

Über die aus Hydrochinon in der Natronschmelze entstehenden Körper.

Von **L. Barth** und **J. Schreder**.

(Aus dem I. Wiener Universitäts-Laboratorium) (XCVIII.).

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. November 1884.)

Vor einiger Zeit (Monatshefte IV. 1883, pag. 176) haben wir mitgetheilt, dass beim Verschmelzen von Hydrochinon mit einem Überschusse von Ätznatron neben anderen Producten auch das dritte, bis dahin unbekannte Trioxybenzol entstehe, dem wir um an seine Provenienz und an die Stellung der Hydroxylgruppen zu erinnern den Namen Oxyhydrochinon gegeben haben.

Wir haben damals erwähnt, dass wir Näheres über diese interessante Substanz, sowie über die andern, bei der genannten Reaktion sich bildenden Körper berichten werden, wenn wir das mühselige Trennungs- und Reinigungsverfahren verbessert und uns in den Besitz etwas grösserer Mengen von Materiale gesetzt haben werden. Dies ist uns nun im Wesentlichen gelungen und im Nachfolgenden theilen wir die Resultate unserer neueren Versuche mit.

Über den Verlauf der Schmelzoperation selbst haben wir nichts neues mehr zu bemerken, nur sei nochmals hervorgehoben, dass bei gut geleiteten Operationen keine bemerkenswerthe Ausscheidung erfolgt, wenn man den Schmelzkuchen in verdünnte Schwefelsäure einträgt, sondern sich Alles zu einer klaren hellgelblichen Flüssigkeit löst. Die vereinigten sauren Lösungen wurden 12mal mit Äther ausgeschüttelt. Aus 500 Grm. in Arbeit genommenen Hydrochinons resultirten circa 400 Grm., allerdings nach wasser- und ätherhältigen Ätherrückstandes; davon enthielten die 1. und 2. Ausschüttelung 285 Grm., die 3. und 4. 65 Grm., die 5. und 6. 32 Grm., die 7. bis inclusive 12. 26 Grm., die zwölfte speciell lieferte kaum 1 Grm.

Wir konnten denselben allerdings nicht vollständig trocknen, um eine genauere Angabe über die Rohausbeute zu machen, weil

zu starke Färbung und Zersetzung eintrat, glauben aber nicht zu hoch zu greifen wenn wir angeben, mindestens 50% des verwendeten Hydrochinons an Reaktionsproducten erhalten zu haben.

Es sei hier gleich bemerkt, dass diese Ätherrückstände ausser Oxyhydrochinon, dem schon in unserer ersten Mittheilung erwähnten, in Wasser schwer löslichen, an der Luft rasch blauschwarz werdenden Körper und unzersetztem Hydrochinon im Wesentlichen noch zwei neue Substanzen enthalten: Dihydrochinon und ein neues Hexaoxydiphenyl.

Die Verarbeitung derselben war etwas verschieden von der früher beschriebenen, da uns mannigfache Tastversuche — wenn auch von grossen Verlusten begleitet, einiges über die Eigenschaften der zu trennenden Verbindungen gelehrt hatten.

Zunächst constatirten wir, dass die Ätherauszüge 1—4 die Gesammtmenge des vorhandenen Hydrochinons und Dihydrochinons als den in Äther am leichtesten löslichen Substanzen enthielten. Diese wurden daher zunächst getrennt verarbeitet.

Man löste in Wasser, filtrirte von dem schwerlöslichen, sofort sich blau färbenden Pulver ab, versetzte unter Umrühren mit etwas Bleizuckerlösung, wodurch sehr dunkel gefärbte schmierige Flocken gefällt werden und die Flüssigkeit merklich lichter wurde, trennte von diesem der Menge nach nicht bedeutenden Niederschlage und versetzte sie mit Bleizuckerlösung der soviel Bleiessig zugesetzt war, dass die über dem jetzt massenhaft sich bildenden Niederschlage stehende Lösung nicht allzusauer reagirte. Es hat dies den Zweck, die Wiederauflösung des Oxyhydrochinonblei's durch die freiwerdende Essigsäure möglichst zu verhindern; während, wie wir uns durch besondere Versuche überzeugten, Hydrochinon- und Dihydrochinonblei nicht herausfallen, auch wenn die Flüssigkeit nur schwach sauer reagirt.

Der voluminöse Niederschlag wird in geschlossener Flasche mit Wasser durch Dekantiren gut gewaschen, durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat vom Schwefelblei 20—25 mal mit Äther ausgeschüttelt. Die nach dem Verjagen des Äthers bleibenden Rückstände, im Wesentlichen aus Oxyhydrochinon und dem neuen Hexaoxydiphenyl bestehend, wurden mit den oben erwähnten Rückständen der 5.—12. Ätherausschüttelung

der ursprünglichen sauren Lösung vereinigt. Diese krystallinischen Massen wurden möglichst von Äther befreit und dann mit wasserfreiem Amylalkohol angerührt und abgesaugt. Die auf dem Filter bleibenden Krystalle sind grau und dunkeln stark nach. Die abgesaugte Flüssigkeit ist zäh, braungefärbt und wird beim Stehen auch zusehends dunkler von Farbe.¹ Die graubräunlichen Krystalle werden in wasserfreiem Äther gelöst und die Lösung mit Thierkohle in der Kälte geschüttelt, wobei ziemliche Entfärbung zu beobachten ist. Der Äther wird verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und neuerdings in der Kälte mit Thierkohle unter Einleiten von Wasserstoff (zur Bewegung der Masse) behandelt.

Man filtrirte bei Luftabschluss und dampfte unter der Luftpumpe ein. Dabei zeigte sich stets neuerdings Dunkelfärbung der Lösung. Bei einer gewissen Concentration begann die Ausscheidung von krystallinischen Blättchen, die abgesaugt und getrocknet wurden. Sie bestehen im Wesentlichen aus dem äusserst luftempfindlichen neuen Hexaoxydiphenyl. Die Mutterlauge neuerdings unter der Luftpumpe eingedampft gab zunächst nochmalige Ausscheidung von Hexaoxydiphenyl, die wieder getrennt wurde, dann schied sich vornehmlich Oxyhydrochinon mit wenig Hexaoxydiphenyl aus. Diese letzte Ausscheidung wurde neuerdings in Wasser gelöst, entfärbt und so oft fraktionirt krystallisiren gelassen, bis endlich das Oxyhydrochinon schon ziemlich rein erhalten wurde.

Die Mutterlaugen dieser letzten Ausscheidung wurden verdünnt, durch Zusatz einiger Tropfen Bleizuckerlösung und Entfernen der entstehenden braunen Flocken entfärbt und das eben beschriebene Verfahren damit wiederholt, bis wieder eine gewisse Menge Oxyhydrochinon daraus abgeschieden worden war, freilich mit grossen Verlusten. Das gesammelte Oxyhydrochinon wurde schliesslich mehrmals aus Äther unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Die nun schon ziemlich weisse Krystallmasse wurde in Wasser in der Kälte aufgenommen, im Vacuum eingedampft, nochmals von Spuren Hexaoxydiphenyls getrennt und nach Wiederholung dieses Verfahrens endlich rein erhalten.

¹ Von ihrer Verarbeitung wird weiter unten die Rede sein.

Oxyhydrochinon.

Wenn das Oxyhydrochinon ganz rein, so ist seine Luftempfindlichkeit nicht gerade besonders bedeutend, doch dunkelt es bei längerem Aufbewahren merklich nach. Den Schmelzpunkt bestimmten wie zu $140^{\circ}5$ C. (uncorr.) Es krystallisirt wasserfrei, zeigte alle von uns schon früher angegebenen Reaktionen und gab bei der Analyse:

0·3103 Grm. Substanz gaben 0·6510 Gr. Kohlensäure und 0·1335 Grm. Wasser.

	Gefunden	$C_6H_6O_3$
C	57·21	57·14
H	4·78	4·76.

Es gelang uns von dem ganz reinen Präparate messbare Krystalle zu gewinnen.

Herr Dr. A. Brezina hatte die Freundlichkeit, die betreffende Untersuchung vorzunehmen und theilte uns darüber folgendes mit:

„Oxyhydrochinon, Krystallsystem monoklin.

Elemente $a : b : c = 0·7485 : 1 : 1·0106$; $\eta = 91^{\circ} 46·2$

Formen c (001) m (110) p ($\bar{1}11$)

Winkel

		Rechnung	Messung
$m m'$	(110) ($\bar{1}\bar{1}0$)	73° 36	73° 58
$m c$	(110) (001)	88 35	88 13
$c p$	(001) ($\bar{1}\bar{1}1$)	60 23	60 45
$p \bar{m}$	($\bar{1}\bar{1}1$) ($\bar{1}\bar{1}0$)	31 2	31 2
$p p'$	($\bar{1}\bar{1}1$) ($\bar{1}\bar{1}1$)	62 47	62 10

Die Elemente sind durch Ausgleichung aus allen gemessenen Winkeln berechnet; alle Flächen geben vielfache Bilder, die Messungen sind deshalb wenig genau, so dass die Elemente auch auf

$$a : b : c = 0·75 : 1 : 1·01 ; \eta = 91^{\circ} 46$$

abgerundet werden können.“

Acetylproduct.

2 Grm. Oxyhydrochinon wurden mit 2 Grm. geschmolzenem essigsäuren Natron und der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid durch einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde in Wasser gegossen und das sich bald krystallinisch ausscheidende Acetylproduct mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Schöne, weisse, luftbeständige, büschelförmig verwachsene Nadeln. Schmelzpunkt $96^{\circ} 5$ (uncorr.)

Da Mono-Di- und Triacetat des Oxyhydrochinons bei der Verbrennung ganz gleiche Zahlen liefern mussten, so wurde davon Umgang genommen und nur eine Essigsäure-Bestimmung gemacht.

1,1226 Grm. Substanz wurden mit Ätzkali am Rückflusskühler durch 2 Stunden gekocht. Sodann wurde die Flüssigkeit in eine Retorte gebracht, mit wässriger concentrirter Phosphorsäure im Überschusse versetzt und nun viermal, unter jedesmaligem Ersatze des übergegangenen Wassers, bis fast zu einem Fünftel des ursprünglichen Volums abdestillirt. Das Übergehende reagierte bei der letzten Destillation vollkommen neutral. Die vereinigten Destillate wurden nun mit $\frac{1}{10}$ Normalkalilösung titrirt.

Es wurden verbraucht 0.7364 Grm. KOH welche 0.7875 Grm. Essigsäure entsprechen. In Procenten :

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3O_3 (C_2H_3O)_3$
Essigsäure	70.15	71.43

Einwirkung von Brom auf Oxyhydrochinon, Tribromoxychinon.

Oxyhydrochinon wurde mit trockenem Brom im Überschusse in einer Schale verrieben, bis es einen gleichförmig dünnen Brei darstellte. Das Brom wurde im Wasserbade verjagt und der gelbbraunliche feste Rückstand in starkem Alkohol gelöst. Die Lösung ist braun, die sich ausscheidenden krystallinischen Krusten sind ebenfalls braun gefärbt. Behandelt man diese Krystalle mit Wasser, so lösen sie sich mit prachtvoll violetter Farbe auf und

beim Concentriren über Schwefelsäure erhält man wieder Krystalle, die scheinbar ebenfalls violett gefärbt sind. Giesst man aber die Mutterlauge ab und presst die Krystalle, so sieht man, dass sie etwas missfärbig braun gefärbt sind. Wasser scheint also eine Zersetzung herbeizuführen. Desshalb wurde der Rest der aus Alkohol erhaltenen Substanz aus siedendem Chloroform umkrystallisirt¹, wobei er in Form von prächtig orangerothern Krystallkörnernerhalten wird, die sich beim Auskühlen des Lösungsmittels ziemlich rasch und vollständig ausscheiden. Die Substanz bleibt bei 180° noch unverändert, bei 206°—207° schmilzt sie zu einer undurchsichtigen Flüssigkeit. Beim längeren Aufbewahren in einem verschlossenen Glase beobachtet man, dass sich die Innenwände des Gefässes mit einem violetten Hauche beschlagen.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0.3755 Grm. Substanz gaben 0.2729 Grm. Kohlensäure und 0.0097 Grm. Wasser

0.2624 Grm. Substanz gaben 0.4110 Grm. Bromsilber. In Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_6HBr_3O_3$
C	19.82	19.94
H	0.29	0.28
Br	66.65	66.48

Durch die Einwirkung des Brom ist also, neben der Ersetzung von H_3 durch Br_3 , auch eine Chinonbildung erfolgt und die Verbindung muss demgemäss als Tribromoxychinon bezeichnet werden.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Oxyhydrochinon.

Löst man Oxyhydrochinon in der Kälte in concentrirter Schwefelsäure, so tritt eine bräunlich-grüne, oder auch dunkelgrüne Färbung ein die nach und nach in's Violette umschlägt. Erwärmt man nun im Wasserbade so wird die Farbe der Lösung prachtvoll dunkel kirschroth. Die Reaction ist empfindlich und kann

¹ Die vorhergehende Alkoholbehandlung scheint deshalb zweckmässig damit sich etwa gebildete Bromoxyderivate dabei sicher zerlegen.

zur Erkennung des Oxyhydrochinons benützt werden. Es bildet sich dabei eine Sulfosäure, denn wenn man mit Bleicarbonat absättigt und vom ausgeschiedenen Bleisulfat filtrirt, so resultirt eine bleihaltige Lösung. Versucht man aber die Sulfosäure frei darzustellen, so erhält man stets braune Lösungen, die beim Concentriren dunkle Flocken abscheiden und also, wie es scheint in fortwährender Zersetzung begriffen sind.

Bei einem andern Versuche wurde daher das Absättigen der sauren Flüssigkeit mit Baryumcarbonat vorgenommen und das Filtrat vom schwefelsauren Baryt für sich concentrirt. Die gelbe barythältige Lösung färbte sich dabei dunkler und schied endlich braune Häute ab, die durchaus amorph, sich zur Analyse nicht empfahlen. Auf die Gewinnung eines brauchbaren Präparats zur Feststellung der Formel des bei dieser Einwirkung gebildeten Reaktionsproductes musste so verzichtet werden. Das beim Eindampfen zur Trockene in dunkelbraunen Häuten sich ausscheidende Barytsalz wurde probeweise mit Kaliumhydroxyd in der Silberschale verschmolzen.

Die Einwirkung geht ziemlich glatt vor sich, beim Ansäuern den Schmelze entweicht viel schweflige Säure und die Lösung ist eine vollständige. Äther entzieht derselben eine leicht krystallisirende Substanz. Die Reaktion konnte bisher nicht in grösserem Massstabe ausgeführt werden, scheint aber des Verfolgens werth zu sein.

Einwirkung von Salpetersäure auf Oxyhydrochinon. Oxychinhydron.

Tröpfelt man in eine kalte, mässig verdünnte Lösung von Oxyhydrochinon in Wasser, vorsichtig starke Salpetersäure, so tritt Dunkelfärbung der Flüssigkeit ein und endlich sieht man wie kleine dunkelgefärbte Kryställchen dieselbe zu erfüllen beginnen. Öfteres Schütteln befördert die Ausscheidung. Man filtrirt, wäscht mit Wasser vollkommen aus und trocknet über Schwefelsäure. Kleine dunkel graublau Krystalle mit schwachem Flächenschimmer. Sie sind stickstofffrei enthalten kein Krystallwasser und erwiesen sich bei der Analyse als das Chinhydron des Oxyhydrochinons also als Oxychinhydron.

0.2887 bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.6013 Grm.
Kohlensäure und 0.0998 Grm. Wasser,

in Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_6$
C	56.80	57.60
H	3.84	4.00.

Wie man sieht, hängt derselben noch eine kleine Quantität eines sauerstoffreicheren Productes an, von dem wir sie, der geringen zur Verfügung stehenden Menge wegen, nicht ganz zu befreien vermochten.

Umkrystallisiren lässt sich der Körper wie es scheint nicht, wenigstens wird er aus Alkohol missfärbig erhalten. Hat man bei der Darstellung zu wenig Salpetersäure verwendet, so bewirkt ein neuerlicher Zusatz der letzteren zum Filtrate wieder eine Ausscheidung von Krystallen, aber diese sind dunkler gefärbt und offenbar nicht mehr so rein. Setzt man von Anfang an zu viel Salpetersäure zu, so entsteht gar keine Ausscheidung, sondern die Flüssigkeit bleibt klar und dunkel rothbraun gefärbt. Auch Chromsäure erzeugt in Oxyhydrochinonlösungen einen dunkelgefärbten krystallinischen Niederschlag, der nach dem Trocknen etwas heller wird. Das eigentliche Chinon haben wir bis jetzt nicht zu isoliren vermocht. Im Filtrate vom Oxychinhydrin finden sich noch geringe Mengen dieses Körpers gelöst, daneben unkrystallisirbare braune Substanzen und etwas Oxalsäure.¹

¹ Am Schlusse unserer Eingangs citirten ersten Mittheilung über das Oxyhydrochinon haben wir aus der Constitution dieses Phenols als des unsymmetrischen Trioxybenzols Folgerungen gezogen, welche die Constitution der Pyrogallussäure des Phloroglucins, der Gallussäure, Pyrogallocarbonsäure und der Ellagsäure betreffen.

Die Herren W. Will und O. Jung haben nun in ihrer Abhandlung „Zur Kenntniss des Daphnetins“ Berl. Ber. XVII. 1089—1091, (Vergl. auch W. Will und K. Albrecht, Berl. Ber. XVII, 2102) ebenfalls Betrachtungen über die Stellung der Hydroxyle in den drei isomeren Trioxybenzolen und der Carboxylgruppe zu den Hydroxylen in der Gallussäure und Pyrogallocarbonsäure angestellt. Ohne unserer ganz bestimmt gezogenen Schlüsse zu erwähnen, kommen sie zu denselben Resultaten, die wir schon vor mehr als Jahresfrist veröffentlicht hatten. Was sie anführen ist eine willkommene

δ -Hexaoxydiphenyl.

Es ist oben gesagt worden, dass die bei der Reindarstellung des Oxyhydrochinons sich ausscheidenden, schwerer löslichen

Bestätigung unserer Ansichten. Die Gründe aber, welche die genannten Autoren vorbringen, sind nicht so zwingender Natur, dass man daraus allein schon die genanntenstellungsfragen als endgiltig erledigt betrachten könnte. Wir halten unsere Argumentation für besser. Will und Jung folgern kurz etwa so: Phloroglucin ist das symmetrische Trioxybenzol, denn es zerfällt bei der Einwirkung des Chlor (nur) in Dichloressigsäure und es entsteht aus Resorcin in der Natronschmelze. Oxyhydrochinon ist das unsymmetrische, daher Pyrogallussäure das Trioxybenzol mit benachbarter Stellung der Hydroxyle. Vom Pyrogallol können sich nur zwei Monocarbonsäuren ableiten; die sind bekannt, ebenso die triäthylirten Säuren. Eine Triäthoxybenzoësäure ist aus dem Daphnetin erhalten. In derselben „wäre auch wie in der Methyleumarsäure und Dimethylumbellsäure die Carboxylgruppe in der Orthostellung zu einer Hydroxylgruppe anzunehmen“, sie ist identisch mit der triäthylirten Pyrogallocarbonsäure, daher muss Pyrogallocarbonsäure die Stellung 1. 2. 3. 4. haben. Letzteres wird auch durch die Eisenreaktion der Pyrogallocarbonsäure bestätigt. — Dagegen ist Folgendes zu bemerken. Dass das Phloroglucin die Hydroxyle in der Stellung 1. 3. 5. hat, wird, wie ich schon längst hervorgehoben habe, wahrscheinlich gemacht durch den Zerfall in Essigsäure respective Dichloressigsäure. Aus der Bildung des Phloroglucins aus Resorcin einen Schluss auf die Constitution des ersteren zu ziehen, ist durchaus unstatthaft, denn durch Eintritt eines Hydroxyls in das Resorcin können je nachdem, alle drei Trioxybenzole entstehen.

Dass in der triäthoxyirten Benzoësäure, welche aus dem Daphnetin gewonnen wird und welche sich mit der Triäthylpyrogallocarbonsäure identisch erwies respective in der daraus dargestellten Trioxybenzoësäure die Carboxylgruppe zu einer Hydroxylgruppe in der Orthostellung sich befinde, weil auch in der Methyleumarsäure und Dimethylumbellsäure dasselbe der Fall ist, ist zwar ebenfalls wahrscheinlich, aber nicht bewiesen.

Unsere Betrachtungen, die (l. c.) allerdings nur ganz kurz ausgeführt sind, aber wie wir glaubten doch verständlich sein sollten, sind folgende: Im Oxyhydrochinon sind die Hydroxyle in der Stellung 1. 2. 4., damit ist auch für die Pyrogallussäure die Stellung 1. 2. 3. und für Phloroglucin 1. 3. 5. festgestellt. Die Reihenfolge in den wir die drei Isomeren genannt haben ist zu beachten, sie ist dieselbe in der sich logisch nacheinander die Constitutionsformeln ergeben. Über die Anordnung der Hydroxyle in der Pyrogallussäure und dem Phloroglucin wusste man bis dahin nichts Sicheres, nur das konnte man behaupten, dass in der erstern die symmetrische Stellung nicht vorhanden sein könne. Denn sie entsteht durch das Zwischenglied

Krystalle im Wesentlichen aus dem neuen Hexaoxydiphenyl bestehen. Eine weitere Quantität gewinnt man noch aus den dunkelbraun gefärbten, fast theerartig sich verdickenden amyln-alkoholischen Mutterlaugen, die beim Waschen und Absaugen des Gemenges von Oxyhydrochinon und Hexaoxydiphenyl erhalten worden waren. Man löst diese braunen Massen in Wasser versetzt mit etwas Bleizucker unter Umrühren filtrirt von dem dunkeln,

der Gallussäure aus der symmetrischen Dioxybenzoësäure in der eben der eine nothwendige Platz schon durch das Carboxyl besetzt ist. Nun ist das Oxyhydrochinon sicher als 1. 2. 4. Trioxybenzol nachgewiesen, folglich muss Pyrogallussäure 1. 2. 3. und daher muss auch Phloroglucin 1. 3. 5. sein.

Was die Carbonsäuren des Pyrogallols betrifft, so ist deren Stellung, wie wir glauben endgiltig dadurch entschieden, dass Pyrogallussäure 1. 2. 3. ist und dass Gallussäure sowohl aus symmetrischer Dioxybenzoësäure als auch aus Protokatechusäure entsteht, während sie aus Dijodsalicylsäure nicht erzeugt werden kann. (Über diesbezügliche Versuche, die in meinem Laboratorium angestellt werden, wird nächstens Herr H. Fischer berichten.) Die Herren Will und Jung sind so freundlich zu constatiren, dass diese Thatsache mit ihren Ansichten sich in Übereinstimmung befinden, „obwohl die Anwendung der Kalischmelze in dieser Hinsicht keine sicheren Schlüsse gestatte“.

Was den Werth der Kalischmelze zur Ortsbestimmung betrifft, so habe ich mich über diesen Gegenstand schon mehrfach ausgesprochen, kann daher dies jetzt füglich unterlassen. Ich will nur anführen, dass Umlagerungen, die in der That zu falschen Schlüssen führen können, weil sie nicht als Nebenreaktionen in unbedeutendem Masse, sondern fast quantitativ auftreten, ziemlich selten sind und dass für einzelne Fälle nachgewiesen wurde (Phenolsulfosäuren, Benzoldisulfosäuren), dass dieselben vor der eigentlichen Einwirkung des schmelzenden Kalis stattfinden. Aber um diese Frage handelt es sich im vorliegenden Falle gar nicht. Hier handelt es sich darum, ob vorhandene Hydroxyle in der Protokatechusäure oder symmetrischen Dioxybenzoësäure (α -Resorcyssäure) ihre Plätze wechseln, Verbindungen, also sich als nicht stabil erweisen sollten, die ja doch in der Kalischmelze entstanden sind. Umlagerungen sind schon bei den verschiedensten Reaktionen beobachtet worden, welche **auch** zur Ortsbestimmung herangezogen wurden. Eine Wanderung von Hydroxylen, wie sie in dem Falle nöthig wäre, um das Entstehen von Gallussäure aus Protokatechusäure und symmetrischer Dioxybenzoësäure zu erklären, wenn Gallussäure nicht die Stellung 1. 3. 4. 5. hätte, ist aber nie constatirt worden. Aus diesen Gründen müssen wir unsere früher gezogenen Schlüsse als vollkommen richtig, aufrecht erhalten.

schmierigen Niederschläge ab und fällt das Filtrat mit Bleizucker vollständig aus. Die vom Bleiniederschlag ablaufende Flüssigkeit enthält keine nennenswerthe Menge von organischer Substanz mehr. Der Niederschlag selbst wird bei Luftabschluss durch Decantiren gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die nunmehr erhaltene Lösung wird mit Aether oftmals (20—25 mal) extrahirt, der Aether verdampft und der Rückstand unter der Glocke einer Luftpumpe längere Zeit sich selbst überlassen. Nach und nach erstarrt er zu einem dicken Krystallmagma das durch Absaugen von dem unkrystallisirbaren Syrup getrennt wird. Diese Krystalle bestehen aus unreinem Hexaoxydiphenyl; sie werden mit den, wie oben beschrieben, gewonnenen Partien vereinigt. Durch oftmaliges Umkrystallisiren aus Wasser, Behandeln mit Thierkohle und schwefeliger Säure können sie endlich völlig gereinigt werden.

Das Hexaoxydiphenyl erscheint dann in fast farblosen blättchenförmigen Krystallen, ähnlich wie Naphtalin aussehend. Es ist im feuchten Zustande ausserordentlich empfindlich gegen Luft und wird rasch blau und endlich fast schwarz. Trocken hält es sich etwas besser aber auch in gut verschlossenen Gefässen färbt es sich nach einiger Zeit blaugrau. In Wasser ist es ziemlich schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether. Versetzt man eine wässerige Lösung mit etwas Eisenchloridlösung, so tritt eine rothe Färbung ein, dann entsteht ein schmutzig blauer undeutlich krystallinischer Niederschlag. Mit Ätzkali versetzt, färbt sich eine Lösung dieses Hexaoxydiphenyls blutroth. Der Schmelzpunkt desselben konnte nicht bestimmt werden, weil gegen 290° Schwärzung und beginnende Verkohlung eintritt.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

0·300 Grm. Substanz gaben 0·6345 Grm. Kohlensäure und
0·1115 Grm. Wasser, d. i. in Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_6$
C	57·68	57·60
H	4·13	4·00

Das δ -Hexaoxydiphenyl ist der zersetzlichste und veränderlichste der Substanzen, die aus Hydrochinon in der Natron-

schmelze entstehen und auch die Ursache warum sich die Rohprodukte so sehr verschmieren und erst mit grossen Verlusten getrennt und gereinigt werden können. Was die Bezeichnung des neuen Körpers betrifft, so haben wir sie gewählt, weil die Isomeren desselben, welche sich von der Pyrogallussäure ableiten die entsprechenden Bezeichnungen α , β , γ tragen, weil, wenn wir nach sonstigen Analogien vorgehend, denselben etwa Dioxyhydrochinon genannt hätten eine Verwechslung künftig nicht ausgeschlossen wäre, da vom Oxyhydrochinon selbst noch andere isomere Hexaoxydiphenyle abgeleitet werden können, für die dann eine neuerliche Unterscheidung nöthig werden würde.

Acetylproduct

unter Anwendung der Liebermann'schen Reaction dargestellt, scheidet sich beim Eingiessen der essigsäuren Masse in Wasser fast farblos krystallinisch aus. Nach dem Waschen und Trocknen wird es aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Lange, weisse, in Alkohol, selbst in warmem, schwerlösliche Nadeln.

Da die Zahlen für verschiedene Acetylproducte unter einander fast gar nicht differiren, da überhaupt unter den angegebenen Verhältnissen das höchste, also sechsfach acetylrte Product zu erwarten war, so haben wir von einer Analyse Umgang genommen und nur zum Vergleiche den Schmelzpunkt bestimmt, da derselbe für die Acetylderivate des α , β , γ Hexaoxydiphenyls bekannt ist. Das erste schmilzt bei 145° (Liebermann), das zweite bei 170° (Barth und Goldschmidt) das dritte bei $163^\circ - 164^\circ$ (Cobenzl). Die Acetylverbindung unseres neuen Hexaoxydiphenyls zeigt einen Schmelzpunkt von 172° .

Dihydrochinon.

Diese Substanz ist, wie schon erwähnt, in den ersten vier Ätherauszügen der angesäuerten Schmelze enthalten. Die Verarbeitung derselben wurde schon früher mitgetheilt. Das Filtrat von den unlöslichen Bleiverbindungen des Oxyhydrochinons und Hexaoxydiphenyls, wurde mit Bleiessig versetzt. Es fällt ein weisser Niederschlag in reichlicher Menge heraus, der alles vor-

handene Dihydrochinon enthält, aber auch nur dieses und nicht das in der Flüssigkeit ebenfalls reichlich vorhandene und nicht in die Reaktion eingetretene Hydrochinon. Wir haben uns durch besondere Versuche überzeugt, dass dieser letztere Körper aus einer Flüssigkeit, die Bleizucker enthält, durch Bleiessig niemals gefällt wird, sondern von diesem nur dann, wenn die Lösung kein neutrales Bleiacetat enthält.

Das Dihydrochinonblei wird filtrirt, gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelblei gibt an Äther leicht alles Dihydrochinon ab. Nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibt eine bräunlich gelbe Krystallmasse, die in Wasser gelöst und mit Thierkohle unter Zusatz von schwefliger Säure entfärbt wurde. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren ist die Substanz rein. Sie bildet fast farblose, ziemlich grosse, verwachsene Blättchen, die leider nicht in messbarer Form erhalten werden konnten, obwohl das Dihydrochinon eine ausnehmende Tendenz hat, leicht und schnell zu krystallisiren. Es löst sich sehr leicht in Äther und Alkohol, etwas schwieriger in Wasser. Sein Geschmack ist stark und rein süß. Bei 237° (uncorr.) schmilzt es unter Bräunung. Es krystallisirt ohne Krystallwasser.

Bei der Analyse lieferte es folgende Zahlen:

- I. 0.3028 Grm. Substanz gaben 0.7310 Grm. Kohlensäure und 0.1280 Grm. Wasser
 II. 0.3041 Grm. Substanz gaben 0.7347 Grm. Kohlensäure und 0.1301 Grm. Wasser.

In Procenten:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{12}H_{10}O_4$
C	65.84	65.89	66.06
H	4.69	4.75	4.59

Eine wässrige Lösung des Dihydrochinons wird auf Zusatz von etwas Eisenchlorid roth gefärbt und lässt, wenn von letzterem kein Überschuss angewendet wurde, nach kurzer Zeit grünlich blau schimmernde Nadeln des betreffenden Chinhydrons herausfallen.

Dieses wird am besten auf folgende Weise erhalten:

Chinhydron des Dihydrochinons, oder Dichinhydron.

In die kalte, verdünnte Lösung des Dihydrochinons, tröpfelt man vorsichtig eine nicht allzu concentrirte Eisenchloridlösung. Ein Überschuss von Eisenchlorid ist schädlich, doch kann man nach ein paar Versuchen im kleinen ziemlich leicht an den Farbennuancen den richtigen Punkt erkennen, wenn hinlänglich von dem Eisensalze zugesetzt ist. Alsbald beginnt dann, namentlich beim Schütteln, die Ausscheidung des Chinhydrons in Form feiner, glänzender, blau-violett, manchmal grünlich schillernder Nadelchen. Die richtige Farbe derselben ist sehr schwer zu bestimmen.

Diese werden abfiltrirt, ausgewaschen und dann aus verdünntem Alkohol, in dem sie sich mit rother Farbe lösen, umkrystallisirt. Nach dem Trocknen sind sie sehr dunkel-blau-grün violett mit dunkelgrünem metallisch glänzendem Reflexe. Sie sind in Wasser fast unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Äther. In Wasser suspendirt und mit Eisenchlorid neuerdings behandelt, verwandeln sie sich in das später zu beschreibende Chinon, doch kann dieses auf dem Wege nicht rein erhalten werden. Schwefelige Säure entfärbt sie beim Erwärmen sofort vollständig. Der Schmelzpunkt des Dichinhydrons ist nicht bestimmbar, weil früher Zersetzung eintritt. Es krystallisirt wasserfrei.

Bei der Verbrennung erhielt man:

0·3402 Grm. Substanz gaben 0·7405 Grm. Kohlensäure und
0·1040 Grm. Wasser,

oder in Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_8O_4$ resp. $C_{24}H_{16}O_8$
C	66·39	66·67
H	3·79	3·70.

Chinon des Dihydrochinons oder Dichinon.

Zur Darstellung dieses Körpers verfährt man zweckmässig folgendermassen.

Zu der siedend heissen concentrirten Lösung des Dihydrochinons wird Eisenchlorid im Überschusse zugegeben. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelroth und wird dann ganz plötzlich lichtgelb. Man kühlt nun rasch ab und alsbald erfüllt sich die Flüssigkeit mit haarfeinen, strohgelben Nadeln. Die Reaction verläuft fast quantitativ. Nach einiger Zeit werden sie abfiltrirt und sehr gut ausgewaschen, bis die Waschwässer keine Eisenreaction mehr zeigen. Der Körper wird so ganz rein erhalten. Weder aus Wasser noch aus Alkohol lässt er sich ohne Zersetzung umkrystallisiren. Sein Schmelzpunkt liegt circa bei 186° — 187° , aber er beginnt sich bei dieser Temperatur schon theilweise zu zersetzen.

Er ist krystallwasserfrei und zeigte folgende Zusammensetzung

0·3037 Grm. Substanz gaben 0·7490 Grm. Kohlensäure und
0·0774 Grm. Wasser,

d. i. in Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_6O_4$
C	67·26	67·29
H	2·83	2·80

Dem Filtrate vom Dihydrochinonblei kann nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff durch Äther noch eine beträchtliche Menge Hydrochinon (wir erhielten über 80 Grm.) entzogen werden, so dass beiläufig ein Fünftel des zur Reaction verwendeten Hydrochinons nicht in dieselbe eingetreten war.

Noch haben wir ein paar Worte über den Eingangs erwähnten, beim Behandeln der ursprünglichen Ätherrückstände mit Wasser als fast unlösliches weisses Krystallpulver sich ausscheidenden Körper zu sagen.

Leider ist es uns vorderhand nicht gelungen seine Zusammensetzung genau zu ermitteln. Er bildet sich in relativ geringer Menge (es standen uns nur wenige Gramme zur Verfügung) und

ist so empfindlich gegen Luft, dass er beim Abfiltriren und Auswaschen sofort blau wird und selbst in ganz trockenem Zustande noch immer nachdunkelt, endlich fast schwarz wird. Er lässt sich zwar mittelst schwefliger Säure, ja sogar mittelst Natriumamalgams entfärben, aber er erscheint dann in Flocken, die völlig amorph zu sein scheinen und womöglich noch luftempfindlicher sind. Analysen verschieden lang aufbewahrter Präparate stimmten unter einander nicht gut überein. Eine mit dem am wenigst gefärbten Präparate ausgeführte scheint darauf hinzudeuten, dass mindestens drei Moleküle Hydrochinon bei seiner Bildung theilhaftig sein müssen und dass überdies theilweise Oxydation (Hydroxylierung) eingetreten ist. Bei der Destillation mit Zinkstaub verkohlt der Körper grösstentheils, Diphenyl konnte in der geringen Menge Destillats nicht nachgewiesen werden. Auch Versuche, Derivate des Körpers darzustellen, aus denen ein Schluss auf seine Constitution hätte gezogen werden können, ergaben bisher kein brauchbares Resultat. Es scheint uns jedoch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, mit Hilfe der Erfahrungen, die wir gesammelt haben, bei einer neuen Darstellung denselben analysenrein zu erhalten. Wir gedenken darüber gelegentlich zu berichten, wenn wir in der Lage sind, neue Mengen von Hydrochinon verarbeiten zu können und dabei auch vielleicht noch einige Abkömmlinge der im Vorstehenden charakterisirten Verbindungen zu erhalten, deren Kenntniss uns aus mehreren Gründen wünschenswerth erscheint.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass Versuche im Gange sind, das Oxyhydrochinon auch noch auf anderem Wege synthetisch zu erhalten.
