

Über gemischte Chinhydrone

von

Gustav Urban.

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der
k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Februar 1907.)

•Alfred Biltris¹ konstatiert in seinem »Beitrag zum Studium der Phenochinone und Chinhydrone«, daß beim Vermischen warmer, wässriger Lösungen von Thymohydrochinon und Benzochinon augenblicklich Thymochinon gebildet und ausgeschieden wird, während sich in der wässrigen Mutterlauge Hydrochinon und geringe Mengen des gemischten Chinhydrons befinden. Aus dieser Reaktion kann man folgern, daß Thymohydrochinon leichter in Thymochinon überführbar ist als gewöhnliches Hydrochinon in Benzochinon.

Um nun auch α -Hydronaphtochinon mit gewöhnlichem Hydrochinon in Bezug auf die Leichtigkeit der Überführung in die entsprechenden Chinone zu vergleichen, sollte versucht werden, Hydrochinon mit α -Naphtochinon und α -Hydronaphtochinon mit Benzochinon zu oxydieren. Dabei war ich gleichzeitig bemüht, einerseits aus Hydrochinon und α -Naphtochinon, andererseits aus α -Hydronaphtochinon und Benzochinon gemischte Chinhydrone zu erzeugen. Bei diesen Versuchen wurde ich von folgenden Erwägungen geleitet: Sind die beiden erhaltenen Chinhydrone identisch, so muß in einem Falle ein Oxydationsprozeß der Chinhydrone vorausgegangen sein; sind es aber zwei verschiedene Körper, so liegt ein

¹ Bull. Acad. roy. Belgique [3] 35, 40 bis 67 (Zentralbl., 1898, I, 887).

interessanter Fall der Isomerie zweier gemischter Chinhydrone vor.

I. Einwirkung von α -Naphtochinon auf Hydrochinon.

Das bei den folgenden Versuchen verwendete α -Naphtochinon wurde aus dem Orange I der Farbwerke vormals Meister Lucius und Brüning in Höchst a. M. dargestellt.¹ Der Farbstoff wurde nach der Vorschrift von Russig² mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert und das erhaltene *p*-Amidonaphtol mit Natriumbichromat zu α -Naphtochinon oxydiert. Das erhaltene Produkt wurde aus Petroleumäther umkristallisiert und zeigte den richtigen Schmelzpunkt von 125° C.

Zur Wechselwirkung wurden zunächst nur äquimolekulare Mengen von α -Naphtochinon und Hydrochinon zusammengebracht.

Es wurde versucht, die beiden Körper gelöst in Wasser, in absolutem Alkohol, in Äther, in Aceton etc. aufeinander einwirken zu lassen; allein es konnte dabei ein befriedigendes Resultat nicht erzielt werden. Beim Vereinigen der Lösungen beider Körper entstand eine rötlichgelbe Mischung, eine Kristallisation aber konnte auch bei sehr konzentrierten Lösungen nicht erzielt werden; wurde endlich die Lösung ganz eingedampft, so erhielt ich neben den weißen und gelben Kristallen der Ausgangsmaterialien einen roten Körper, der im auffallenden Lichte grüne Farbe und Metallglanz zeigte.

Die Reindarstellung dieser Substanz gelang auf folgende Art: Äquimolekulare Mengen von α -Naphtochinon und Hydrochinon wurden in Äther gelöst, die Mischung mit Petroleumäther versetzt und am Wasserbade konzentriert, worauf beim Erkalten prächtige Kristalle entstanden, welche im auffallenden Lichte dunkelgrüne Farbe und Metallglanz zeigen, während sie im durchfallenden Lichte rot aussehen.

¹ Das Orange I wurde mir von den Farbwerken zu Höchst in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

² Journal für prakt. Chemie, 62, 32.

Zur Darstellung größerer Mengen dieses Körpers löste ich mehrmals 2 g α -Naphthochinon in je 100 cm^3 und 1·4 g Hydrochinon in je 30 cm^3 Äther, mischte die Lösungen, versetzte mit ungefähr 150 cm^3 Petroleumäther und destillierte hierauf 70 cm^3 des leichter flüchtigen Äthyläthers ab, worauf beim Erkalten 2 g der prächtigen Kristalle erhalten wurden. Die Mutterlauge wurde weiter eingeengt und gab noch weitere 0·6 g der Kristalle. Die Ausbeute betrug somit von 3·4 g Ausgangsmaterialien 2·6 g Endprodukt, das sind 76%. Die nach obiger Vorschrift erhaltenen dünnblättrigen Kristalle wurden in möglichst wenig Äther unter Erwärmen gelöst und dann die konzentrierte, tiefrote Lösung mit Petroleumäther versetzt, wobei der Körper sofort wieder ausfiel, diesmal aber in Gestalt feiner Nadeln. Dieses einmal umkristallisierte Produkt wurde zur Analyse, Schmelzpunktbestimmung und zur Untersuchung der Eigenschaften des Körpers benützt.

Eigenschaften des aus α -Naphthochinon und Hydrochinon dargestellten Körpers, welchen ich der Einfachheit halber als »Körper I« bezeichnen will.

Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 123° C.; die Kristalle zeigen im auffallenden Lichte dunkelgrüne Farbe und lebhaften Metallglanz; im durchfallenden Lichte erscheint er rubinrot bis rotbraun. Die Form der entstehenden Kristalle wird beeinflusst durch die Konzentrationsverhältnisse der Äther-Petroleumäthermischung; aus verdünnteren Lösungen entstehen dünne Blättchen, aus konzentrierteren Lösungen feine Nadeln. Das Verhältnis zwischen Länge und Breite der Kristalle ist also um so größer, je konzentrierter die Lösung ist, aus welcher sie entstehen.

Durch Wasser wird der Körper I zersetzt; die Kristalle verlieren zuerst ihren prächtigen Glanz, dann werden die Ränder gelb und endlich schwimmt im Wasser ein gelb gefärbter Körper, welcher noch die Kristallform des Körpers I besitzt, aber alle Reaktionen des α -Naphthochinons zeigt. In der wässrigen Lösung befindet sich Hydrochinon.

In absolutem Alkohol löst sich der Körper I mit gelbroter Farbe, beim Verdunsten der Lösung bleiben aber neben einzelnen roten größtenteils gelbe und weiße Kristalle zurück.

Der Körper I wird also auch durch Alkohol gespalten. Das gleiche Verhalten zeigt der Körper gegen Äther. Aus seiner Eisessiglösung hingegen kristallisiert er wieder unverändert aus und kann daher mittels dieses Lösungsmittels umkristallisiert werden.

Bei der Prüfung des Körpers I auf seine Löslichkeit in Petroleumäther wurde wenig von der gepulverten Substanz mit viel Petroleumäther längere Zeit gekocht, wobei ein weißes Pulver zurückblieb, während eine gelbe Lösung entstand. Der Versuch wurde in größerem Maßstabe wiederholt und 1·32 g des fein gepulverten Körpers I viermal je 3 Stunden mit 200 cm^3 Petroleumäther am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Kochen wurde die Flüssigkeit jedesmal erkalten gelassen, hierauf die gelbe Lösung durch ein Filter gegossen und der nach und nach weiß werdende Rückstand wieder mit Petroleumäther gekocht u. s. w. Endlich wurde das Filter mit Petroleumäther ausgewaschen und aus den vereinigten Filtraten der Petroleumäther abdestilliert, wobei ein gelber Rückstand blieb. Dieser wurde getrocknet, indem längere Zeit ein trockener Luftstrom durch den Kolben geleitet wurde, wog 0·78 g und erwies sich als α -Naphtochinon. Der in Petroleumäther unlösliche weiße Rückstand wurde in Äther gelöst, in eine tarierte Schale gespült, der Äther verdampft und der Rückstand gewogen. Er betrug 0·54 g und wurde als Hydrochinon erkannt. Die erhaltenen Spaltungsprodukte verhalten sich ihrem Gewicht nach so wie das Molekulargewicht von α -Naphtochinon zu dem von Hydrochinon, nämlich 1:0·7.

Die Elementaranalyse ergab bei dem aus α -Naphtochinon und Hydrochinon erhaltenen, einmal aus Äther und Petroleumäther umkristallisierten und im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Körper I folgende Resultate:

- I. 0·1536 g Substanz gaben 0·4018 g Kohlensäure und 0·0639 g Wasser.
 II. 0·1524 g Substanz gaben 0·3997 g Kohlensäure und 0·0630 g Wasser.

In 100 Teilen:	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{12}O_4$
	I.	II.	
C	71·34	71·53	71·61
H	4·63	4·60	4·52

Die berechneten Zahlen gelten für das gemischte Chinhydron, welches als aus einem Molekül α -Naphtochinon und einem Molekül Hydrochinon bestehend angenommen wurde ($C_{10}H_6O_2 + C_6H_6O_2 = C_{16}H_{12}O_4$).

Es wurde auch versucht, das Molekulargewicht des Körpers I zu bestimmen. Die Erniedrigung des Erstarrungspunktes von Naphthalin ergab ein Molekulargewicht 151, während dem Körper $C_{16}H_{12}O_4$ ein Molekulargewicht von 268 entspricht. Diese Zahlen sagen also, daß der Körper I im geschmolzenen Naphthalin nicht ohne Zersetzung löslich ist. Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktmethode im Apparat von Beckmann zeigte sich, daß der Körper I auch in heißem Eisessig nur unter Zersetzung löslich ist.

Schlußfolgerungen aus den Eigenschaften des Körpers I.

Der Körper I hat mit einem aus α -Naphtochinon und Hydrochinon bestehenden gemischten Chinhydron nicht nur gleiche Zusammensetzung, sondern kann sogar durch Kochen mit Petroleumäther in gleiche Moleküle α -Naphtochinon und Hydrochinon gespalten werden. Endlich kann man auch aus der Übereinstimmung der Eigenschaften des Körpers I mit jenen der Chinhydrone schließen, daß der Körper ein aus gleichen Molekülen α -Naphtochinon und Hydrochinon bestehendes gemischtes Chinhydron ist. Namentlich in seiner Unbeständigkeit gleicht der Körper I den Chinhydrone. Auch diese zerfallen in den verschiedenen Lösungsmitteln in ihre Komponenten, so daß auch bei ihnen Molekulargewichtsbestimmungen sowohl nach der Siedepunkts- als auch Gefrierpunktmethode zu keinem Ziele führen.¹

Löst man den Körper I in Äther und läßt diesen verdunsten, so entstehen erst hell gefärbte Kristalle, aus welchen nach und nach einzelne rote Kristalle des Körpers I entstehen. Ähnliches finden wir beim Thymochinhydron, welches beim

¹ Bull. Acad. roy. Belgique (3), 35, 40 bis 67 (Zentralbl., 1898, I, 887), und Am. Chem. J., 33, 167 bis 179 (Zentralbl., 1905, I, 869).

Lösen in Benzol dissoziiert, so daß beim Verdunsten nur eine gelbe Ausscheidung entsteht, welche aber allmählich blauviolett wird durch Rückbildung des Chinhydrons.¹

Die Tatsache, daß der Körper I einerseits aus der ätherischen Lösung durch Petroleumäther rein abgeschieden wird, andererseits aber durch längeres Kochen mit Petroleumäther wieder quantitativ zerlegt wird, findet ein Analogon in dem aus Benzochinon und Hydrochinon bestehenden gewöhnlichen Chinhydron. Dieses kristallisiert aus einer konzentrierten wässrigen Lösung in schönen, grünen, metallisch glänzenden Nadeln aus und wird durch heißes Wasser teilweise zerlegt, so daß beim Kochen der wässrigen Lösung der Chinongeruch wahrnehmbar ist.²

Destilliert man das gewöhnliche Chinhydron im Wasserdampfstrom, so destilliert das Chinon vollständig über, während das Hydrochinon zurückbleibt.³ Also auch das gewöhnliche Chinhydron ist, obwohl aus wässriger Lösung entstanden, durch große Mengen dampfförmigen Wassers wieder vollständig zerlegbar.

Eine ähnliche Zerlegung wie die des Körpers I durch Petroleumäther ist beim gewöhnlichen Chinhydron durch Chloroform beobachtet worden.⁴

II. Einwirkung von einem Molekül α -Hydronaphtochinon auf ein Molekül Benzochinon.

Das zu den Versuchen notwendige α -Hydronaphtochinon wurde durch Reduktion von α -Naphtochinon mit Zinnchlorür und Salzsäure erhalten. Das einmal aus Wasser umkristallisierte Produkt bestand aus weißen, glänzenden Kristallnadeln und zeigte den richtigen Schmelzpunkt von 176° C.

Zuerst wurde versucht, die beiden Körper gelöst in Wasser, absolutem Alkohol oder Äther zur Wechselwirkung zu bringen;

¹ Berl. Ber., 18, 3196.

² Annalen, 200, 248.

³ Annalen, 209, 103.

⁴ Annalen, 200, 248.

allein ein schön kristallisiertes Reaktionsprodukt wurde erst erhalten, als in ähnlicher Weise vorgegangen wurde wie bei der Darstellung des Körpers I: 2 g α -Hydronaphtochinon und 1.35 g Benzochinon wurden in Äther gelöst, die beiden Lösungen vereinigt und die Mischung, welche ungefähr 100 cm^3 betrug, mit 100 cm^3 Petroleumäther versetzt. Hierauf wurden 50 cm^3 von dem Äther abdestilliert und die zurückbleibende Lösung erkalten gelassen, wobei sich papierdünne gebogene Kristallblättchen bildeten, welche im auffallenden Lichte dunkelgrüne Farbe und Metallglanz zeigten, während sie im durchfallenden Lichte rot waren. Bei der ersten Kristallisation wurden 1.9 g erhalten. Die Mutterlauge wurde weiter eingeengt und bei einer zweiten Kristallisation wurden noch 0.5 g erhalten, so daß sich eine Gesamtausbeute von 71% ergab.

Bei einem anderen Versuch wurde 1 g α -Hydronaphtochinon in 10 cm^3 Äther, 0.68 g Benzochinon in 20 cm^3 Äther gelöst und zur Mischung 30 cm^3 Petroleumäther gesetzt, wobei sofort nadelförmige Kristalle ausfielen. Nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit von den Kristallnadeln abfiltriert und im Filtrat entstanden in den nächsten 24 Stunden schöne dicke Kristalle, welche den auf ähnliche Weise aus α -Naphtochinon und Hydrochinon dargestellten vollständig gleichsahen.

Eigenschaften des aus α -Hydronaphtochinon und Benzochinon dargestellten Körpers, welchen ich der Einfachheit halber als »Körper II« bezeichnen will.

Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 123° C.; er besitzt im auffallenden Lichte dunkelgrüne Farbe und Metallglanz, während er im durchfallenden Lichte rubinrot bis braunrot erscheint.

Herr Prof. Dr. Friedrich Becke hatte die Güte, sowohl die Kristalle des Körpers I als auch die des Körpers II durch Herrn Roman Grengg auf ihre kristallographischen und optischen Eigenschaften untersuchen zu lassen, wofür ich ihm den besten Dank ausdrücke. Er teilte mir folgende Untersuchungsergebnisse mit:

»Kristallographische Untersuchung.

A. Kristalle I.

System: rhombisch.

Bei den Kristallen I sind gut ausgebildet: (010), (110), (011). Pyramidenflächen sind klein, schlecht ausgebildet und gekrümmt, der Habitus ist tafelförmig nach (010), bisweilen gestreckt nach *c*.

Gemessene Winkel:

$$110.1\bar{1}0 = 49^\circ 17.4'$$

$$110.010 = 65 \quad 21.3$$

$$010.011 = 73 \quad 36$$

$$011.0\bar{1}1 = 32 \quad 48$$

B. Kristalle II.

System: rhombisch.

Bei den Krystallen II sind gut ausgebildet: (010), (110), (011). Pyramidenflächen wurden hier nicht beobachtet, der Habitus ist ähnlich wie bei I.

Gemessene Winkel:

$$110.1\bar{1}0 = 49^\circ 20'$$

$$110.010 = 65 \quad 20$$

$$010.011 = 73 \quad 44.7$$

$$011.0\bar{1}1 = 32 \quad 30.6$$

Die Messungen ergeben somit, daß die Winkel innerhalb der Versuchsfehler gleich sind, somit die Substanzen I und II sich in kristallographischer Beziehung identisch verhalten. Aus dem Mittel der Messungen ergibt sich das Achsenverhältnis

$$a : b : c = 0.4590 : 1 : 0.2929,$$

aus welchem folgende Winkel berechnet wurden:

$$110.1\bar{1}0 = 49^\circ 18.6'$$

$$110.010 = 65 \quad 20.7$$

$$010.011 = 73 \quad 40.5$$

$$011.0\bar{1}1 = 32 \quad 39$$

Spaltbarkeit nach 010 ist merklich.

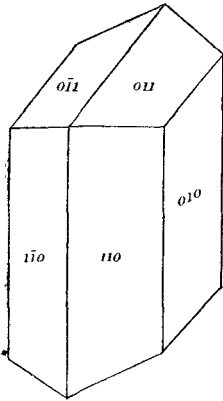


Fig. 1.

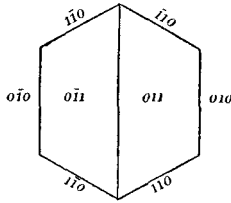


Fig. 2.

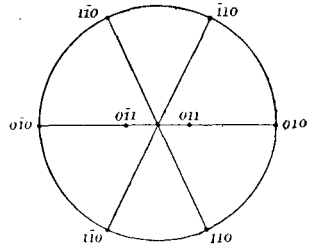


Fig. 3.

Optisches Verhalten.

Soweit eine Beobachtung des optischen Charakters der Substanzen I und II möglich war, zeigten sie völlig gleiches Verhalten.

Auslöschung: auf (010) gerade.

Pleochroismus: Parallel der c -Achse schwingendes Licht wurde außerordentlich stark absorbiert, so daß die verwendeten Blättchen je nach ihrer Dicke hellrot bis schwarz erschienen. Parallel der a -Achse schwingendes Licht wurde hindurchgelassen und erschienen die Blättchen hierbei je nach ihrer Dicke farblos bis dunkel braunrot.

Ebene der optischen Achsen (100). Die Normale von (010) ist zweite Mittellinie.

Eine Bestimmung des Winkels der optischen Achsen konnte, da man selbst bei ganz dünnen Blättchen bloß die Isogyren wahrzunehmen vermochte, nicht vorgenommen werden. Selbst mit dem Schneider'schen Achsenwinkelapparat konnten bei Einbettung des zu untersuchenden Blättchens in stark brechende Flüssigkeit die Achsen nicht ins Gesichtsfeld gebracht werden.

An sehr dünnen Blättchen konnte γ und β bestimmt werden, und zwar γ parallel der c -Achse, β parallel der a -Achse.

Der Charakter der Doppelbrechung ist somit negativ.

Sämtliche optische Beobachtungen wurden an der 010-Fläche vorgenommen, da bloß in dieser Richtung genügend dünne Blättchen wegen der guten Spaltbarkeit nach 010 erhalten werden konnten.

Auch der Körper II wird durch Wasser zerlegt; in der Kälte langsam, in der Wärme rasch. Der dabei abgeschiedene gelbe Körper hat sich als α -Naphtochinon erwiesen; der in wässrige Lösung gegangene Bestandteil war Hydrochinon.

In absolutem Alkohol sowohl als in Äther löst sich der Körper II nur unter Zersetzung genau so wie der Körper I.

In Eisessig ist auch der Körper II sehr leicht löslich, namentlich in der Wärme und beim Erkalten kristallisiert er wieder unverändert aus.

Da der Körper II so viel Ähnlichkeit mit dem Körper I aufwies, so wurde auch versucht, ihn durch Petroleumäther in seine Bestandteile zu zerlegen. 1.2 g des Körpers II wurden fein gepulvert und viermal mit je 200 cm^3 Petroleumäther je 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die gelbe Lösung wurde jedesmal nach dem Erkalten filtriert und endlich wurden die Filtrate eingedampft und so 0.7 g eines gelben Körpers erhalten, der sich als α -Naphtochinon erwies, während der weiße, in Petroleumäther unlösliche Rückstand 0.49 g wog und als Hydrochinon erkannt wurde. Das Gewichtsverhältnis zwischen gelbem und weißem Körper war auch bei der Spaltung des Körpers II gleich dem Verhältnis der Molekulargewichte von Naphtochinon zu Hydrochinon. Um endlich einen Irrtum gänzlich auszuschließen, wurde die durch Spaltung des Körpers II erhaltene gelbe Substanz der Elementaranalyse unterworfen.

Dabei gaben 0.1494 g der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz 0.4175 g Kohlensäure und 0.0514 g Wasser:

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für Naphtochinon
C	76.22	75.9
H	3.83	3.8

Es erscheint somit als bewiesen, daß der aus α -Hydro-naphtochinon und Benzochinon hergestellte Körper II bei der

Spaltung durch Petroleumäther in α -Naphtochinon und Hydrochinon zerfällt, also in dieselben Komponenten, aus welchen der Körper I besteht.

Die Elementaranalyse ergab bei dem im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Körper II folgende Resultate:

- I. 0·1599 g Substanz gaben 0·4186 g Kohlensäure und 0·0660 g Wasser.
 II. 0·1309 g Substanz gaben 0·3440 g Kohlensäure und 0·0542 g Wasser.

In 100 Teilen:	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{12}O_4$
	I	II	
C	71·40	71·67	71·61
H	4·59	4·60	4·52

Die berechneten Zahlen können sowohl für ein aus Naphtochinon und Hydrochinon als auch für ein aus Hydronaphtochinon und Benzochinon gebildetes gemischtes Chinhydrone gelten, da diese beiden Verbindungen isomer sein müßten.

Aus den physikalischen und chemischen Eigenschaften geht indes hervor, daß die beiden Körper identisch sind. Namentlich die Gleichheit der Schmelzpunkte, der Farbe, der kristallographischen und optischen Eigenschaften, ferner die Gleichheit des Verhaltens gegen Wasser und Petroleumäther sind für die Identität der Körper I und II beweisend.

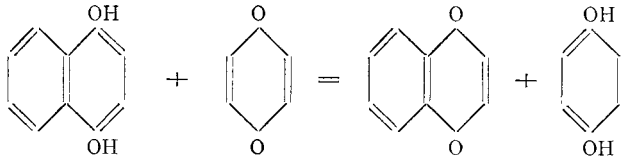
Die Tatsache, daß sich sowohl Körper I als Körper II aus Eisessig umkristallisieren läßt, war die Veranlassung zu versuchen, sie auch aus Eisessiglösung darzustellen. Der Versuch gelang und es wurde auch in Eisessiglösung aus α -Hydronaphtochinon und Benzochinon das gleiche gemischte Chinhydrone erhalten wie aus α -Naphtochinon und Hydrochinon.

Dagegen mißlang der Versuch, in Eisessig gelöstes Hydrochinon mit einem Überschuß von α -Naphtochinon zu oxydieren. Ebenso war es auch nicht möglich, α -Naphtochinon mit einem Überschuß von Hydrochinon zu reduzieren.

Schlußfolgerungen aus der Identität der Körper I und II.

Aus der Identität der Körper I und II und aus der Tatsache, daß auch der aus α -Hydronaphtochinon und Benzochinon

entstandene Körper II in α -Naphtochinon und Hydrochinon zerfällt, geht hervor, daß bei der Bildung des Körpers II der Chinhydronebildung die folgende Reaktion vorangegangen sein muß:



α -Hydroxynaphthochinon + Benzochinon = α -Naphthochinon + Hydrochinon

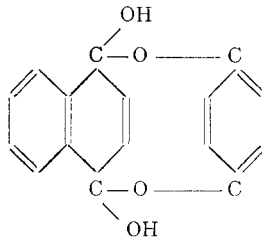
Das Benzochinon oxydiert also das α -Hydroxynaphthoquinon zu α -Naphthoquinon und wird dabei selbst zu Hydrochinon reduziert. Daraus, daß die obige Gleichung wohl von links nach rechts, nicht aber in umgekehrter Richtung verläuft, geht hervor, daß rechts vom Gleichheitszeichen die beständigeren und links die unbeständigeren Körper sind. Es ist somit α -Hydroxynaphthoquinon weniger beständig oder leichter oxydierbar als Hydrochinon. Mithin ist es gelungen, α -Hydroxynaphthoquinon in Bezug auf die Leichtigkeit der Überführung in das entsprechende Chinon mit dem gewöhnlichen Hydrochinon zu vergleichen, und gefunden worden, daß α -Hydroxynaphthoquinon leichter in Naphthoquinon überzuführen ist als Hydrochinon in Benzochinon.

Wenn man ferner bedenkt, daß aus der eingangs erwähnten Arbeit von Biltris¹ hervorgeht, daß Thymhydrochinon leichter in Thymochinon übergeht als Hydrochinon in Benzochinon, so kann man schon jetzt den Satz aussprechen, daß die Hydrochinone um so leichter in ihre Chinone überführbar zu sein scheinen, je kohlenstoffreicher sie sind. Um aber die allgemeine Gültigkeit dieses Satzes zu beweisen, müßte man versuchen, die in dieser Abhandlung beschriebenen Reaktionen I und II auf eine ganze Reihe anderer Chinone und Hydrochinone auszudehnen.

Die erste für Chinhydrone aufgestellte Formel, welche dem Verhalten dieser Körper Rechnung trägt, war die Hemiacetal-

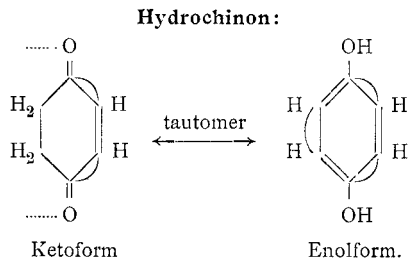
¹ Bull. Acad. roy. Belgique [3], 35, 40 bis 67 (Zentralbl., 1898, I, 887).

formel von Jackson und Oenslager.¹ Das aus α -Naphthochinon und Hydrochinon bestehende gemischte Chinhydrone müsste nach der Auffassung obgenannter Autoren folgende Konstitutionsformel erhalten:



Die meisten der zum Beweis der Hemiacetalformeln ins Treffen geführten Tatsachen lassen sich aber auch nach der Thiele'schen Theorie befriedigend erklären.

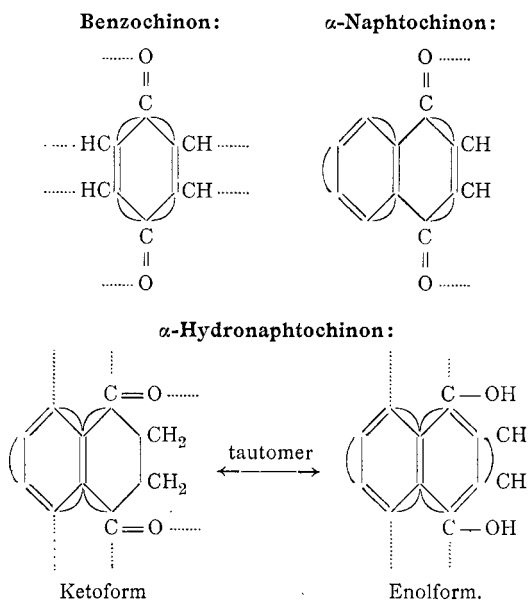
Die Thiele'sche Theorie² bezeichnet als die Ursache der Additionsfähigkeit die bei Doppelbindungen auftretenden Partialvalenzen. Die Partialvalenzen benachbarter Doppelbindungen können sich, wenn sie in gleicher Zahl vorhanden sind, aufheben. Den in dieser Arbeit in Betracht kommenden Körpern müssten nach der Thiele'schen Schreibweise folgende Formeln zukommen:



Die beiden Formen können bei den Schwingungen innerhalb des Moleküls ineinander übergehen. Dem additionsfähigen Hydrochinon kommt wohl die erste Formel zu, während die zweite dem in den Hydroxylgruppen alkylierten oder acetylierten und dadurch inaktiv gewordenen Hydrochinon zu Grunde liegt.

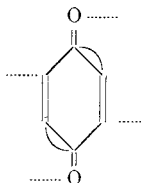
¹ Berl. Ber., 28, 1614 (1895, II).

² Annalen, 306, 87.



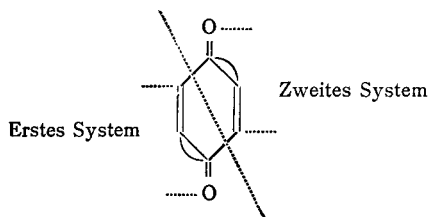
Aus diesen Formeln geht hervor, daß Hydrochinon und Naphtochinon die beständigeren Körper sind, denn sie haben nur je zwei freie Partialvalenzen, während Benzochinon und Hydronaphtochinon je sechs freie Partialvalenzen besitzen und daher weniger beständig sind. Diese aus den Thiele'schen Formeln abgeleitete Tatsache befindet sich in Übereinstimmung mit dem aus der obigen Abhandlung gefolgerten Resultat.

Theodor Posner¹ ändert die Formel des Benzochinons unter Beibehaltung der Thiele'schen Grundsätze ein wenig ab, indem er annimmt, daß sich nie zwei Partialvalenzen mit einer Partialvalenz teilweise absättigen, sondern immer nur eine Partialvalenz eine andere ganz aufheben könne. Hiebei ergibt sich die geänderte Chinonformel:



¹ Annalen, 336, 85 bis 167.

Diese neue Formel faßt er nun als aus zwei Systemen konjugierter Doppelbindungen bestehend auf.



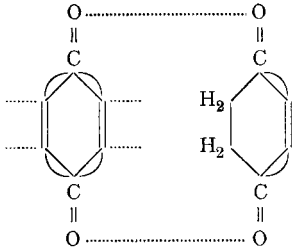
An der Hand einer ganzen Reihe interessanter Experimente beweist Posner, daß Thiophenol derartig an Chinon addiert wird, daß jede Ketogruppe mit einer benachbarten Doppelbindung als ein selbständiges System konjugierter Doppelbindungen reagiert. Indem er die bei diesem Vorgange gewonnenen Erfahrungen auch auf andere Fälle anwendet, gelingt es ihm, alle beim Benzochinon vorkommenden Additionsprozesse in befriedigender Weise von einem einheitlichen Standpunkt aus zu erklären.

Leider läßt sich die von Posner entwickelte Anschauung zur Erklärung der Additionsvorgänge beim α -Naphtochinon nicht gebrauchen. Bei diesem Körper ist es nicht möglich, in ungezwungener Weise zwei Systeme konjugierter Doppelbindungen anzunehmen, an deren Enden je zwei freie Partialvalenzen vorhanden sind. Zu zwei solchen Systemen konjugierter Doppelbindungen gehören mindestens vier freie Partialvalenzen, während die aus der Thiele'schen Theorie entwickelte Formel des α -Naphtochinons nur zwei freie Partialvalenzen besitzt.

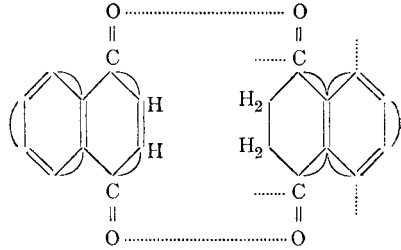
Nachdem nun das Naphtochinon so wie das Benzochinon die Fähigkeit besitzt, Hydrochinone zu addieren, die Formeln beider Körper aber nur die an den Ketonsauerstoffatomen vorhandenen Partialvalenzen gemeinsam haben, so möchte ich glauben, daß diese beiden Partialvalenzen bei der Bildung der Chinhydrone allein eine Rolle spielen. Während jedoch bei anderen Additionsvorgängen die zuerst durch Partialvalenzen gebundenen Addenden dann unter Umlagerung des Systems mit ganzen Valenzen gebunden werden, vermute ich, daß bei den Chinhydrone die Bindung durch die Partialvalenzen

erhalten bleibt, worauf die leichte Zerlegbarkeit dieser Körper zurückzuführen wäre. Die Chinhydrone bekämen dann folgende Strukturformeln:

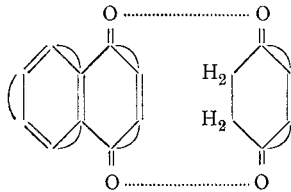
Gewöhnliches Chinhydrone:



α -Naphtochinhydrone:



Gemischtes Chinhydrone aus Naphtochinon und Hydrochinon
(Körper I und II):



III. Einwirkung von einem Molekül α -Hydronaphtochinon auf 2 Moleküle Benzochinon.

Bei den Vorversuchen, welche zur Darstellung des Körpers II führten, war bemerkt worden, daß nicht immer der gleiche Körper entstand, und zwar schienen die entstehenden Körper von dem Mengenverhältnis zwischen Benzochinon und α -Hydronaphtochinon abhängig zu sein. Es war daher nahelegend zu versuchen, was für Substanzen entstehen, wenn man 2 Moleküle Benzochinon auf 1 Molekül Hydronaphtochinon einwirken läßt.

Es wurden daher 2.72 g Benzochinon und 2 g Hydro-naphtochinon in je 8 cm^3 warmem Eisessig gelöst und die Lösungen vermischt, worauf beim Erkalten grüne, metallisch glänzende Kristalle entstanden. Sie wurden aus Eisessig einmal umkristallisiert und erwiesen sich als die Kristalle des aus

Benzochinon und Hydrochinon bestehenden gewöhnlichen Chinhydrone.

Das so erhaltene Chinhydrone unterscheidet sich von dem in den Reaktionen I und II dargestellten gemischten Chinhydrone namentlich dadurch, daß es in warmem Wasser ohne sichtbare Zersetzung löslich ist und beim Erkalten der roten Lösung wieder auskristallisiert.

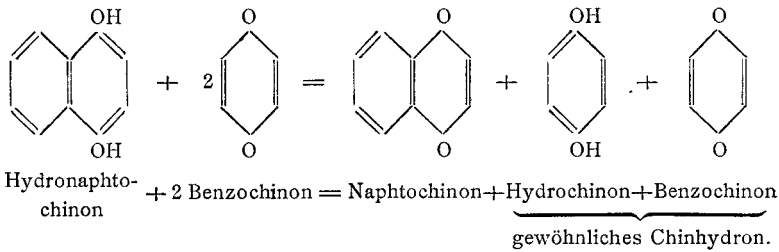
Bei der Elementaranalyse ergab der aus 1 Molekül Hydro-naphtochinon und 2 Molekülen Benzochinon dargestellte und im Vakuum über Ätzcalk getrocknete Körper folgende Resultate:

- I. 0·1818 g Substanz gaben 0·4383 g Kohlensäure und 0·0732 g Wasser.
- II. 0·1427 g Substanz gaben 0·3438 g Kohlensäure und 0·0601 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{12}H_{10}O_4$
C	65·75	65·71	66·02
H	4·47	4·68	4·63

Der Verlauf der Reaktion drückt sich durch folgende Gleichung aus:



Nach der obigen Gleichung mußte in der Eisessiglösung nach dem Auskristallisieren des gewöhnlichen Chinhydrone Naphtochinon zurückgeblieben sein. In der Tat schieden sich beim Verdünnen der Eisessigmutterlauge mit Wasser beträchtliche Mengen eines gelben Körpers aus, welcher als Naphtochinon erkannt wurde. Es erscheint dadurch bewiesen, daß wirklich der durch die Gleichung ausgedrückte Vorgang stattgefunden hatte.

Aus dieser Reaktion III folgt, daß die Anziehungskraft zwischen Hydrochinon und Benzochinon größer ist als zwischen

Hydrochinon und Naphtochinon. Das α -Hydronaphtochinon wirkt in dieser Reaktion wie ein Reduktionsmittel, indem es Benzochinon zum Chinhydron reduziert.

IV. Einwirkung von einem Molekül Benzochinon auf 2 Moleküle α -Hydronaphtochinon.

Es wurden 2 g Hydronaphtochinon in 10 cm^3 und 0.68 g Benzochinon in 5 cm^3 Eisessig unter Erwärmen gelöst und die Lösungen vermischt. Dabei entstand eine tief dunkelrote Flüssigkeit, aus welcher beim Abkühlen äußerst feine, tombakfarbige, metallisch glänzende Nadeln auskristallisierten. Diese stimmten in Farbe, Glanz und Gestalt mit dem zum Vergleich aus äquimolekularen Mengen Naphtochinon und Hydronaphtochinon hergestellten Naphtochinhydron überein. Dennoch ergab der Körper, nach einmaligem Umkristallisieren der Elementaranalyse unterworfen, zu niedrige Kohlenstoffzahlen (74.77 und 74.38 statt 75.44%). Der Fehler mußte durch ungenügende Reinigung verursacht sein und der Körper wurde deshalb nochmals aus Eisessig umkristallisiert. Die nächste Elementaranalyse ergab aber, daß auch diese Reinigung unzulänglich war.

Die Versuche, das Naphtochinhydron aus Wasser umzukristallisieren, führten auch nicht zu dem gewünschten Ziele. Es konnten dabei nur blauschwarze Flocken, nicht aber die Kristallnadeln des Naphtochinhydrons erhalten werden.

Erst bei der folgenden Methode gelang es, ein analysenreines Produkt zu erhalten. Die tombakbraunen Kristallnadeln wurden auf dem Witt'schen Filterplättchen gesammelt und mit kaltem Wasser gewaschen, wobei das Naphtochinhydron ungelöst blieb, während das verunreinigende Hydrochinon in das Waschwasser ging. Das mit Wasser gewaschene Produkt wurde hierauf aus Eisessig einmal umkristallisiert und nach dem Trocknen im Vakuum über Ätzkalk der Elementaranalyse unterworfen.

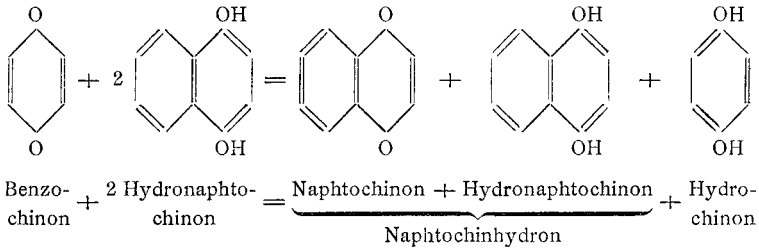
I. 0.1128 g Substanz gaben 0.3120 g Kohlensäure und 0.0448 g Wasser.

II. 0.1169 g Substanz gaben 0.3220 g Kohlensäure und 0.0484 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{20}H_{14}O_4$
C	75·43	75·12	75·44
H	4·41	4·60	4·45

Der Verlauf der obigen Reaktion läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Zufolge dieser Gleichung mußte in der Mutterlauge Hydrochinon nachweisbar sein, was sich auch bestätigte. Die Eisessigmutterlauge wurde eingedampft, wobei zuerst eine blauschwarze Kruste von Naphtochinhydron entstand, welche sich beim weiteren Eindampfen der Lösung mit weißen Kristallnadeln von Hydrochinon überzog. Der trockene Rückstand wurde mit Wasser übergossen, wobei sich das Hydrochinon löste, während das Naphtochinhydron zurückblieb. In der wässrigen Lösung wurde das Hydrochinon an seinen Reaktionen erkannt.

Betrachten wir in obiger Gleichung die auf der rechten Seite der Gleichung stehenden Körper, so sehen wir, daß das Naphtochinon Gelegenheit hat, entweder mit dem Hydro-naphtochinon das Naphtochinhydron oder mit dem Hydrochinon das gemischte Chinhydron zu bilden. Daraus nun, daß der erstere Fall eintritt, kann der Schluß gezogen werden, daß die Affinität des Naphtochinons zum Hydro-naphtochinon größer ist als die zum Hydrochinon. Es muß daher das Naphtochinhydron beständiger sein als das aus Naphtochinon und Hydrochinon bestehende gemischte Chinhydron, was auch in Wirklichkeit der Fall ist.

Das Benzochinon wirkt in dieser Reaktion wie ein Oxydationsmittel, welches Hydronaphtochinon zu Naphtochinon oxydiert.

In Kürze zusammengefaßt ergeben sich aus vorliegender Arbeit folgende Resultate:

I. α -Naphtochinon addiert Hydrochinon unter Bildung eines gemischten Chinhydrons.

II. Aus äquimolekularen Mengen von α -Hydronaphtochinon und Benzochinon entsteht zuerst Naphtochinon und Hydrochinon, welche beiden Körper sich wieder zum gemischten Chinhydron vereinigen.

III. Bei der Einwirkung von 2 Molekülen Benzochinon auf 1 Molekül Hydronaphtochinon erhält man das gewöhnliche Chinhydron in schön kristallisierter Form und Naphtochinon bleibt in Lösung.

IV. Läßt man 2 Moleküle Hydronaphtochinon auf 1 Molekül Benzochinon einwirken, so entsteht Naphtochinonhydron, während Hydrochinon in Lösung bleibt.

Zum Schlusse fühle ich mich verpflichtet, dem Herrn Prof. Dr. W. Suida für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die Unterstützung, welche er mir während der Ausführung obiger Versuche zu teil werden ließ, an dieser Stelle den besten Dank auszusprechen. Dem Herrn Prof. Dr. G. Vortmann danke ich dafür, daß er es mir ermöglichte, die Arbeit in seinem Laboratorium zu vollenden.
