

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1931, Nr. 11.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

9. Dezember.

451. A. Bach und K. Nikolajew: Über die chemische Beteiligung des Wassers an der oxydierenden Wirkung des Chinons. — Zur Theorie der Oxydations-Vorgänge.

Aus d. Karpow-Institut für Chemie u. d. Biochem. Institut in Moskau.
(Eingegangen am 12. Oktober 1931.)

Nach der von Wieland entwickelten Dehydrierungs-Theorie der Oxydations-Vorgänge beruht die oxydierende Wirkung des Chinons darauf, daß es wasserstoff-haltigen oxydablen Substraten direkt Wasserstoff entzieht und in Hydrochinon übergeht, z. B.:



Diese Deutung des Vorganges, welche die Mitwirkung des Wassers an dem Oxydations-Prozeß ausschließt, läßt voraussetzen, daß in geeigneten organischen Lösungsmitteln die Reaktion auch in Abwesenheit von Wasser vor sich gehen würde. Dem ist aber nicht so. Wird eine alkoholische Chinon-Lösung dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, so färbt sich die Lösung rötlichbraun, und es bilden sich Acetaldehyd und Chinhydron (Cianician und Silber). Sorgt man für eine eingehende Trocknung des Alkohols und des Chinons, so bleibt die Reaktion nach wochenlanger Belichtung aus. In Gegenwart von Wasser nimmt der Umsatz mit steigenden Wassermengen, wenn auch nicht direkt proportional denselben, zu (Vers. 1). Für die oxydierende Wirkung des Chinons auf Pyrogallol in alkoholischer (Vers. 2), acetonischer (Vers. 3) und ätherischer (Vers. 4) Lösung ist die Anwesenheit von Wasser ebenfalls ausschlaggebend. Das gleiche gilt auch für die Oxydation des *p*-Phenylendiamins in ätherischer Lösung (Vers. 5). Die Unentbehrlichkeit des Wassers für das Zustandekommen der oxydierenden Wirkung des Chinons und die Zunahme des Umsatzes mit der Menge des zugesetzten Wassers berechtigen zu der Annahme, daß das Wasser hier chemisch an der Reaktion beteiligt ist. Die einfachste Erklärung der Tatsachen wird durch die bekannte Traubesche Theorie der Wasser-Spaltung gegeben:



Wir sind aber der Ansicht, daß die Verhältnisse hier einen tieferen Einblick in den Mechanismus der oxydierenden Wirkung des Chinons gestatten. Graebe suchte zuerst die oxydierende Wirkung des Chinons auf die Existenz

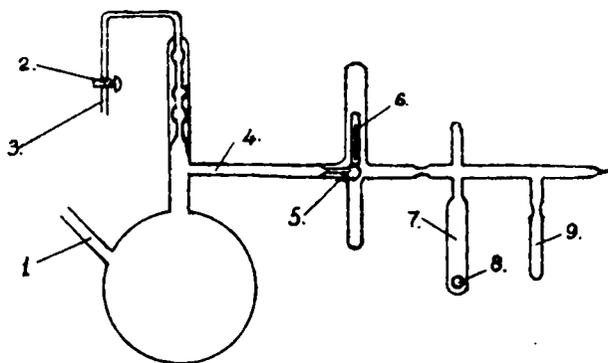
einer Peroxyd-Form $\text{C}_6\text{H}_4\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}$ zurückzuführen. Die entsprechende Peroxyd-Form des *o*-Chinons ist von Willstätter isoliert worden, nicht aber die des *p*-Chinons. Wegen des größeren Abstandes zwischen ihren Sauerstoff-Atomen ist letztere bei weitem labiler als erstere und kommt in wasser-

freien *p*-Chinon-Lösungen überhaupt nicht zum Vorschein. Wasser wirkt auf die Peroxyd-Form des *p*-Chinons einigermaßen stabilisierend, indem es sich mit ihr zum Hydrat $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OOH}$, also zum *p*-Oxyphenyl-hydroperoxyd, verbindet.

Demnach wirkt das *p*-Chinon oxydierend, nicht weil es in seiner Diketo-Form oxydablen Substraten direkt Wasserstoff entnimmt und zu Hydrochinon hydriert wird, sondern weil es, in seiner Peroxyd-Form Wasser addierend, als *p*-Oxyphenyl-hydroperoxyd seinen aktiven Sauerstoff an oxydable Substrate abgibt und zu Hydrochinon desoxydiert wird.

Beschreibung der Versuche.

I. Chinon und Alkohol: Das reine, mehrmals resublimierte Chinon wurde vor dem Gebrauch 24 Stdn. im Exsiccator über Schwefelsäure in einer offenen Schale getrocknet, möglichst schnell in ein trocknes, dünnwandiges Kügelchen eingewogen und letzteres zugeschmolzen. Der in üblicher Weise mittels gebrannten Kalkes entwässerte Alkohol wurde in dem in untenstehender Figur abgebildeten Apparat einer weiteren Trocknung unterzogen.



Durch das Seitenrohr 1 werden in den mit Rückfluß-Kühler versehenen Destillierkolben 150 g 5-proz. Magnesium-amalgam und darauf 500 ccm vorher entwässert Alkohol gegeben; dann wird das Seitenrohr mit einem Kautschuk Stopfen geschlossen und, nach Evakuieren des Kolbens durch den Hahn 2, zugeschmolzen. Nach Umschütteln wird der Kolben bei offenem Hahn, dessen abgezogenes Rohr in Quecksilber taucht, über Nacht stehen gelassen und am folgenden Tage 6 Stdn. im Wasserbade erhitzt. Darauf wird der Hahn geschlossen, durch Heben und Fallenlassen des in einem Glasrohr eingeschmolzenen Eisen-Stäbchens 6 mittels Magnets das Kügelchen 5 zertrümmert und in den vorher im Vakuum getrockneten und geschlossenen Seiten-Apparat 5—9 Alkohol eindestilliert, wobei der graduierte Kolben 7 aus starkem Glas abgekühlt wird. Nach Auffangen von 50 ccm Alkohol wird der Kolben 7 abgeschmolzen, das 60 mg Chinon enthaltende Kügelchen 8 zertrümmert, nach erfolgter Auflösung in das Rohr 9, welches mit Strich versehen ist, 5 ccm Chinon-Lösung eingegossen und das Rohr abgeschmolzen. Der Kolben 7 wird dann geöffnet, und in 3 Rohre, welche steigende Wassermengen enthalten, werden je 5 ccm Chinon-Lösung gegeben und die Rohre zugeschmolzen. Gleichzeitig werden 5 ccm 0.01-n. wässriger Chinon-Lösung in ein ähnliches evakuiertes Rohr eingeschlossen, sämtliche Rohre werden

dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Unter dem Einfluß des Lichtes färbt sich die wäßrige Lösung nach kurzer Zeit dunkel-braunrot und nimmt später ein humin-artiges Aussehen an, während die wasser-freie alkohol. Lösung ihre ursprüngliche grünlichgelbe Färbung beibehält und die übrigen Proben sich nur allmählich rötlich-braun färben. Um die Veränderung messend zu verfolgen, benutzten wir die in den vorangehenden Versuchen erhaltene, humin-artig veränderte, wäßrige Chinon-Lösung, die auf Zusatz von Alkohol klar wurde. Mit dieser Lösung, die wir gleich 100 setzen, wurden die Versuchs-Proben colorimetrisch verglichen, so daß die Resultate in Prozenten des totalen Chinon-Umsatzes ausgedrückt sind. Als Beispiel führen wir folgende Zahlen an:

Totale Umwandlung des Chinons in wäßriger Lösung = 100.

Belichtung in Stunden	0.5	1.5	3	5	24	44	70
I. Wasser-freie Lösung	0	0	0	0	0	0	0
II. Mit 0.25 ccm Wasser	3.1	5.2	7.0	8.2	8.9	9.1	9.0
III. Mit 0.50 ccm Wasser	4.6	9.0	9.8	10.2	10.6	10.5	10.6
IV. Mit 1.00 ccm Wasser	7.1	12.1	13.7	14.1	15.1	15.4	15.8

Nach 24 Stdn. langer Belichtung ist also die Umwandlung des Chinons zum Stillstand gekommen. Zu bemerken ist noch, daß die umgewandelte wäßrige Chinon-Lösung — es scheint sich hier um eine intramolekulare Oxydation des Chinons zu handeln — die Fähigkeit gewinnt, auch im Dunkeln Alkohol zu Aldehyd zu oxydieren, wie es von uns durch besondere Versuche festgestellt wurde.

2. Chinon und Pyrogallol in Alkohol: Die Versuche wurden auf die oben beschriebene Weise ausgeführt. Das Chinon und das Pyrogallol wurden getrocknet, abgewogen und getrennt in Glaskügelchen eingeschlossen. Die Rohre erhielten je 10 ccm in bezug auf Chinon und Pyrogallol 0.01-n. Lösung und die Rohre II, III und IV außerdem steigende Wasser Mengen. Als Vergleichs-Flüssigkeit zum Verfolgen des Verlaufs des Umsatzes diente das mit Alkohol zu klarer Lösung gebrachte Umwandlungs-Produkt von 10 ccm wäßriger Chinon-Pyrogallol-Lösung.

Umwandlung in wäßriger Lösung = 100.

Zeit in Stunden	0.5	1	2	3
I. Wasser-freie Lösung	0	0	0	1.1
II. Mit 0.5 ccm Wasser	0.1	17.4	26.2	29.8
III. Mit 1.0 ccm Wasser	12.1	26.2	31.4	31.5
IV. Mit 2.0 ccm Wasser	24.9	36.9	40.1	39.9

Während bei den Versuchen mit belichteten Lösungen von Chinon in wasser-freiem Alkohol die Lösungen unverändert blieben, wurde bei den entsprechenden Versuchen mit Chinon und Pyrogallol ohne Belichtung nach einiger Zeit auch in den wasser-freien Lösungen eine schwache Färbung bemerkbar. Letztere wurde in vorliegendem Falle auf 1.1% der totalen Umwandlung geschätzt, während in der mit 2 ccm Wasser versetzten Lösung der Umsatz etwa 40% betrug. Es sei hier hervorgehoben, daß obige Zahlen, sowie die im nachstehenden angeführten, nur eine Vorstellung über die Größenordnung der hier in Betracht kommenden Umsätze geben, auf eine größere Genauigkeit erheben sie keinen Anspruch.

3. Chinon und Pyrogallol in Aceton: Das Aceton wurde zunächst über Chlorcalcium und dann mehrfach über ausgeglühtem Kaliumcarbonat getrocknet. Versuchs-Anordnung wie oben.

Totale Umwandlung in wäßriger Lösung = 100.

Zeit in Stunden	1	2	3	4	5	7	32
I. Wasser-freie Lösung	0	Sper	0.9	1.2	1.6	1.9	2.2
II. Mit 0.5 ccm Wasser	9.1	10.5	11.6	13.1	14.8	15.8	22.3
III. Mit 1.0 ccm Wasser	14.1	17.8	20.2	22.3	24.6	27.9	36.8
IV. Mit 2.0 ccm Wasser	36.9	43.7	49.1	53.0	—	—	—

4. Chinon und Pyrogallol in Äther: Der reine Äther wurde über Chlorcalcium, dann über Natrium und schließlich über Kalium getrocknet. Die im obigen beschriebene Versuchs-Anordnung wurde dahin abgeändert, daß durch Schütteln des trocknen Äthers mit Wasser und Vermischen des wasser-gesättigten Äthers mit trockenem ätherische Lösungen von bestimmtem Wasser-Gehalt dargestellt wurden. Mit diesen Lösungen wurden 0.005-n. Lösungen von Hydrochinon und Pyrogallol bereitet.

Totale Umwandlung in wäßriger Lösung = 100.

Zeit in Stunden	1	2	3	4	7	8
I. Wasser-freie Lösung	0	0	0	0	1.8	2.1
II. $\frac{1}{4}$ -wasser-gesättigte	5.2	8.3	10.2	11.3	11.8	12.0
III. $\frac{1}{2}$ -wasser-gesättigte	7.1	11.1	13.3	13.4	13.9	13.8
IV. voll wasser-gesättigte	11.2	21.7	31.7	30.1	58.5	59.1

5. Chinon und *p*-Phenylendiamin in Äther: Qualitativ ähnliche Resultate, wie bei den Versuchen mit Pyrogallol. Quantitative Bestimmungen wurden nicht ausgeführt, weil die Nuance der wäßrigen Vergleichs-Lösung von der der wasser-haltigen ätherischen sich beträchtlich unterscheidet.

452. Willy Lange und Georg Stein:

Über die Bildung von Monofluorphosphorsäure aus Phosphorsäure und wäßriger Fluorwasserstoffsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Oktober 1931.)

In einer früheren Mitteilung konnte über die Darstellung von Salzen der Monofluorphosphorsäure, $H_2[PO_3F]$, und über die auffallende Ähnlichkeit dieser Verbindungen mit den entsprechenden Sulfaten berichtet werden¹⁾. Es wurde des weiteren festgestellt, daß sich beim Zusammentreffen von Phosphorsäure und Fluorwasserstoff oder Fluoriden in Gegenwart von Wasser wechselnde Mengen von Monofluorphosphorsäure bilden. Diese Reaktion läuft nach dem Schema $H_3PO_4 + HF \rightleftharpoons H_2PO_3F + H_2O$ bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes ab²⁾. Die Anwesenheit der Monofluorphosphorsäure in aus Phosphorsäure und wäßriger Flußsäure hergestellten Gemischen konnte einwandfrei durch die Isolierung ihres charakteristischen, farblosen Silbersalzes, Ag_2PO_3F , nachgewiesen werden. Aus den damals angestellten Versuchen ergab sich, daß die Menge des vorhandenen Wassers auf die Lage des Gleichgewichtes einen bedeutenden Einfluß ausübt; denn schon eine geringe Erhöhung der Wasserkonzentration bewirkt einen weit stärkeren Rückgang der Monofluorphosphorsäure-Bildung, als es nach dem Massenwirkungs-Gesetz zu erwarten ist.

¹⁾ W. Lange, B. **62**, 793 (1929).

²⁾ B. **62**, 1034 (1929).