinonen zurück, und wir erhalten es daher besser als nach der Vorschrift von Diepolder, der das Chinon in saurer Lösung mit Bichromat gewonnen hat, wenn wir das Amino-xylol in Äther aufnehmen und die Lösung mit der sauren Bichromatlösung schütteln. Das Dimethyl-*o*-chinon ist etwas heller farbig als das *o*-Chinon und die beiden Methylchinone. Das zugehörige Brenzcatechin gab uns in Äther mit Silberoxyd eine grüne Lösung, aus der sich die hellroten Krystalle abschieden.



Der von J. Herzog und J. Pollak²⁾ beschriebene 1-Methyläther des Pyrogallols (sein Siedepunkt unter 10 mm liegt bei 129°) liefert mit Silberoxyd ein nicht besonders empfindliches *o*-Chinon; die Ausbeute ist nicht gut, viel Substanz bleibt im Silberschlamm. Das Chinon krystallisiert in schief auslöschenden, rhombenförmigen Tafeln und schräg abgeschnittenen Prismen, die oft Zwillinge bilden, bei raschem Krystallisieren in feinen Nadeln. Die Farbe ist durch die Methoxylgruppe vertieft, die Krystalle sind dunkelrot und braunrot, auch das Pulver ist braunrot. Die ätherische Lösung ist tiefrot, braun tingierend. Schmp. 115—120°.

Das Methoxy-chinon ist in Chloroform sehr leicht, in Benzol leicht löslich und läßt sich aus diesem umkrystallisieren. Seine größere Beständigkeit erkennt man an seinen rot gefärbten Lösungen in Alkohol, Wasser und verdünnter Schwefelsäure, welche die Reaktionen der *o*-Chinone zeigen. Auf Hydrochinon wirkt es oxydierend.

¹⁾ B. 42, 2916 [1909].

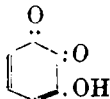
²⁾ M. 25, 811 [1904].

0.1361 g Sbst.: 0.3027 g CO₂, 0.0522 g H₂O.

C₇H₆O₃: Ber. C 60.85, H 4.38.

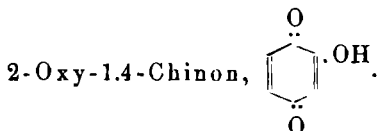
Gef. » 60.70, » 4.29.

Pyrogallol selbst hat uns in Äther mit Silberoxyd keine chinoid Lösung geliefert. Eine merkwürdige Verbindung von der empirischen Zusammensetzung C₆H₄O₃ des Oxychinons haben A. G. Perkin und A. B. Steven¹⁾ bei der Einwirkung von Amylnitrit auf Pyrogallol erhalten. Sie schreiben ihm mit einigem Vorbehalt die Formel



zu. Es sind farblose, sehr schwer lösliche, hochschmelzende

Prismen; beim Kochen mit Wasser verwandelt sich die Substanz in Purpurogallin. Chinonreaktionen gibt sie nicht. Es erscheint uns als unzweifelhaft, daß die interessante Verbindung nach allen Eigenschaften, namentlich in Anbetracht der Farblosigkeit und relativen Beständigkeit nicht chinoid konstituiert ist.



Mit den alten Verfahren läßt sich nach J. Thiele und E. Winter²⁾ zwar das Oxytoluchinon, aber nicht das Chinon des *as*-Trioxybenzols isolieren, der einfachste Vertreter einer viel untersuchten Körpergruppe. Dagegen gelingt dies sehr leicht nach der Silberoxydmethode. Es war von Interesse zu erfahren, welche von den beiden möglichen chinoiden Gruppierungen, die *o*- oder die *p*-chinoid, sich einstellt. Das Oxychinon ist nach Farbe, Beständigkeit und Neigung zur Chinhydronebildung *p*-chinoid und dem schon lang bekannten Monomethyläther³⁾, dem 2-Methoxy-1.4-chinon, ähnlich, während es sich von unserem 3-Methoxy-1.2-chinon und den anderen *o*-Chinonen stark unterscheidet. Seine Konstitution unterliegt daher keinem Zweifel.

Da man bei der Oxydation mit Silberoxyd zuerst eine dunkelrote Lösung entstehen sieht, die erst weiterhin in Gelb übergeht, so könnte man vermuten, daß eine *o*-chinoid Zwischenform auftritt. Aber zu ähnlichen Farberscheinungen kommt es bei der Addition von Oxychinon an Oxyhydrochinon in den Lösungen; in der Tat läßt sich aus

¹⁾ Soc. 89, 802 [1906].

²⁾ A. 311, 341 [1900].

³⁾ O. Mühlhäuser, A. 207, 251 [1881]; W. Will, B. 21, 605 [1888].

den Lösungen des Oxydationsproduktes, solange sie rot sind, in der Hauptsache das Chinhydron abscheiden.

Die Oxydation des Trioxybenzols in absolut ätherischer Lösung erfordert bei einer Portion von 3 g, wofür wir 11—12 g Silberoxyd und 15 g Natriumsulfat anwandten, nur eine Viertelstunde. Die tiefgelb gewordene Lösung liefert beim Einengen bis zur beginnenden Krystallisation (1 g Oxychinon ist in ca. 85 ccm Äther löslich) und beim Abkühlen eine reichliche Krystallisation (1—2 g) des Oxychinons, zu Büscheln vereinigte gelbe Prismen. Es wird aus Chloroform, worin es sich sehr leicht löst, mit Petroläther umgeschieden und aus Benzol umkrystallisiert, in welchem es heiß leicht, in der Kälte schwer löslich ist. Man erhält es in schönen, scharf begrenzten, rechtwinkligen Tafelchen.

0.1923 g Sbst.: 0.4087 g CO₂, 0.0588 g H₂O. — 0.1873 g Sbst.: 0.3974 g CO₂, 0.0566 g H₂O.

C₆H₄O₃. Ber. C 58.05, H 3.25.

Gef. » 57.91, 57.87, » 3.42, 3.38.

In Aceton ist die Substanz spielend löslich; in Wasser löst sie sich leicht auf, die anfangs gelbliche Lösung wird rasch dunkel. Die wäßrige Lösung reagiert ganz schwach sauer, auf Zusatz von Alkalien wird sie dunkelrotbraun, dann schwarz. Auch in Alkohol löst sich die Substanz leicht, aber mit Braunfärbung. Die ätherische Lösung ist beständig; die krystallisierte Substanz hält sich bei Lichtabschluß mehrere Tage unverändert, dann färbt sie sich dunkel und verharzt. Sie besitzt keinen Geruch, reizt aber zum Niesen.

Das Oxychinon schmilzt nicht, sondern es bräunt sich bei 120° und wird bis 124° schwarz.

Das Chinon setzt aus verdünnter Jodwasserstoffsäure Jod in Freiheit; es bläut aber Guajakharzlösung nicht und bildet kein Wurstersches Rot aus Dimethylphenylendiamin. Zum Oxyhydrochinon wird es glatt reduziert, wenn wir die feingepulverte Substanz in kleinen Portionen unter heftigem Schütteln in viel schweflige Säure, die bei 0° gesättigt ist, eintragen. Die gelbe Lösung gibt an Äther das quantitativ gebildete reine Oxyhydrochinon ab; Schmp. 140°.

Vermischt man die ätherische Lösung des Chinons mit Oxyhydrochinon und dampft man ein, so scheidet sich mit den ersten Anteilen von Chinhydron noch etwas Chinon ab, dann krystallisiert das reine Chinhydron in schwarzen, grünlich glänzenden Prismen aus.