

hält sich Acetatseide; hier konnten wir unter dem Mikroskop im Innern der Querschnitte gar keine Färbung erkennen, die adsorbierende Oberfläche fällt offenbar mit der äußeren Oberfläche zusammen, und daraus erklärt sich die Übereinstimmung der mikroskopisch und mittels Methylenblaus gefundenen beiden Werte. Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß auch die ultramikroskopische Faserprüfung Anhaltspunkte dafür geliefert hat, daß Acetatseide besonders strukturarm ist<sup>11)</sup>. Ihre bekannt schlechte Anfärbbarkeit<sup>12)</sup> scheint uns demnach nichts anderes, als eine notwendige Folge ihrer geringen spezifischen Oberfläche, die nur  $\frac{1}{65}$  der Oberfläche von Nitroseide beträgt.

Die konsequente Annahme einer nur monomolekularen Adsorptionsschicht ist demnach auch bei Kunstseide nicht nur durchführbar, sondern scheint uns auch einen guten Einblick in die strukturellen Unterschiede der einzelnen Sorten zu ermöglichen. Auch bei anderen Faserstoffen kann man sich, soweit hier der Färbvorgang auf reiner Adsorptionswirkung beruht, dadurch vielleicht ein tieferes Verständnis versprechen, und wir wollen darum in der Fortsetzung der Untersuchung auch diese berücksichtigen. — Nähere Angaben über die hier erwähnten Versuche und ergänzende Berechnungen sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden.

#### 245. Walter Fuchs und Benno Elsner: Über die Tautomerie der Phenole, VI.: Pyrogallol und Oxyhydrochinon<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 27. Mai 1924.)

Pyrogallol und Oxyhydrochinon vermögen, wie in der vorliegenden Abhandlung gezeigt wird, mit Natriumbisulfit in tautomerer Form als ungesättigte cyclische Monoketo-Verbindungen zu reagieren. Hierbei zeigen die beiden Phenole ein in vielen Punkten übereinstimmendes Verhalten; sie seien daher gemeinsam besprochen.

Jedes der beiden Phenole kann bei längerem Erhitzen mit Natriumbisulfit-Lösung 2 Mol Salz pro Mol binden. In den so gebildeten Additionsprodukten ist die aufgenommene schweflige Säure mit Jod nicht mehr nachweisbar; sie ist auch gegenüber Mineralsäuren resistent, kann aber durch Behandlung mit Alkalien oder auch Wasserstoffperoxyd zur Hälfte abgespalten werden. Das 2. Mol schweflige Säure wird jedoch von den Additionsprodukten energisch festgehalten und läßt sich ohne Zerkümmerung des Moleküls nicht mehr frei machen. Für die Beurteilung der Konstitution der Additionsprodukte ist weiter der Umstand wichtig, daß beide eine charakteristische Eisenchlorid-Reaktion geben, und zwar die Eisenchlorid-Reaktion des Brenzcatechins, die von der gleichen Reaktion der ursprünglichen Phenole völlig verschieden ist.

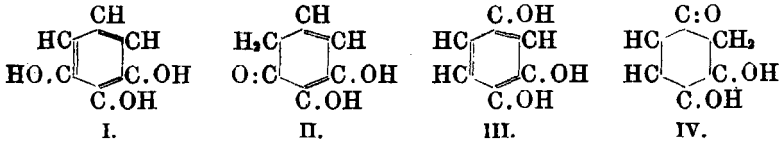
Offenbar hat Pyrogallol (I) als ungesättigtes Keton II, Oxyhydrochinon (III) als Keton der Formel IV reagiert. Hierbei wurde 1 Mol Natriumbisulfit von der Ketogruppe addiert; und dieses läßt sich relativ leicht wieder abspalten. Ein zweites Mol Bisulfit wurde von einer dop-

<sup>11)</sup> vergl. A. Herzog in Lunge-Berl, Chem. techn. Untersuchungsmethoden IV (Berlin 1924), S. 579.

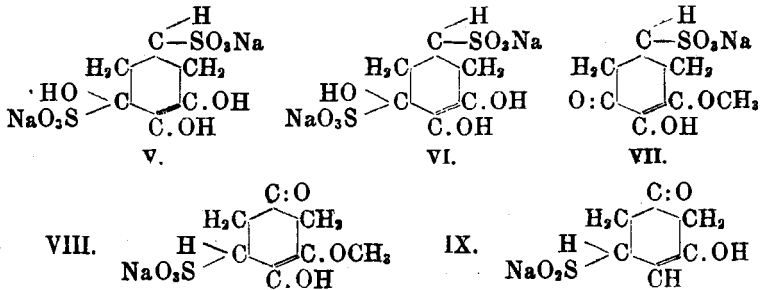
<sup>12)</sup> s. z. B. F. Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie I (Berlin 1915), S. 127.

<sup>1)</sup> V. Abhandlung: B. 55, 658 [1922].

pelten Kohlenstoffbindung addiert; dieses Mol läßt sich nicht mehr abspalten und ist in dem Molekül der Additionsverbindung höchstwahrscheinlich als Sulfonsäuregruppe enthalten. Der »Brenzcatechin«-Teil des ursprünglichen Moleküls endlich blieb bei dem Vorgange unverändert.



Nicht von vornherein klar ist die Stellung der Sulfonsäuregruppe in den neuen Verbindungen. Indes ist anzunehmen, daß die saure Gruppe jene Stelle der Doppelbindung aufgesucht hat, welche von dem nächsten sauerstoff-tragenden C-Atom am weitesten entfernt ist. Diese Regel führt im Falle des Pyrogallols zur Formel V. Beim Oxy-hydrochinon gibt dieser Grundsatz keinen analogen Anhaltspunkt. Hier nehmen wir aus anderen Gründen Formel VI als richtig an.



Aus den Produkten nach Formel V und VI, welche zwei Mol Bisulfit enthalten, — kurz »Diprodukte« genannt —, gewinnt man durch Abspaltung von 1 Mol Bisulfit »Monoprodukte«, welche als Natriumsalze cyclischer Sulfonsäuren zu betrachten sind. Die Abspaltung des ersten Mols Bisulfit gelingt am besten mit Wasserstoffperoxyd, die Isolierung der Monokörper wird durch ihre Löslichkeit in Aceton ermöglicht. Die Monokörper sind schwach gefärbte krystallinische Pulver, welche die Eisenchlorid-Reaktion des Brenzcatechins unverändert wie die Diprodukte geben. Ihre Hydroxylgruppen sind stark sauer; durch mehrmaliges Eindampfen mit Natriumacetat-Lösung kann man sie nahezu quantitativ neutralisieren. (Die Ausgangskörper verhalten sich qualitativ ähnlich.)

Eine, und nur eine, Hydroxylgruppe konnten wir in jedem Falle mittels Diazomethans in acetonischer Lösung methylieren. (Aceton ist bisher beim Arbeiten mit Diazomethan noch nicht angewendet worden<sup>2)</sup>.) Die Methylprodukte geben die Brenzcatechin-Reaktion nicht mehr. Wir schreiben ihnen die Formeln VII und VIII zu und glauben die Unmöglichkeit, die zweite Hydroxylgruppe zu methylieren, durch sterische Hinderung erklären zu dürfen. Anstatt der Formeln V—VIII kommen übrigens natürlich auch tautomere Formeln mit Dihydro-benzol als Stammsubstanz in Betracht.

<sup>2)</sup> vergl. B. Elsner, Über Naturprodukte. Hönig-Festschrift (Leipzig und Dresden 1923), u. z. S. 43.

Der Nachweis der Carbonylgruppe in unseren Substanzen ist schwierig. Quantitative Bestimmungen liefern keine brauchbaren Werte. Beim Oxy-hydrochinon-Körper läßt sich aber die Carbonylgruppe durch Darstellung eines Phenylhydrazons mit Sicherheit nachweisen. Von Interesse ist endlich das Verhalten der Di- und Monoprodukte gegen Brom. Das Halogen ist im wasserfreien Lösungsmittel ohne jede Wirkung auf unsere Substanzen. Bei Gegenwart von Wasser wird Halogen verbraucht; dieser Verbrauch beträgt höchstens 1 Mol Brom. Die ursprünglichen Phenole verbrauchen unter den gleichen Bedingungen schnell weit größere Mengen Brom.

In diesem Zusammenhange sei noch auf eine Beobachtung zurückgekommen, die wir seinerzeit beim Resorcin<sup>3)</sup> machten, ohne sie zu erklären. Die aus Resorcin erhältliche Verbindung IX wird nämlich von Wasserstoffperoxyd in eigenartiger Weise angegriffen. »Die oxydierte Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung, die auf Zusatz von Natriumacetat tief rot wird. Nach dem Eindampfen erhält man eine braune, amorphe Masse, annähernd vom Gewichte des Ausgangsmaterials.« Vermutlich wurde durch das Wasserstoffperoxyd in das Molekül des Salzes IX eine neue Hydroxylgruppe eingeführt, durch deren Auftreten die charakteristische Hydroxyl-Kombination des Brenzcatechins entstand. Bei Wiederaufnahme des alten Versuches gelang es uns indes nicht, aus dem Oxydationsgemisch eine einheitliche Substanz zu isolieren.

Zusammenfassend läßt sich sagen:

1. Pyrogallol reagiert mit Natriumbisulfit unter Bildung des Sulfit-Additionsproduktes der Oxo-4-dioxy-5,6-[benzol-tetrahydrid-1.2.3.4]-sulfonsäure-2. Ebenso entsteht aus Oxy-hydrochinon das Additionsprodukt der Oxo-3-dioxy-5,6-[benzol-tetrahydrid-1.2.3.4]-sulfonsäure-1. In letzterem Produkt ist die Stellung der Sulfonsäuregruppe nicht ganz sicher.

2. Aus diesen Additionsprodukten, den »Diprodukten«, sind die Natriumsalze der freien Keto-sulfonsäuren, die »Monoprodukte«, darstellbar.

3. Diese Befunde sind am besten erklärbar durch die Annahme, daß die beiden Phenole mit Natriumbisulfit als ungesättigte cyclische Monoketone reagiert haben.

### Beschreibung der Versuche.

Verbindung aus 1 Mol Pyrogallol und 2 Mol Natriumbisulfit.

Vorversuche ergaben, daß mehr als 2 Mol Natriumbisulfit pro Mol Phenol nicht aufgenommen werden können. Darnach wurde folgende Arbeitsvorschrift eingehalten, um von vornherein ein möglichst reines Produkt zu erhalten: 50 g Pyrogallol (Kahlbaum, Schmp. 131<sup>o</sup>) wurden mit einer aus 6,6 g Natriumbicarbonat und 200 ccm Wasser frisch bereiteten Lösung von Natriumbisulfit in einem Kochkolben mit aufgesetzten Trichter im siedenden Wasserbade 4 Wochen erhitzt. Die Mengenverhältnisse sind dabei so gewählt, daß ein kleiner Überschuß Pyrogallol resultiert. Vorteilhaft fügt man der Mischung eine Spur Zinnchlorür zu. Nachdem das Erhitzen 4 Wochen ohne Unterbrechung gedauert hat, dampft man die Lösung erst auf dem Wasserbade und schließlich im Vakuum zur Trockne ein. Der Trockenrückstand wird pulverisiert und mit absol. Alkohol ausgekocht. Die vom Alkohol abgesaugte schwach bräunliche Krystallmasse wird zuerst mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und schließlich im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

<sup>3)</sup> B. 53, 886 [1922], u. z. S. 896.

Verbindung aus 1 Mol Oxy-hydrochinon und 2 Mol Natrium bisulfit

Das verwendete Oxyhydrochinon (Kahlbaum oder Schuchardt) war ein bläuliches Pulver vom Schmp. 138°. Zur Darstellung des Additionsproduktes verfährt man genau in der soeben geschilderten Weise; doch hat man nur 7—8 Tage zu kochen.

Beide »Diprodukte« sind schwach gefärbte, krystallinische Substanzen, die hygroskopisch, in Wasser sehr leicht, in Alkohol und Aceton kaum löslich sind. Die wäßrige Lösung des Pyrogallol-Produkts ist hellbraun, des Oxy-hydrochinon-Produkts hellrötlich. Sie gibt in jedem Falle mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung, die auf Zusatz von Natriumacetat in Rotviolett umschlägt. Die grüne Färbung wird durch Wasserstoffsuperoxyd zerstört, wobei die Lösung mißfärbig braun wird. Alkalische Lösungen beider Körper sind tief dunkelbraun; Ansäuern hellt sie wieder auf. Beim Erhitzen der trocknen Substanzen im Ammoniak-Strom bei 110° erfolgt keine Umsetzung.

Beide Substanzen ließen sich nicht umkrystallisieren. Sie mußten so wie sie vorlagen analysiert werden. Ein geringer Gehalt an Natriumsulfat beeinträchtigte die Resultate.

I. Pyrogallol-Produkt: 0.1120 g Sbst.: 0.0861 g CO<sub>2</sub>, 0.0230 g H<sub>2</sub>O. — 0.1412 g Sbst.: 0.0631 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.2593 g Sbst.: 0.3780 g BaSO<sub>4</sub> (Carius). — II. Oxy-hydrochinon-Produkt: 0.1220 g Sbst.: 0.0945 g CO<sub>2</sub>, 0.0245 g H<sub>2</sub>O. — 0.1090 g Sbst.: 0.0500 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.2730 g Sbst.: 0.3962 g BaSO<sub>4</sub> (Carius).

C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 21.56, H 2.45, Na 13.77, S 19.16.

Gef. I. C 20.98, H 2.30, Na 14.50, S 20.00. Gef. II. C 21.10, H 2.25, Na 14.30, S 19.94.

Die angelagerte schweflige Säure läßt sich in neutraler wäßriger Lösung mittels Jod kaum nachweisen; auch durch Destillation mit Phosphorsäure im Wasserdampfstrom ist sie nicht abzuspalten. Die Einwirkung von Alkali in der Kälte liefert gleichfalls nur niedrige jodometrische SO<sub>2</sub>-Werte. Letztere steigen bei vorhergehendem Erhitzen der alkalischen Lösungen auf dem Wasserbade sehr an. Es zeigte sich indes, daß die abgespaltene schweflige Säure in der heißen alkalischen Lösung der beiden Körper leicht oxydiert wird, wobei wohl auch schon etwas organische Substanz der Zerstörung anheimfällt. Wenn man in der mit Alkali in der Hitze behandelten Lösung nach der Oxydation mit Jod die Schwefelsäure gravimetrisch bestimmt, so erhält man befriedigend auf 1 Mol. abgespaltenen Schwefeldioxyds stimmende Werte. Darauf bezieht sich die letzte Zeile der folgenden beiden Tabellen <sup>4)</sup>, welche eine Auswahl unserer SO<sub>2</sub>-Bestimmungen enthalten <sup>5)</sup>.

I. Je 10 ccm einer Lösung von 15.8700 g Pyrogallol-Produkt im Liter verbrauchen beim Stehenlassen mit je 1 ccm Natronlauge von 10%:

II. Je 10 ccm einer Lösung von 1.2474 g Oxy-hydrochinon-Produkt in 100 ccm verbrauchen beim Stehenlassen mit je 1 ccm Natronlauge von 10%:

Die »Monoprodukte«.

10 g »Diprodukt« werden in 300 ccm Wasser gelöst und auf ein warmes Wasserbad gestellt. Zu dieser Lösung werden allmählich und unter Rühren 33 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung von 3% hinzugefügt. Der Zusatz hat in mehreren Portionen in Intervallen von 1—2 Stdn. zu erfolgen. Die ganze Operation dauert 10—12 Stdn. Nach Ablauf dieser Zeit wird mit 2.5 g Natriumbicarbonat neutralisiert und sodann im Vakuum zur Trockne ver-

<sup>4)</sup> Bei diesen Bestimmungen der beiden Tabellen wurde die Eisenchlorid-Reaktion der Filtrate geprüft. Es zeigte sich die grün-rote Reaktion.

<sup>5)</sup> Der theoretische Wert für 1 SO<sub>2</sub> ist 19.16%.

Nach Min.	ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlsg.	entspr. $\frac{1}{10}$ SO <sub>2</sub>		Nach Min.	ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlsg.	entspr. $\frac{1}{10}$ SO <sub>2</sub>	
1	4.6	9.27	In d. Kälte	1	1.15	2.75	In d. Kälte
10	5.1	10.28		10	1.15	2.75	
30	5.5	11.09		30	1.15	2.75	
60	5.6	11.29		60	1.20	2.86	
360	6.1	12.30					
10	7.0	14.11	In d. Hitze	10	1.45	3.40	In d. Hitze
30	7.5	15.13		30	1.95	4.65	
60	7.1	14.31		60	4.20	10.00	
360	6.5	13.10		360	4.25	10.10	
120	7.0	14.0		120	5.50	13.12	
	0.1850 g Ba SO <sub>4</sub>	21.08			0.1005 g Ba SO <sub>4</sub>	20.19	

dämpft. Der Rückstand wird fein pulverisiert und in der Kälte 3-mal mit je 25 ccm Aceton von 80% ausgeschüttelt. Dabei lagert sich am Boden eine dunkle, sirupöse Salzlösung ab. Von dieser gießt man die überstehende, tiefrote Aceton-Schicht ab oder noch besser trennt man beide Schichten im Scheidetrichter. Vor dem zweiten und dritten Ausschütteln setzt man der sirupösen Flüssigkeit etwa 10—12 ccm konz. Aceton zu, worauf der Sirup fest wird. Der Rückstand wird nach jedem Ausschütteln immer heller, und schließlich bleibt nur Natriumsulfat zurück. Doch ist es nicht ratsam, das Ausschütteln solange fortzusetzen, weil sonst die Extrakte durch Natriumsulfat verunreinigt werden. Ausbeute ca. 5 g.

Beide »Monoprodukte« sind schwach gefärbte, krystallinische Substanzen, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol und Aceton recht gut löslich sind. Die Lösungen in Aceton zeigen grün-rote Fluorescenz. Die wäßrigen Lösungen sind hellbraun gefärbt. Sie geben die Eisenchlorid-Reaktion des Brünzcatechins in genau der gleichen Weise wie die »Diprodukte«. Schwefeldioxyd läßt sich weder durch Lauge noch durch Säuren abspalten. Kaliumpermanganat zerstört beide Substanzen völlig. Fehlingsche Lösung wird reduziert. Silbernitrat bewirkt in der Kälte keine sichtbare Veränderung, in der Hitze tritt tiefbraunrote Färbung auf. Chlorbarium bewirkt keine Fällung, wohl aber Bleizucker. Das Reagens von Legal bewirkt Vertiefung des Farbtons, Molybdänsaures Ammonium ruft beim Pyrogallol-Produkt eine intensive Rotfärbung hervor, beim Oxy-hydrochinon-Produkt nur eine Vertiefung des ursprünglichen hellbraunen Farbtons. Phenylendiamin erzeugt schwach grüne Fluorescenz.

I. Pyrogallol-Produkt: 0.1160 g Sbst.: 0.1314 g CO<sub>2</sub>, 0.0332 g H<sub>2</sub>O. — 0.2058 g Sbst.: 0.2040 g Ba SO<sub>4</sub> (Liebig). — 0.1064 g Sbst.: 0.1080 g Ba SO<sub>4</sub> (Carius). — 0.1516 g Sbst.: 0.0454 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.1144 g Sbst.: 0.0336 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — II. Oxy-hydrochinon-Produkt: 0.1096 g Sbst.: 0.1254 g CO<sub>2</sub>, 0.0266 g H<sub>2</sub>O. — 0.1060 g Sbst.: 0.1095 g Ba SO<sub>4</sub> (Carius). — 0.1000 g Sbst.: 0.0300 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.1054 g Sbst.: 0.0324 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>SNa. Ber. C 31.29, H 3.07, S 13.93, Na 10.02.

Gef. I. C 30.90, H 3.21, S 13.61, 13.99, Na 9.71, 9.78. Gef. II. C 31.21, H 2.72, S 14.19, Na 9.96, 9.74.

Methylierung: 2 g Monoprodukt werden in Aceton von 80—85% gelöst und mit einer frisch bereiteten Lösung von Diazo-methan in Aceton versetzt. Letztere wird hergestellt, indem man 7 ccm Nitroso-methyl-urethan und 7 ccm methylalkoholisches Kali mit 180 ccm absol. Aceton destilliert. Die Behandlung des Produkts wird noch zweimal wiederholt. Sodann wird filtriert — einige Flöckchen bleiben zurück —, das Aceton ab-

destilliert und der Rückstand im Vakuum zur Trockne verdampft. Das hinterbleibende Produkt zeigt nur eine ganz unscheinbare, blaßviolette Eisenchlorid-Reaktion, die auf Zusatz von Acetat verschwindet. Das Produkt enthält nur eine Methoxylgruppe.

I. Pyrogallol-Produkt: 0.1557 g Sbst.: 6.3 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lsg. (Kirpal). -- 12.435 mg Sbst.: 4.95 ccm  $n_{100}^{\circ}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lsg. (Pregl). -- 0.1053 g Sbst.: 0.0314 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. -- II. Oxy-hydrochinon-Produkt: 5.765 mg Sbst.: 2.30 ccm  $n_{100}^{\circ}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lsg. (Pregl).

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>S(OCH<sub>3</sub>)Na. Ber. 1 OCH<sub>3</sub> 12.65, Na 9.12.

Gef. I. OCH<sub>3</sub> 12.57, 12.35, Na 9.65. Gef. II. OCH<sub>3</sub> 12.39.

Die Einwirkung von Halogen: Läßt man bei Ausschluß von Wasser Halogen auf die beiden »Diprodukte« einwirken, so ist kein Verbrauch von Halogen zu konstatieren, und die organische Substanz erweist sich nach Beendigung des Versuchs insbesondere durch ihre Eisenchlorid-Reaktion als unverändert. Genau so verhalten sich auch die »Monoprodukte«. Als Lösungsmittel für das angewandte Brom diente Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff; zur Durchführung der Bestimmung wurde eine gewogene Menge Substanz mit einer gemessenen Menge der Bromlösung etwa 24 Stdn. verschlossen stehen gelassen, ein Blindversuch in gleicher Weise angesetzt und schließlich das vorhandene Halogen in üblicher Weise titriert. Um richtige Werte zu erhalten, erwies es sich als nötig, die ungelöste Substanz von der Bromlösung zu trennen. Dies kann durch einfache Filtration geschehen; und wenn der Blindversuch in der gleichen Weise aufgearbeitet wird, erhält man in beiden Fällen stets den gleichen Wert<sup>6)</sup>.

Wird jedoch die Einwirkung des Halogens oder die Titration desselben nach Beendigung des Versuchs in der Weise durchgeführt, daß Wasser, Halogen und Substanz gleichzeitig gegenwärtig sind, so wird Halogen aufgebraucht. Die Mengen sind aber nicht immer stöchiometrisch. Die höchsten Werte erhielten wir nach der Methode von Hanus<sup>7)</sup>. Den Endpunkt der Titration zu erkennen, ist hierbei schwierig, da die Jodstärkefärbung, einmal verschwunden, meist nach einiger Zeit wieder auftritt.

I. Pyrogallol-Monoprodukt: 0.2560 g Sbst.: 22.7 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -Thiosulfatlsg. -- 0.0975 g Sbst.: 8.8 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -Thiosulfatlsg. -- II. Oxy-hydrochinon-Monoprodukt: 0.1076 g Sbst.: 4.0 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -Thiosulfatlsg. ( $\frac{1}{4}$  Stde. Schütteln nach der Originalvorschrift). -- 0.1116 g Sbst.: 5.0 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -Thiosulfatlsg. (1 Stde. Schütteln). -- III. Methyläther des Pyrogallol-Monoprodukts: 0.1645 g Sbst.: 13.8 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -Thiosulfatlsg. (Hanus).

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>SNa. Ber. für 1 Mol. Jod 110.4. Gef. I. 112.4, 114.8. Gef. II. 117.1, 56.9.

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>SNa. Ber. für 1 Mol. Jod 104.1. Gef. III. 106.6.

Nachweis der Carbonylgruppe: Bei der quantitativen Bestimmung der Carbonylzahl nach Meyer<sup>8)</sup> erhält man gar keine, nach Strache<sup>9)</sup> nur geringe Werte. Mit Semicarbazid scheinen beide Substanzen bei längerem Stehen zu reagieren; denn hierbei verändert sich die Eisenchlorid-Reaktion — sie wird olivgrün, mit Acetat braun — und man erhält bei der Extraktion der Eindampfrückstände mit Alkohol Körper, deren Stickstoffwert dem eines Carbazons entspricht. Allein die Einheitlichkeit dieser Körper ist sehr unsicher. Mit Sicherheit läßt sich die Anwesenheit einer Carbonylgruppe im Oxy-hydrochinon-Produkt nachweisen. 10 g »Diprodukt« werden mit einer konz. Lösung von 3.5 g Phenyl-hydrazin in 15 ccm Eisessig übergossen. Durch vorsichtigen, tropfenweisen Zusatz von Wasser unter gutem Umrühren wird alles in Lösung gebracht, von einer schwachen Trübung abfiltriert und die klare, etwa 20--25 ccm betragende Flüssigkeit mehrere Tage ruhig stehen gelassen. Allmählich scheidet sich das Hydrazon in wohl ausgebildeten, gelben oder grünlichen Nadeln ab. Die Nadeln werden aufs schärfste abgesaugt und mit möglichst Alkohol ausgewaschen. Das Hydrazon verträgt kein Umkrystallisieren.

<sup>6)</sup> Eine spezielle Apparatur für die Zwecke solcher Versuche wird demnächst mitgeteilt.

<sup>7)</sup> Houben-Weyl, Methoden I, 211 [1921].

<sup>8)</sup> Houben-Weyl, l. c. I, 222. <sup>9)</sup> Houben-Weyl, l. c. I, 188.