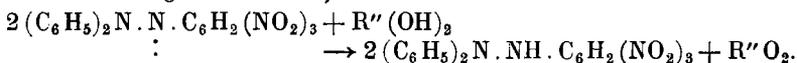


183. Stefan Goldschmidt und Fritz Christmann: Über Chinhydronsalze.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg u. d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]
(Eingegangen am 10. März 1924.)

Chinhydronsalze sind in der Literatur zwar wiederholt erwähnt, aber hinsichtlich ihrer Zusammensetzung kaum untersucht worden. Nur Jackson und Ölslager¹⁾ haben das Natriumsalz des Phenochinons beschrieben, das die Zusammensetzung $C_6H_4O_2 + 2C_6H_5ONa$ besitzt. Uns schien die Kenntnis der Chinhydronsalze aus verschiedenen Gründen, besonders im Zusammenhang mit den später zu besprechenden Beobachtungen bei der Oxydation des Phenanthrenhydrochinons, wichtig.

Gräbe²⁾ hat schon lange die Beobachtung gemacht, daß alkalische Lösungen von Phenanthrenhydrochinon bei Luft-Zutritt tiefgrüne Niederschläge ausscheiden, die er ohne experimentelle Beweise als Alkalisalze des Phenanthren-chinhydrons angesprochen hat. Die Sauerstoff-Empfindlichkeit dieser Verbindungen — an der Luft gehen sie in Phenanthrenchinon über — machte es nötig, hier wie bei allen übrigen Versuchen den Luft-Sauerstoff peinlich auszuschließen. Wir erhielten dann das Natriumsalz des Phenanthren-chinhydrons leicht beim Versetzen einer Lösung des Hydrochinons in Pyridin oder Alkohol mit Natronlauge und Kochsalzlösung als grünen, flockigen Niederschlag, von dem besonders bemerkenswert ist, daß er zwar in Pyridin, aber nicht in Wasser mit grüner Farbe löslich ist. Er besitzt die Zusammensetzung $C_{14}H_8O_2 + C_{14}H_8O_2Na_2$. Diese Formel stützt sich auf die Na-Bestimmung und die Bestimmung des Phenanthrenhydrochinons durch Umsetzung mit α, α -Diphenyl- β -trinitrophenyl-hydrazyl nach der Zersetzung durch Schwefelsäure. Phenanthren- und andere Hydrochinone reagieren nämlich damit folgendermaßen³⁾:



Während das Kaliumsalz wegen seiner größeren Löslichkeit bei gleichartiger Darstellung nur in so geringer Ausbeute entsteht, daß auf seine Darstellung verzichtet wurde, erhält man das Bariumsalz leicht durch Zufügen einer sauerstoff-haltigen Barytlauge zu einer Lösung des Hydrochinons in Alkohol. Es besitzt die Zusammensetzung: $C_{14}H_8O_2 + C_{14}H_8O_2Ba$.

Noch zersetzlicher sind die Chinhydronsalze des *o*- und *p*-Benzochinons, weil sie auch gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich sind. Man kann sie erhalten, wenn man eine absol.-ätherische Lösung von Hydrochinon oder Brenzcatechin mit Na-Äthylat versetzt und mit Luft schüttelt. Zur präparativen Darstellung war es zweckmäßig, die Lösungen des Chinhydrons mit einer ungenügenden Menge Na-Äthylat zu fällen, um zersetzende Wirkung überschüssigen Alkalis auszuschließen. Die blauen bzw. grünen Niederschläge besitzen die Zusammensetzung: $C_6H_4O_2 + C_6H_4O_2Na_2$.

Vom *p*-Benzochinon hat Aстре⁴⁾ ein tiefgrünes und ein blaues Salz beschrieben, die er durch Einwirkung von K-Äthylat und von alkohol.

1) B. 28, 1616 [1895]. 2) A. 167, 145 [1873].

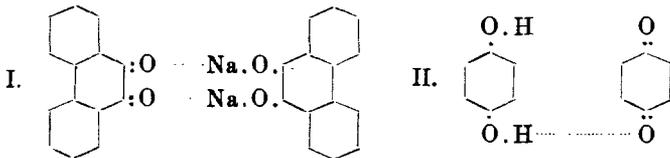
3) Goldschmidt und Renn, B. 55, 630 [1922].

4) Bl. [3] 13, 1070 [1893], C. r. 121, 530.

Kalilauge auf Chinon erhielt; er formulierte sie nach eigenen Angaben auf Grund sehr schwankender Analysenergebnisse, für die Belege fehlen, folgendermaßen: $C_6H_3O_2K + C_2H_5.OH$; $C_6H_3OK + H_2O$.

Diese Salze verdanken aber sicher ihre Entstehung einer vorhergehenden Chinhydron-Bildung, die wie bei der Einwirkung von Alkali auf Phenanthrenchinon⁵⁾ Platz greift, so daß hier eben nur unreine Chinhydronsalze vorliegen.

An den untersuchten Chinhydronsalzen ist besonders auffallend ihre außerordentlich tiefe Färbung⁶⁾ und die Unlöslichkeit in Wasser und Alkohol, soweit sie davon nicht zersetzt werden. Diese Eigenschaften, durch die sie sich von den Salzen der entsprechenden Hydrochinone unterscheiden und die besonders ausgeprägt sind bei den Phenanthren-chinhydron-Verbindungen, spricht für eine komplexe Bindung der dabei beteiligten Metallatome (I). Unterstützt wird diese Auffassung dadurch, daß mit typi-



schen Komplexbildnern, z. B. Blei, lackartige Verbindungen entstehen, von deren Analyse wir zunächst abgesehen haben, in der Erwartung, daß hier die Molekularverhältnisse komplizierter liegen. Schließt man sich aber dieser Auffassung an, so steht für die Chinhydrone selbst erneut die alte Formel (II) zur Diskussion, nur daß hier beim Wasserstoff die Neigung zur Komplexbildung weniger ausgeprägt ist. So kommt es, daß man zwar kein Chinhydron, aber ein Chinhydronsalz des *o*-Chinons kennt.

Diese Überlegungen schließen aber nicht aus, daß in bestimmten Fällen auch eine Verkettung im Pfeifferschen Sinne stattfinden kann.

Die Oxydation von Phenanthrenhydrochinon mit Bleidioxyd.

Phenanthrenhydrochinon geht durch Bleidioxyd in Phenanthrenchinon über. Führt man aber die Oxydation in benzolischer Lösung unter sorgfältigem Luftausschluß durch, so erhält man eine smaragdgrüne Lösung, in der ein Zwischenprodukt enthalten ist. Denn durch Luftzutritt oder weitere Zugabe von Bleidioxyd, auch durch Umsetzung mit α, α -Diphenyl- β -trinitrophenyl-hydrazyl verschwindet die grüne Farbe unter Bildung des Chinons. Die Grünfärbung bleibt aber aus, wenn man mit Sauerstoff als Oxydationsmittel arbeitet. Die Aufarbeitung der grünen Lösung hat auch ergeben, daß in ihr Blei, in kleinen Mengen, stets enthalten ist. Diese Tatsachen sprechen dafür, daß die grüne Farbe von der Anwesenheit eines Chinhydronsalzes herrührt. Ist dieses Zwischenprodukt oder Sekundärprodukt der Reaktion?

Durch Umsatz von Bleidioxyd mit dem Hydrochinon konnte Bleioxyd entstehen, das sich unter Bildung des Salzes mit dem Chinhydron umsetzte. Diese Möglichkeit ließ sich ausschließen, da Bleioxyd und frisch

⁵⁾ Phenanthrenchinon und alkohol. Kali liefert zuerst Chinhydron (Anschütz, A. 196, 51), das wir in der zunächst entstehenden roten Lösung durch Ausfällen mit Kochsalz als grünes Salz nachgewiesen haben.

⁶⁾ s. a. Pfeiffer, Molekülverbindungen, S. 213.

gefälltes Bleihydroxyd mit Phenanthrenchinon in Benzol überhaupt nicht in Reaktion treten.

Da sich zeigte, daß aus dem Chinhydrone in Benzol durch Zugabe von Bleiacetat in eisessig grüne Lösungen entstehen, lag nahe, daß das vermeintliche Zwischenprodukt in ähnlicher Weise durch eine Beimengung des Bleidioxids entstehe. Aber einmal verhalten sich diese Lösungen ganz anders als die mit Bleidioxid erhaltenen Lösungen; denn nach dem Eindampfen und Trocknen nimmt Benzol den hinterbleibenden grünen Körper nicht mehr auf. Dann ändert Bleidioxid sein Verhalten bei der Oxydation nicht, wenn man es oftmals mit Wasser auskocht und bei erhöhter Temperatur im Vakuum trocknet.

Man muß also schließen, daß Phenanthrenhydrochinon und Bleidioxid zunächst zu einem Komplex von chinhydrone-salz-artigem Typ ($x \cdot C_9H_{14}O_2 + y \cdot C_9H_{14}O_2 \cdot Pb$) zusammentreten. Dieser geht durch weiteres Bleidioxid oder Sauerstoff in Phenanthrenchinon über. Es wäre natürlich von Interesse gewesen, das Verhältnis $x : y$ durch Analyse festzustellen; allein es ist uns nicht gelungen, das Salz von überschüssigem Phenanthrenchinon und -hydrochinon zu trennen. Man wird auch in andern Fällen zu der Annahme berechtigt sein, daß sich solche Zwischenprodukte bilden, selbst wenn man sie nicht wie hier durch besonders günstige Löslichkeitsverhältnisse sichtbar machen kann.

Beschreibung der Versuche.

Chinhydrone-salze des Phenanthrenchinons.

Natriumsalz: 0.1—0.2 g Phenanthrenhydrochinon (bei Anwendung größerer Mengen ist das Filtrieren und Auswaschen der flockigen Niederschläge sehr erschwert) werden in einem Fraktionierkolben in 20—30 ccm Alkohol oder besser in 5 ccm Pyridin unter sorgfältigem Luftausschluß gelöst. Nun fügt man 5 ccm 10-proz. Natronlauge zu, wobei die Lösung rotbraun wird. Beim Zugeben von 10-proz. Kochsalzlösung, in die 1 Stde. Sauerstoff eingeleitet war, fällt sofort ein tiefgrüner, flockiger Niederschlag. Man erhält ihn auch, wenn man sofort eine Mischung von Natronlauge und Kochsalzlösung dazu gibt. Nun filtriert man in luftfreier Wasserstoff- oder Stickstoff-Atmosphäre bei gelindem Überdruck und bedient sich hierbei zweckmäßig einer Apparatur, wie sie Schlenk und Herzenstein beschrieben haben⁷⁾. Zum Schluß wäscht man mehrere Male mit luftfreiem Wasser und schließlich zur Entfernung von beigemengtem Phenanthrenchinon mit Benzol aus, bis dieses farblos abläuft. Das Natriumsalz wird dann rasch in ein Porzellanschiffchen gebracht und in einem Glasrohr durch Überleiten von warmem Wasserstoff getrocknet.

Zur Analyse wurde das Salz schnell abgewogen, mit Schwefelsäure abgeraucht und das Natriumsulfat gewogen.

0.0744, 0.0476 g Sbst.: 0.0225, 0.0143 g Na_2SO_4 .

$C_{14}H_8O_2 + C_{14}H_8O_2 \cdot Na_2$. Ber. Na 9.95. Gef. Na 19.79, 9.73.

Das grüne Salz, das in feuchtem Zustand außerordentlich oxydabel ist, zersetzt sich trocken erst nach mehreren Stunden an der Luft unter Gelbfärbung und Bildung von Phenanthrenchinon. In wäßriger Natronlauge löst es sich schwer, in alkoholischer leicht mit rotbrauner Farbe. Durch Eindampfen oder durch Zufügen von Kochsalzlösung wird es wieder ab-

⁷⁾ A. 372, 1 [1910].

geschieden. In Wasser und organischen Lösungsmitteln ist es bei Luftabschluß unlöslich, nur in Pyridin löst es sich mit tiefgrüner Farbe.

Bestimmung des Phenanthrenhydrochinon-Gehaltes: Nachdem durch einen Vorversuch festgestellt war, daß α, α -Diphenyl- β -trinitrophenyl-hydrazyl in benzolischer Lösung beim Schütteln mit verd. Schwefelsäure erst nach vielen Stunden sich merklich ändert, wurde das Natriumsalz unter Luftausschluß mit wenigen Tropfen luftfreier Schwefelsäure zersetzt und in Chloroform aufgenommen. Nach Zusatz eines kleinen Überschusses von chloroformischer Hydrazyl-Lösung schüttelt man 1 Stde. zur völligen Zersetzung. Das unverbrauchte Hydrazyl wird dann mit alkohol. Hydrochinon-Lösung zurücktitriert.

0.0303, 0.0744 g Sbst. verbr. 0.0510, 0.129 g Hydrazyl.

Phenanthrenhydrochinon. Ber. 45.5. Gef. 44.6, 46.2.

Bariumsalz: Bei der Darstellung ist auch völliger Ausschluß von Kohlensäure Bedingung. Man löst das Hydrochinon in Alkohol und fällt mit sauerstoff-haltiger wäßriger Barytlaug. Weitere Behandlung wie beim Natriumsalz. Das Salz ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich, nur von Pyridin wird es mit grüner Farbe aufgenommen, ebenso von mit Barytlaug versetztem Alkohol.

0.0592, 0.0330 g Sbst.: 0.0248, 0.014 g BaSO₄.

C₁₄H₈O₂ + C₁₄H₈O₂Ba. Ber. Ba 24.82. Gef. Ba 24.72, 24.97.

p-Benzochinhydrone.

Natriumsalz: Man arbeitet in der gleichen Apparatur wie oben, unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit (Phosphorpentoxyd-trockner Wasserstoff). Je 0.1 g Chinon und Hydrochinon wurden zusammen in etwa 70 ccm wasserfreiem Äther gelöst. Dann wurde etwas weniger als die berechnete Menge Na-Äthylat in 3 ccm absol. Alkohol zugegeben. Den tiefblauen Niederschlag wäscht man mit einer Mischung von Äther und absol. Alkohol aus, da er durch Alkohol allein zersetzt wird. Man trocknet in der Filtriervorrichtung im Wasserstoff-Strom. In trockenem Zustande ist das Salz so beständig, daß man schnell an der Luft abwägen kann.

0.1026, 0.0808 g Sbst.: 0.0566, 0.0431 g Na₂SO₄.

C₆H₄O₂ + C₆H₄O₂Na₂. Ber. Na 17.55. Gef. Na 17.54, 17.27.

Die Hydrochinon-Bestimmung wurde wie oben ausgeführt, nur wurde in einer Mischung von Äther und Chloroform aufgenommen.

0.0302 g Sbst. verbr. 0.095 g Hydrazyl. — Hydrochinon. Ber. 41.98. Gef. 43.7.

o-Benzochinhydrone.

Natriumsalz: Das Salz wurde wie das entsprechende des *p*-Chinhydrone dargestellt; doch gelingt es nicht auch bei sorgfältigstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß, es rein blau zu erhalten. Durch oberflächliche Zersetzung ist es stets blaugrau bis schwarz geworden.

0.0770, 0.0310 g Sbst.: 0.0420, 0.0170 g Na₂SO₄.

C₆H₄O₂ + C₆H₄O₂Na₂. Ber. Na 17.55. Gef. Na 17.67, 17.75.

Eine Bestimmung des Hydrochinon-Gehalts war hier nicht möglich.

Die Chinhydrone-salze des *o*- und *p*-Chinons werden von Wasser sofort unter Bildung gelbgrüner bzw. brauner Lösungen zersetzt. Sie können zwar auch in Pyridin mit Na-Äthylat erhalten werden, zersetzen sich aber hier sehr rasch unter Bildung brauner Körper.

Oxydation von Phenanthrenhydrochinon mit Bleidioxyd.

Man gibt zu einer Lösung von 0.1—0.3 g Phenanthrenhydrochinon in reinem trockenem, sauerstoff-freiem Benzol in einer reinen Stickstoff-Atmosphäre etwa das 1½-fache der für Oxydation zum Chinon berechneten

Menge Bleidioxid⁸⁾ und schüttelt $\frac{1}{2}$ Min. kräftig um. Man erhält so nach dem Absitzen eine tief smaragdgrüne Lösung, die bei längerem Umschütteln gelb wird. Man filtriert und dampft die Lösung in Stickstoff-Atmosphäre ein. Man erhält dann schwarzgrüne Krusten, die sich wieder grün in Benzol lösen.

An der Luft wird die grüne Lösung nach kurzer Zeit gelb unter Bildung von Phenanthrenchinon und schwacher Trübung (Ausscheidung von Bleioxyd). Ätherische und alkoholische Salzsäure zersetzen sofort, dagegen ist Einleiten von Kohlensäure ohne Einfluß. Die durch ein gehärtetes Filter filtrierte Lösung wurde verdampft und der Rückstand mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure abgeraucht. Zuvor war festgestellt, daß Benzol nach dem Schütteln mit Bleidioxid und Filtrieren keinen Bleirückstand hinterließ.

0.0704, 0.0850 g Sbst.: 0.0025, 0.0017 g PbSO_4 . — Gef. Pb 2.4, 1.4.

Das Sulfat wurde, da es nur schwer zu erkennen war, mit Schwefelammonium in Sulfid übergeführt.

Der Gehalt der grünen Lösung an Hydrochinon ließ sich wie oben durch Umsatz mit Diphenyl-trinitrophenyl-hydrazil bestimmen. Eine Lösung enthielt z. B. 0.0390 g Phenanthrenchinon und 0.0093 g Hydrochinon.

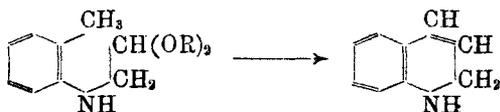
Versuche zu andersartiger Darstellung: a) Das Bleidioxid wurde 10-mal mit destilliertem Wasser ausgekocht und bei 100° im Vakuum getrocknet. Oxydationsversuche damit hatten das gleiche Ergebnis. b) Das Chinhydrin wurde in Benzol gelöst und unter Luftausschluß mit frisch gefälltem und getrocknetem Bleihydroxyd geschüttelt. Nur das Hydroxyd färbte sich etwas grünlich, die gelbbraune Lösung gab nach der Aufarbeitung keinen Bleirückstand. Ein analoger Versuch mit Bleioxyd hatte das gleiche Ergebnis. c) 0.1 g Bleiacetat wurde wie immer in 3 ccm Eisessig gelöst und 0.2 g Chinhydrin in 50 ccm Benzol zugegeben. Die sofort tiefgrüne Lösung hinterließ beim Eindampfen einen lackartigen Rückstand, der aber nach dem Trocknen in Benzol ganz unlöslich war. Nur in eisessig-haltigem Benzol war er etwas löslich.

134. C. Räth: Über intramolekulare Kondensationsreaktionen von Amino-aldehyden und Amino-acetalen, II.: Über den Reaktionsverlauf bei der Bildung des Dihydro-chinolins und eine neue Darstellung von Indol-Derivaten.

[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 12. März 1924.)

Die Beobachtung, daß es bei den in der I. Mitteilung¹⁾ beschriebenen Versuchen nur in einem Falle, und auch da nur in ganz untergeordneter Menge, gelungen war, einen der betreffenden Umsetzung entsprechenden *N*-Aldehyd als eines der erwarteten Zwischenprodukte zu isolieren, ließ die Vermutung aufkommen, daß die Bildung des Dihydro-chinolins nicht über den *N*-Aldehyd als Zwischenstufe, sondern direkt aus dem aus *o*-Toluidin und Chlor-acetal gebildeten *N*-Acetal unter Austritt zweier Moleküle Alkohol entsprechend folgender Formel:



⁸⁾ Der Versuch wurde in einem Fraktionierkolben mit seitlichem Ansatz vorgenommen, der in einem durch Gummischlauch verbundenen Röhrchen das Bleidioxid enthielt.

¹⁾ B. 57, 550 [1924].