

Studien über Chinhydrone

von

Wilhelm Siegmund.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1908.)

Herr Prof. Dr. W. Suida veranlaßte mich, die Untersuchungen Gustav Urban's¹ »Über gemischte Chinhydrone auf weitere Chinone und Hydrochinone auszudehnen.

Und zwar sollten die Wechselwirkungen zwischen Benzochinon und *o*-Hydronaphthochinonen (nur Einkernchinone 1, 2 und 2, 3), beziehungsweise dem Hydrochinon und dem *o*-(1, 2) Naphthochinon² studiert, und gleichzeitig danach getrachtet werden, Chinhydrone zu erhalten. Im Laufe der Arbeit wurde ich auch darauf geführt, das Verhalten von Benzochinon gegen Brenzkatechin zu untersuchen.

Obwohl diese Untersuchung erst zuletzt durchgeführt wurde, will ich der besseren Ordnung halber mit derselben beginnen.

A. Experimentelles.

I. Einwirkung von Benzochinon auf Brenzkatechin.

Läßt man eine ätherische Lösung von Benzochinon auf gleichfalls in Äther gelöstes Brenzkatechin einwirken, so tritt sofort eine intensive Rotfärbung ein und beim Stehenlassen scheiden sich rote Krystallnadeln ab. Das gebildete Produkt konnte nun entweder das Chinon des Brenzkatechins oder ein

¹ Monatshefte für Chemie, Mai 1907, p. 299.

² Das 2, 3-Naphthochinon ist bis jetzt unbekannt.

o-Chinhydron, bestehend aus *o*-Chinon und Brenzkatechin, oder aber ein Chinhydron, zusammengesetzt aus Benzochinon und Brenzkatechin, sein. In den beiden ersten Fällen hätte sich nebenbei Hydrochinon, beziehungsweise gewöhnliches Chinhydron bilden müssen, was nicht beobachtet werden konnte. Für die Herstellung des Analysenproduktes wurde folgendermaßen verfahren:

1 g Brenzkatechin und 0.98 g Benzochinon wurden gemischt,¹ in 60 cm³ Benzol unter schwachem Erwärmen gelöst und hierauf 40 cm³ Petroläther zugesetzt. Es scheiden sich sehr bald tiefrote, zu einzelnen Büscheln vereinigte Krystallnadeln ab. Die abfiltrierten Krystalle wurden mit Petroläther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Sie sind leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, schwer in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther. Sie lassen sich aus warmem Benzol umkrystallisieren und schmelzen bei zirka 90° C., jedoch tritt vorher Zersetzung durch teilweise Sublimation ein. Eine derartige Zersetzung scheint auch beim längeren Aufbewahren einzutreten. In Ammoniak lösen sich die Krystalle mit olivgrüner Farbe.

Um den Körper auf seine Beständigkeit in Benzol zu prüfen, wurde ungefähr 1 g der feingepulverten Substanz längere Zeit mit 60 cm³ Benzol am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde filtriert. Aus dem Filtrat konnten durch Einengen wieder rote Krystalle des Körpers abgeschieden werden. Dieser ist also nicht oder doch nur sehr wenig durch Kochen mit Benzol zersetzlich. Hingegen tritt eine vollständige Zersetzung durch Destillation mit Wasserdampf ein, genau so wie beim gewöhnlichen Chinhydron² oder dem von Urban erhaltenen gemischten Chinhydron.³ Das bei dieser Destillation Übergegangene wurde ausgeäthert und erhielt ich durch Verdunsten des Äthers krystallisiertes Benzochinon, das nach Umkrystallisation aus Äther den richtigen Schmelzpunkt von

¹ Schon im trockenen Zustand kann deutliche Reaktion, Rotfärbung des Brenzkatechins durch das Chinon beobachtet werden. Ähnliches findet auch beim Vermischen von Benzochinon mit Hydrochinon oder mit Resorcin statt.

² Annalen, 209, 103.

³ Monatshefte für Chemie, Mai 1907, p. 304.

116° C. zeigte. Die zurückgebliebene, braunrotgefärbte Flüssigkeit wurde gleichfalls ausgeäthert. Die nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibenden weißen Krystalle, mit Wasser aufgenommen, geben mit Bleiacetat einen Niederschlag, was Brenzkatechin anzeigt. Da sich jedoch diese Zerlegung nicht quantitativ genau durchführen läßt, wurde, um das Verhältnis, in dem die beiden Komponenten sich befinden, zu bestimmen, die Menge des Brenzkatechins durch Fällen mit Bleiacetat,¹ als Bleibrenzkatechin gewichtsanalytisch ermittelt. Hierbei wurden folgende Werte erhalten:

- I. 0·10625 g Substanz gaben 0·2021 g Bleibrenzkatechin.
 II. 0·1406 g Substanz gaben 0·2665 g Bleibrenzkatechin.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
	I II	$C_{18}H_{16}O_6$
Brenzkatechin ..	66·44 66·21	67·07

Um ganz sicher zu gehen, daß nicht etwa ein aus *o*-Chinin und Brenzkatechin gebildetes Chinhydron vorliegt, wurde mit wenig schwefeliger Säure reduziert und hierauf mit Bleiacetat gefällt. Da aber die schwefelige Säure stets Schwefelsäure enthält, so wird diese als Bleisulfat mitgefällt. Um daher den Gehalt an Brenzkatechin ermitteln zu können, muß man das Bleibrenzkatechin in Essigsäure lösen.

0·10255 g Substanz gaben nach Versetzen mit schwefeliger Säure und Fällen mit Bleiacetat 0·3137 g Niederschlag
 Nach Lösen des Bleibrenzkatechins mit Essigsäure verblieben 0·1166 g Rückstand,
 Daher Bleibrenzkatechin 0·1971 g.

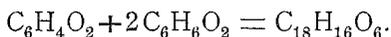
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
	I	$C_{18}H_{16}O_6$
Brenzkatechin ..	67·13	67·07.

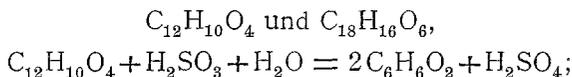
Es liegt somit der interessante Fall vor, daß in dem gebildeten Chinhydrone »Chinonbrenzkatechin« auf 1 Molekül

¹ Degener, T. pr. [2], 20, 320.

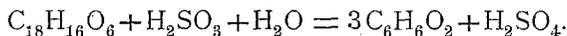
Chinon 2 Moleküle Brenzkatechin zu rechnen sind. Es ergibt sich daher folgende Gleichung:



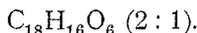
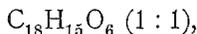
In dem gewöhnlichen Chinhydron und dem Chinonresorcin stehen, wie unter anderem Nietzki¹ durch ein Titrierverfahren nachgewiesen hat, die beiden Komponenten im Verhältnis 1 : 1. Ich wandte nun auch dieses Verfahren auf das Chinonbrenzkatechin an. Die beiden in Betracht kommenden Formeln sind:



für die zweite Formel:



Beide Formeln, auf die gleiche Kohlenstoffatomanzahl gebracht, geben:



Die erste Formel hat drei, die zweite dagegen zwei Wasserstoffatome nötig, um in $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6 = 3(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2)$ überzugehen, und die bei der Reduktion verbrauchte Säure steht daher im Verhältnis von 3 : 2.

Versuch	Substanz	Angewendet		Z. Titrieren verbr. $\frac{1}{10}$ J-Lösg. cm^3	Zu $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6$ addiert H-Atome
		SO_2Ag cm^3	Entspr. $\frac{1}{10}$ J-Lösg. cm^3		
1....	0·2379 g	200	19·78	6·46	1·86
2....	0·1729	150	14·7	4·82	1·89
3....	0·1218	150	14·84	8·97	1·60
4....	0·1755	200	19·78	10·8	1·69

Es sind hier alle Versuche mitgeteilt, die angestellt wurden. Die angewandte Jodlösung enthielt 0·0128416 g Jod. Die Formel für die Berechnung der Wasserstoffatome ist folgende:

² Annalen, 215, 132.

$$\text{Atome H} = \frac{\frac{g \text{ Jod}}{126.97} \times 328}{g \text{ Substanz}} = \frac{g \text{ Jod}}{g \text{ Substanz}} \cdot 2.583$$

Der Elementaranalyse unterworfen, ergab der Körper:

- I. 0.1559 g Substanz gaben 0.3762 g Kohlensäure und 0.0698 g Wasser.
 II. 0.1199 g Substanz gaben 0.2874 g Kohlensäure und 0.0489 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	C ₁₂ H ₁₀ O ₄	C ₁₈ H ₁₆ O ₆
C	65.81	65.37	66.02	65.85
H	4.97	4.53	4.63	4.87

Somit erscheint die oben aufgestellte Formel als bewiesen.

Für die Herstellung dieses Chinhydrons müßte nun das Verhältnis von 2 Molekülen Brenzkatechin zu 1 Molekül Chinon das günstigste sein, was ich auch bestätigt fand. Es wurden aus 2 g Brenzkatechin und 0.98 g Chinon, unter sonstiger Einhaltung der eingangs angegebenen Vorschrift, 2.22 g sogleich und durch Einengen der abfiltrierten Flüssigkeit weitere 0.52 g, somit im ganzen 2.74 g des Chinhydron erhalten, was einer Ausbeute von 92% entspricht. Bei Überschreitung dieses Verhältnisses nach der einen oder anderen Seite wurde gleichfalls Chinonbrenzkatechin gebildet, nebenbei konnte aber deutlich die Krystallisation von Chinon, beziehungsweise von Brenzkatechin beobachtet werden.

Es wurde auch das spezifische Gewicht des Chinonbrenzkatechin nach der Schwebemethode, unter Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther, mittels eines Aräometers bestimmt und zu 1.359 bei 20° C. gefunden.

Nach derselben Methode erhielt ich für

gewöhnliches Chinhydron spez. Gew. = 1.401 } bei 20° C.
 für Chinonresorcin spez. Gew. = 1.405 }

Es wurde auch versucht, das Chinonbrenzkatechin durch Vereinigung von 1 Molekül Hydrochinon, 1 Molekül Brenzkatechin und 1 Molekül *o*-Chinon zu erhalten. Zuerst wurde

das *o*-Chinon nach der Vorschrift von Willstätter und Pfannenstiel¹ durch Oxydation von Brenzkatechin mit Silberoxyd in ätherischer Lösung hergestellt. Es wurde jedoch nicht in Krystallform abgeschieden, sondern in Lösung mit der entsprechenden Menge Brenzkatechin und Hydrochinon versetzt. Für die Herstellung des *o*-Chinon wurden 2·5 g Brenzkatechin verwendet, zirka 2 g Brenzkatechin und zirka 2 g Hydrochinon dazugefügt und zur vollständigen Lösung schwach erwärmt. Wurde etwas von dieser Lösung auf einem Uhrglas verdunsten gelassen, so konnte deutlich die Abscheidung von roten nadelförmigen Krystallen beobachtet werden, welche dem des Chinonbrenzkatechins vollständig glichen. Ein analysierbares Produkt konnte jedoch, wegen des, trotz wiederholten Filtrierens nicht zu entfernenden Silberschlammes, nicht erhalten werden. Da auch die Mengenverhältnisse der Komponenten nicht genau eingehalten wurden, schieden sich beim Verdunstenlassen der Lösung, in einer mit Filtrierpapier bedeckten Krystallisierschale, neben den roten Krystallen auch grüne von gewöhnlichem Chinhydrin und rote kugelige Aggregate aus.

II. Einwirkung von Benzochinon auf β -(1,2)-Hydro-naphthochinon oder von Hydrochinon auf β -Naphthochinon.

Das β -Naphthochinon wurde aus Orange II der Farbwerke vormals Meister, Lucius & Brünning in Höchst a. M. dargestellt. Der Farbstoff wurde anfänglich nach der Vorschrift von Russig² mit Zinnchlorür und Salzsäure zu Amido- β -Naphthol reduziert, jedoch erhielt ich später durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure³ ein Amidonaphthol, welches sich besser zur Weiterverarbeitung eignete. Das Amido- β -Naphthol wurde durch Natriumbichromat zu β -Naphthochinon oxydiert und dieses durch Umkrystallisieren aus warmem Benzol gereinigt.

Das β -Hydronaphthochinon wurde durch Eintragen von β -Naphthochinon in kleine Mengen starker schwefeliger Säure,

¹ Berl. Ber., 37, 4744.

² Journal f. prakt. Chemie, 62, 56.

³ Zinke, Annalen, 278, 188.

und Umkrystallisieren aus schwefeligsäurehaltigem Wasser in silberglänzenden Blättchen vom richtigem Schmelzpunkt von 60° C. erhalten. Die Ausbeute ist sehr schlecht, da das Produkt einerseits sehr veränderlich ist, andererseits sich leicht Dinaphthylderivate bilden.

1. Ein Molekül β -Naphthochinon + ein Molekül Hydrochinon.

Die beiden Substanzen wurden zunächst in äquimolekularen Mengen in Lösungen von Wasser, Alkohol, Äther etc. wiederholt aufeinander einwirken gelassen, jedoch konnte auch bei längerem Stehen und schließlichem Verdunsten des Lösungsmittels, ein krystallisierter chinhydrontypischer Körper nicht erhalten werden. Auch tritt beim Vereinigen der beiden Lösungen keine Farbenveränderung ein.

Es wurden z. B. 1 g β -Naphthochinon in wenig Benzol und 0.7 g Hydrochinon in wenig Äther unter schwachem Erwärmen gelöst, zusammengegossen und mit Petroläther versetzt. Nach einiger Zeit scheiden sich weiße, und auf weiteren Zusatz von Petroläther rote Krystalle ab. Erstere wurden als Hydrochinon, letztere als β -Naphthochinon erkannt. Durch völliges Verdunstenlassen der von den Krystallen abfiltrierten Lösung erhielt ich ein weiteres Gemenge von Krystallen der beiden Körper. Durch Lösen des β -Naphthochinons in Benzol konnte dieses vom Hydrochinon getrennt und auf diese Weise die Ausgangsmaterialien fast quantitativ wiedergewonnen werden. Es findet also gar keine Reaktion statt.

2. Ein Molekül β -Hydronaphthochinon + ein Molekül Benzochinon.

Es wurden zuerst wieder die beiden Körper in verschiedenen Lösungen aufeinander einwirken gelassen, wobei ich fand, daß sich Benzol am besten für diese Reaktion eignete, da es gestattet, das sich bildende Hydrochinon infolge seiner Schwerlöslichkeit in diesem Lösungsmittel abzuschcheiden. So wurden 1 g β -Hydronaphthochinon und 0.68 g Benzochinon je

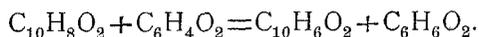
in möglichst wenig Benzol unter schwachem Erwärmen zur Lösung gebracht. Beim nun folgenden Mischen der farblosen Lösung des β -Hydronaphthochinons mit der gelben des Benzochinons wurde sogleich eine deutliche Rotfärbung, sowie die Abscheidung von weißen Krystallen wahrgenommen. Letztere wurden sofort auf einem Filter gesammelt, mit Benzol gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Sie wogen 0·65 g und wurden am Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften als Hydrochinon erkannt. Das Filtrat, sowie das zum Waschen benutzte Benzol wurden in einer tarierten Krystallisierschale verdunsten gelassen. Der rote Rückstand, der nahezu 1 g wog, wurde aus Benzol umkrystallisiert und gab, der Elementaranalyse unterworfen, die für Naphthochinon berechneten Zahlen.

0·1325 g Substanz gaben 0·3670 g Kohlensäure und 0·0459 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6O_2$
C	75·54	75·95
H	3·84	3·79

Die Reaktion verläuft daher nach folgender Gleichung:



3. Ein Molekül β -Hydronaphthochinon + zwei Moleküle Benzochinon.

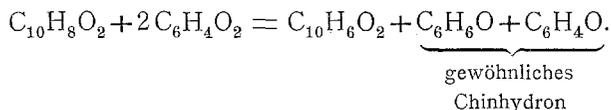
Es wurden je 0·5 g β -Hydronaphthochinon und 0·68 g Benzochinon warm in Benzol gelöst (zusammen in zirka 90 cm^3) und die Lösungen vermischt. Es trat sofort eine Farbenveränderung ein und beim Erkalten schieden sich grüne, metallisch glänzende Krystalle ab, die als gewöhnliches Chinhydron erkannt wurden. Aus Alkohol umkrystallisiert, im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet, zeigten sie einen Schmelzpunkt von 171° C. Der Elementaranalyse unterworfen ergab sich:

0·1992 g Substanz gaben 0·4792 g Kohlensäure und 0·0860 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_4$
C	65·61	66·02
H	4·79	4·63

Die Ausbeute betrug 0·6 g, also 88% von der theoretischen. Die Reaktion verläuft nun nach folgender Gleichung:



Daraus folgt, daß sich in der Lösung β -Naphthochinon befinden muß. Tatsächlich schied sich auch beim weiteren Einengen ein roter Körper — β -Naphthochinon — ab.

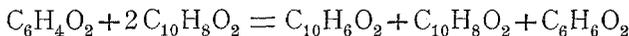
4. Ein Molekül Benzochinon + zwei Moleküle β -Hydro-naphthochinon.

Es wurden je 1 g β -Hydronaphthochinon und 0·34 g Benzochinon wieder in möglichst wenig Benzol (zusammen ungefähr 90 cm^3) unter schwachem Erwärmen gelöst. Beim Vermischen der Lösungen trat sofort eine tief dunkelrote Färbung auf, und beim allmählichen Erkalten schied sich ein blauschwarzer Körper und weiße Hydrochinonkrystalle ab. Der blaue Körper wurde durch Waschen mit kaltem Wasser, in dem seine Löslichkeit gering war, gereinigt. Bei Versuchen, ihn umzukrystallisieren, schied er sich stets als amorphes blauschwarzes Pulver ab. Er löste sich in Äther bei schwachem Erwärmen leicht mit roter Farbe, in Alkohol braun, in warmem Benzol tiefdunkelrot, und in Eisessig braunrot. In kaltem Benzol ist er schwer löslich, in Schwefelkohlenstoff und Petroläther unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei zirka 120° C. Das im Vakuum getrocknete Produkt wurde der Elementaranalyse unterworfen:

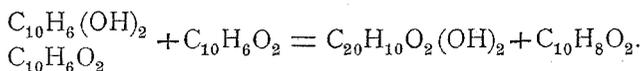
- I. 0·1819 g Substanz gaben 0·5039 g Kohlensäure und 0·0661 g Wasser.
 II. 0·1553 g Substanz gaben 0·4311 g Kohlensäure und 0·0480 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{20}H_{12}O_4$
C	75·55	75·70	75·95
H	4·03	3·43	3·79

Nach der Gleichung (siehe Urban¹)

sollte man erwarten, daß der gebildete Körper ein aus einem Molekül Naphthochinon und einem Molekül Hydronaphthochinon bestehendes, Naphthochinhydron sei. Obwohl dieses auch 75·44% C und 4·45% H enthält, so sprechen doch die relativ große Beständigkeit, sowie die übrigen von dem Naphthochinhydron abweichenden Eigenschaften, insbesondere die Unmöglichkeit, es in schön krystallisierter Form zu erhalten, nicht für ein solches. Hingegen geht aus dem ganzen Verhalten hervor, daß wir es hier mit dem von Stenhouse und Grov² beschriebenen Dinaphthyl-dichinhydron $C_{20}H_{10}O_2(OH)_2$ zu tun haben. In der Tat geht auch das erhaltene Produkt durch Reduktion mit schwefeliger Säure in weißes Dinaphthyl-dihydrochinon $C_{20}H_{10}(OH)_4$ und durch Oxydation mit Salpetersäure in orangefarbenes Dinaphthylchinon $C_{20}H_{10}O_4$ über. Die Bildung dieses Dinaphthylproduktes auf diesem Wege ist aus obiger Gleichung nicht ohne weiteres zu ersehen. Anfangs war ich der Meinung, daß ungenügende Reinheit des angewandten β -Hydronaphthochinons, welches leicht Dinaphthyl-dihydrochinon beigemischt enthält, daran schuld sei. Auch konnte die Neigung des β -Naphthochinons, in das gleich zusammengesetzte Dinaphthyl-dichinhydron überzugehen (was schon bei längerem Stehen im trockenen Zustand beobachtet werden kann), als Erklärung angenommen werden. Jedoch wurde ich schließlich aus theoretischen Gründen anzunehmen bewogen, daß in zweiter Linie folgende Reaktion vor sich geht:



¹ Monatshefte für Chemie, Mai 1907, p. 317.

² Annalen, 194, 205.

Nach der eingangs aufgestellten Gleichung stehen aber Hydronaphthochinon und Naphthochinon im Verhältnis 1 : 1. Es müssen daher auf je 1 Molekül Dinaphthyl-dichinhydrone 2 Moleküle Hydronaphthochinon kommen. Dies fand ich auch tatsächlich bestätigt. Um nicht durch das Hydrochinon gestört zu werden, ließ ich äquimolekulare Mengen von Naphthochinon und Hydronaphthochinon in wenig warmem Benzol direkt aufeinander einwirken.

III. Einwirkung von Benzochinon auf 2,3-Hydronaphthochinon.

Das bei den folgenden Versuchen angewandte 2,3-Hydronaphthochinon war von Carl Oehler in Offenbach seinerzeit bezogen worden. Es war sehr unrein und mußte wiederholt aus schwefeligsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert werden, bis es den richtigen Schmelzpunkt von 159° C. zeigte.

Schon beim trockenen Zusammenbringen von 2,3-Hydronaphthochinon und Benzochinon bemerkte ich eine Rotfärbung ersteren Produktes. In Äther gelöst gaben sie eine dunkelrote Lösung und beim Stehenlassen oder Verdunsten schieden sich schwarzrote Nadeln ab.

Um ein schön krystallisiertes Produkt zu erhalten, verfuhr ich folgendermaßen: 0·5 g 2,3-Hydronaphthochinon und 0·35 g Benzochinon wurden in 60 cm^3 Benzol unter schwachem Erwärmen gelöst. Auf Zusatz von 30 cm^3 Petroläther schieden sich nach einiger Zeit schwarzrote nadelförmige einheitliche Krystallbüschel ab.

Die gebildeten Krystalle waren in Alkohol, Äther leicht, in Benzol schwer löslich und in Petroläther nahezu unlöslich. Durch Ammoniak wurden sie grün gefärbt. Bei wiederholtem längeren Kochen mit Petroläther konnte eine merkliche Zersetzung nicht beobachtet werden.

Der Elementaranalyse unterworfen, gaben die mit Petroläther gewaschenen und im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Krystalle:

- I. 0·1520 g Substanz gaben 0·4014 g Kohlensäure und 0·0615 g Wasser.
 II. 0·1712 g Substanz gaben 0·4485 g Kohlensäure und 0·0704 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C	72·02	71·44	71·61
H	4·49	4·56	4·52

Somit ist der Körper ein aus 1 Molekül 2,3-Hydronaphthochinon und 1 Molekül Benzochinon bestehendes gemischtes Chinhydron. Bei Anwendung eines Überschusses der einen oder anderen Komponente wurde stets wieder die Bildung des gemischten Chinhydrons beobachtet. Nebenher konnte dann aber 2,3-Hydronaphthochinon, beziehungsweise Chinon, erhalten werden. Bei längerem Stehenlassen der Lösung trat die Bildung schwarzer Warzen, wahrscheinlich eines Dinaphthylproduktes, ein.

Nachdem das 2,3-Hydronaphthochinon von Oehler verbraucht war, verwendete ich ein solches von den Höchster Farbwerken. Trotzdem das Produkt schon ziemlich rein war, krystallisierte ich es vor der Verwendung noch zweimal um.

Das gemischte Chinhydron stellte ich aus konzentrierter Lösung her, und zwar wie folgt: 1 g 2,3-Hydronaphthochinon und 0·68 g Benzochinon wurden in 80 cm^3 Benzol unter schwachem Erwärmen gelöst und 60 cm^3 Petroläther zugefügt. Es fielen sofort hellrote Krystallblättchen und nebenbei auch weiße Krystalle des Hydronaphthochinons aus und erst später konnte die Bildung der charakteristischen, schwarzroten Krystallbüschel des gemischten Chinhydrons beobachtet werden. Die alleinige Herstellung von letzteren gelang mir nur mehr bei Einhaltung der zuerst angegebenen Vorschrift, also aus verdünnterer Lösung.

Die hellroten Blättchen rochen stark nach Chinon und bei längerem Aufbewahren in einem offenen Fläschchen wurden sie allmählich weiß. Der Rückstand schien 2,3-Hydronaphthochinon zu sein. Eine derartige Beobachtung konnte ich auch beim gemischten Chinhydron machen, nur daß die Weiß-

färbung erst viel später eintrat. Der Elementaranalyse unterworfen, gaben die hellroten Blättchen $69 \cdot 71\%$ und $68 \cdot 65\%$ C.¹

Berechnet man den Kohlenstoffgehalt nachfolgender Verbindungen,

1 Mol. 2,3-Hydronaphthochinon	+ 3 Mol. Benzochinon	= $69 \cdot 42\%$ C,
1 »	+ 4 »	= $68 \cdot 91\%$ C,
1 »	+ 5 »	= $68 \cdot 57\%$ C,
1 »	+ 6 »	= $68 \cdot 31\%$ C,

so ersieht man, daß das erste Resultat auf Verbindung 1 : 3, und das zweite Resultat auf die übrigen Verbindungen stimmt.

Schwefel konnte in dem Körper nicht nachgewiesen werden.

Herr Prof. Dr. F. Becke hatte die Güte, einige in dieser Arbeit erwähnte Körper in seinem Institut durch Herrn stud. phil. Dietinger krystallographisch und mikroskopisch-optisch untersuchen zu lassen, wofür ich ihm meinen besten Dank ausspreche. Er teilte mir folgenden Befund mit:

2,3-Dioxynaphthalin.

Krystalsystem monoklin. Blättchen nach (001), von rhombischem Umriß mit etwas konkav gekrümmten Begrenzungslinien. Der von der Symmetrieebene halbierte, nach vorn gewendete spitze Kantenwinkel liegt zwischen 60 und 70° . Keine Spaltbarkeit. Farblos. Ebene der optischen Achsen parallel (010). Eine optische Achse bildet mit der Flächennormalen einen scheinbaren Winkel von $26\frac{1}{2}^\circ$; nach der anderen Richtung liegt die erste positive Mittellinie γ . Der Winkel der optischen Achsen ist nach der schwachen Hyperbelkrümmung nahe 90° . Zwillinge nach (001) sind konoskopisch erkennbar.

Chinhydrone.

Krystalsystem rhombisch. Nadeln oder schmale Blättchen. Die vorwaltende Fläche wird als (100), die Längsrichtung als e -Achse genommen. Dann liegt die Ebene der optischen Achsen

¹ Offenbar infolge der leichten Veränderlichkeit dieses Produktes konnten keine verlässlichen Zahlen erhalten werden.

parallel (001), die erste Mittellinie γ senkrecht auf (100); Pleochroismus und Absorption sehr stark: β lichtgelb, α und γ dunkelrot bis schwarz in dicken Schichten.

Der krystallinische Körper geht bald in eine einfach brechende Substanz über.

Chinonbrenzkatechin.

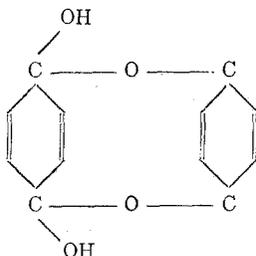
Unregelmäßige Splitter und stengelige Aggregate, selten ist ein rechteckiger Umriß zu beobachten, dann meist (nicht immer) gerade Auslöschung. In diesen Fällen liegt γ' in der Längsrichtung. Pleochroismus deutlich. Schwingungen parallel der Längsrichtung gelb bis orange, senkrecht dazu rot bis schwarz. In konvergentem Lichte kein Interferenzbild wahrnehmbar.

Chinonresorcin.

Krystallsystem rhombisch; lang säulenförmige bisweilen nadelförmige Krystalle mit den Formen (100) vorwaltend (010) und (011). $011.0\bar{1}\bar{1} = 550 \text{ cm}$. Pleochroismus und Absorption sehr stark. Schwingungen parallel der Vertikalachsen erscheinen hellrot, Schwingungen senkrecht dazu sind tief dunkelrot bis schwarz. Infolge der starken Absorption war die Orientierung der rascheren und langsameren Wellen unmöglich.

B. Theoretisches und Schlußfolgerungen.

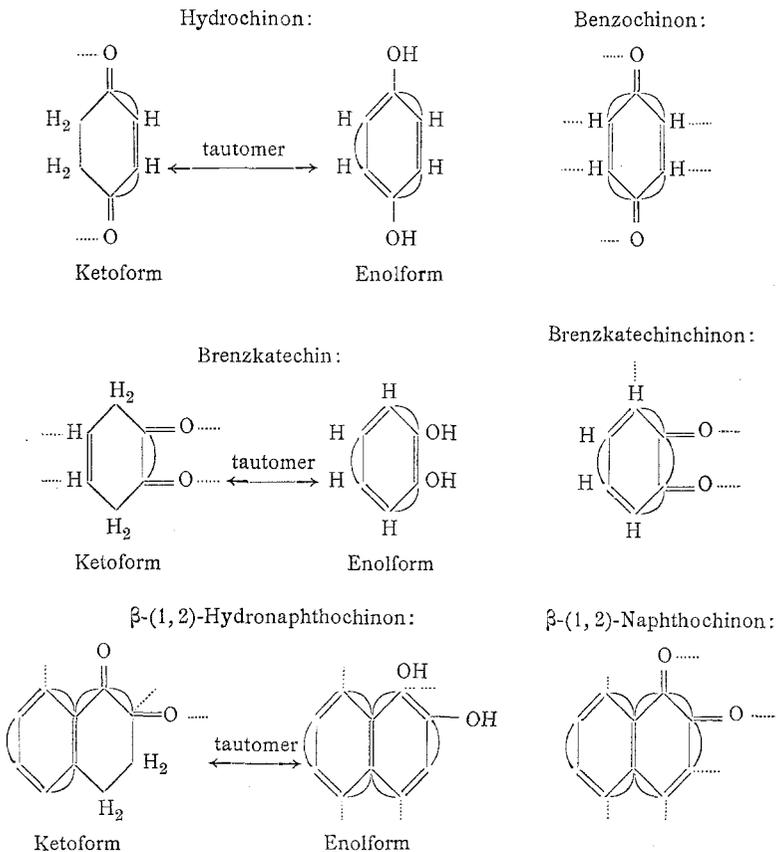
Die erste für die Chinhydrone aufgestellte Strukturformel, welche dem Verhalten dieser Körper Rechnung tragen sollte, war die Hemiacetalformel von Jackson und Oenslager:¹

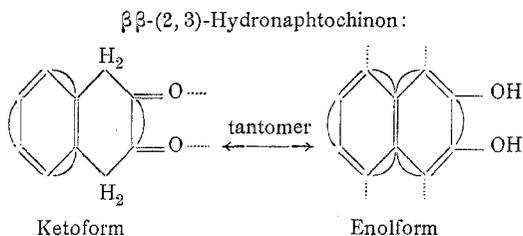


Aber diese Formel vermochte nicht alle Eigenschaften dieser Körper, insbesondere ihre starke Färbung genügend zu erklären.

¹ Berl. Ber., 28, 1614 (1895), II.

Unter Zugrundlegung der Thiele'schen Theorie von den Partialvalenzen lassen sich nicht nur alle für die Hemiacetalformel angeführten Tatsachen, sondern auch besonders die intensive Farbe in befriedigender Weise erklären. Diese Theorie hat den Vorzug nicht speziell auf die Chinonaddition zugeschnitten zu sein, sondern ganz allgemeine Gültigkeit für die ungesättigten und aromatischen Verbindungen zu besitzen. Die hervorstechendste Eigenschaft dieser Körper ist ihre Additionsfähigkeit, als deren Ursache Thiele die bei Doppelbindungen auftretenden Partialvalenzen bezeichnet. Partialvalenzen benachbarter Doppelbindungen können sich aufheben und so inaktiv werden. Nach Thiele'scher Schreibweise haben die in dieser Arbeit vorkommenden Körper folgende Formeln:



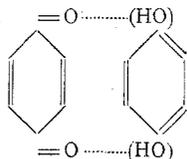


Theodor Posner¹ macht in seinem »Versuch zur einheitlichen Erklärung der Additionsvorgänge beim Chinon« unter sonst vollständiger Aufrechterhaltung der Theorie der Partialvalenzen, die Annahme, daß ein unverbraucher Valenzrest, d. h. eine Partialvalenz sich immer nur mit einer anderen ebensolchen, nicht aber nach zwei Seiten hin ausgleicht. Dadurch erscheint das Chinon in zwei Systeme konjugierter Doppelbindungen zerlegt.

Obwohl sich diese Annahme nicht durchwegs, wie z. B. bei dem aus α -Naphthochinon und α -Hydronaphthochinon bestehenden Naphthochinhydrone anwenden läßt, so ist sie doch bei allen Chinhydrone verwendbar, wo die eine Komponente Benzochinon ist.

Urban² nimmt als Bindung in den Chinhydrone die an den Ketonsauerstoffatomen vorhandenen Partialvalenzen an.

Einer ähnlichen Anschauung sind auch neuerdings Richard Willstätter und Jean Piccard.³ Diese nehmen aber auch die Partialaffinitäten, welche Phenole an den Hydroxylgruppen bei vielen Additionsreaktionen bekunden, als Bindungen an, um dadurch die Salzbildung durch die Formel besser zum Ausdruck zu bringen. Die Formel stellt dann ein einseitiges chinoides Gebilde vor, wodurch die leichte Dissozierbarkeit ausgedrückt sein soll:



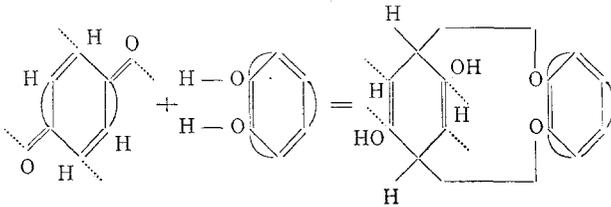
¹ Annalen, 336, 85 bis 167.

² Monatshefte für Chemie, Mai 1907, p. 314.

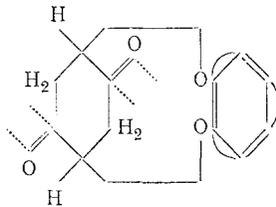
³ Berl. Ber., 41, 1464 (1908, I).

Reaktion zwischen Benzochinon und Brenzkatechin.

Wie aus dem experimentellen Teil dieser Arbeit ersichtlich ist, besteht das Chinonbrenzkatechin aus zwei Teilen Brenzkatechin und einem Teil Chinon. Nach Posner würde die Addition von einem Molekül Brenzkatechin zu einem Molekül Chinon nach folgender Gleichung erfolgen:

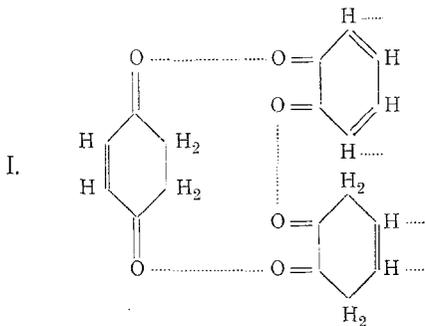


Die zu dieser Enolform tantomere Ketoform ist:

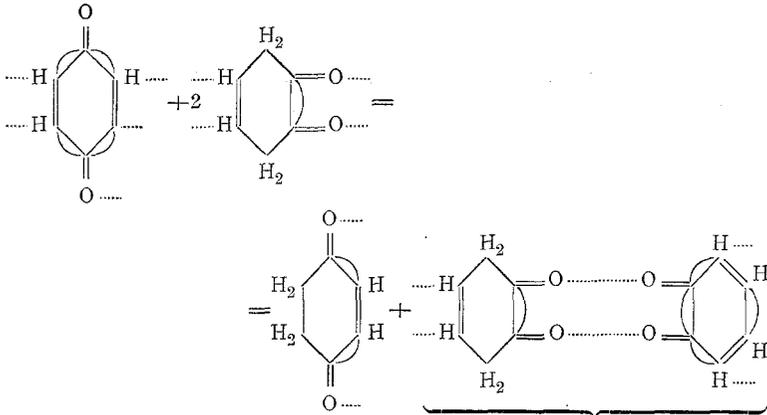


Nimmt man nun eine weitere Addition eines Moleküls Brenzkatechin an, so würde man keine chinoide Formel mehr erhalten.

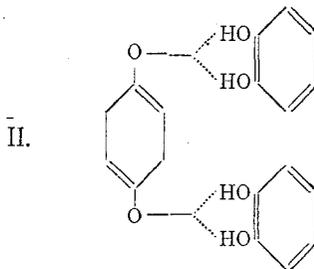
Nimmt man hingegen die an den Ketonsauerstoffatomen auftretenden Partialvalenzen als Bindungen an, so könnte man folgende Formel aufstellen:



Hier könnte man eine primäre Bildung eines *o*-Chinhydrons¹ und Hydrochinons annehmen:



Es ist nun sehr natürlich anzunehmen, daß sich die beiden gebildeten Körper, welche zusammen sechs freie Partialvalenzen besitzen, zu dem nach Formel I nur vier freie Partialvalenzen aufweisenden Chinonbrenzkatechin vereinigen. Als Ursache des Ausnahmsadditionsverhältnisses von 2 : 1 wäre einerseits die primäre Bildung eines *o*-Chinhydrons, andererseits die benachbarte Stellung der beiden Sauerstoffatome im Brenzkatechin anzunehmen. Um letzteres durch die Formel zum Ausdruck zu bringen, könnte man für das Chinonbrenzkatechin noch folgende Formel aufstellen:

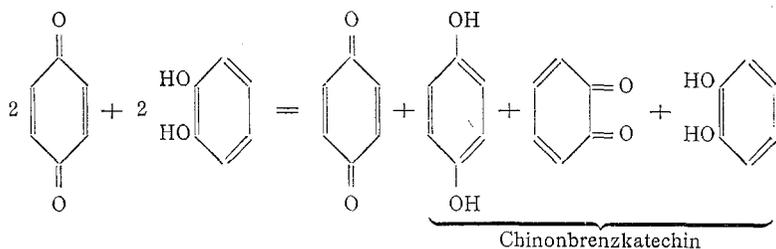


und einen Übergang von Formel I in II annehmen. Um die chinoide Natur zu kennzeichnen, müßte man in Formel II nach

¹ Jackson und Carleton haben bereits das Octochlor-*o*-chinhydron hergestellt. Amer. Chem. Journ., 39, 493 bis 505, 1908.

Urban, im Gegensatz zu Willstätter und Piccard, ein Übergehen der Enolform des Brenzkatechins durch Schwingungen in die Ketoform annehmen.

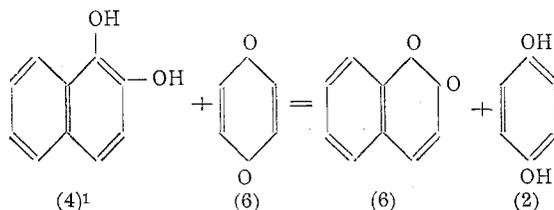
Bei Verwendung von gleichen Teilen *p*-Chinon und Brenzkatechin, also eigentlich eines Chinonüberschusses, könnte man nach der Gleichung



erwarten, daß sich *p*-Chinhydrone neben *o*-Chinhydrone bildet. Tatsächlich entsteht aber wieder Chinonbrenzkatechin und *p*-Chinon bleibt übrig. Daraus folgt nun, daß, falls eine primäre Bildung von Hydrochinon eintritt, was nach der Anzahl der Partialvalenzen anzunehmen ist, das Chinonbrenzkatechin beständiger ist als das *p*-Chinhydrone und auch als das *o*-Chinhydrone, falls es ein solches gibt.

Reaktionen zwischen Benzochinon und β (1,2)-Hydronaphthochinon.

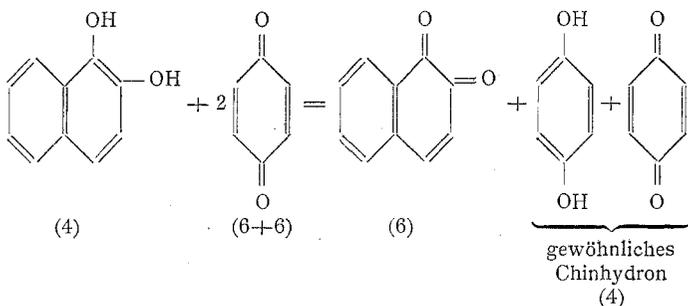
Wie aus dem experimentellen Teil ersichtlich ist, tritt bei Reaktion 1 unter den beschriebenen Umständen weder eine Chinhydronebildung ein, noch wirken sonst die beiden Körper irgendwie aufeinander ein. Bei Reaktion 2 hingegen findet eine Umsetzung, und zwar nach folgender Gleichung statt.



¹ Freie Partialvalenzen.

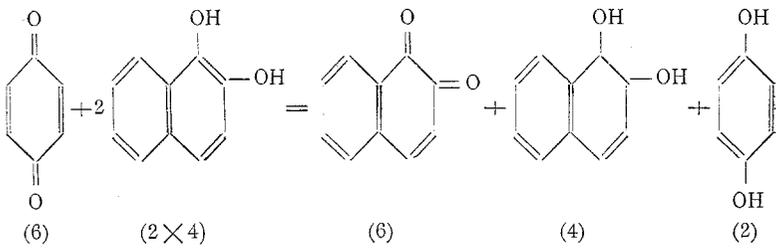
Aus der Tatsache nun, daß sich bei 1 sowohl als auch bei 2 schließlich β -Naphthochinon und Hydrochinon vorfindet, geht hervor, daß im Falle 2 das β -Hydronaphthochinon durch das Benzochinon oxydiert wird, dieses sich selbst aber zu Hydrochinon reduziert. Dies findet ein Analogon in der Beobachtung, welche Urban beim α -Hydronaphthochinon und Benzochinon machte. Diese Hydronaphthochinone sind folglich unbeständiger als das Hydrochinon. Es sind also die beiden Hydronaphthochinone leichter in ihre Chinone überführbar als dies beim Hydrochinon der Fall ist. Die Theorie der Partialvalenzen steht in völligem Einklang mit der gefundenen Tatsache, daß obige Gleichung stets von rechts nach links, nicht aber umgekehrt verläuft. Das Hydrochinon hat in der Enolform nur zwei freie Partialvalenzen und ist somit beständiger als das Benzochinon mit sechs und das Hydronaphthochinon mit vier freien Partialvalenzen. Ferner besitzen Naphthochinon und Benzochinon je sechs freie Partialvalenzen. Somit befinden sich auf der linken Seite der Gleichung mehr freie Partialvalenzen als auf der rechten.

Reaktion 3 ist eine Bestätigung von 1 und 2:

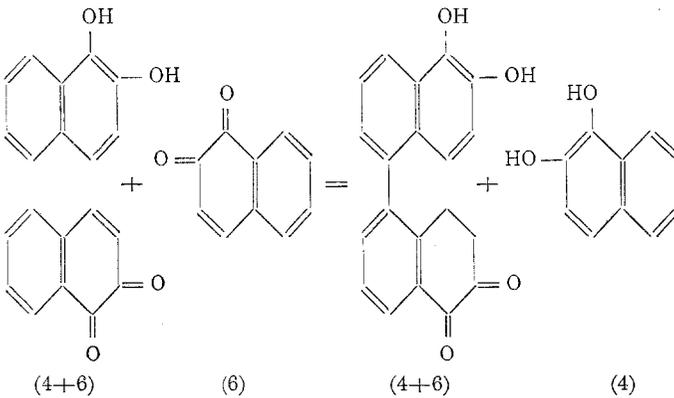


Das Benzochinon wirkt hier wieder als Oxydationsmittel, indem es das Hydronaphthochinon in β -Naphthochinon verwandelt und sich selbst dabei zu Chinhydrone reduziert. Auch hier befindet sich wieder auf der rechten Seite der Gleichung eine geringere Anzahl von Partialvalenzen als auf der linken. Das Chinhydrone ist sowohl nach Posner als auch nach der neueren Auffassung nur mit vier freien Partialvalenzen zu rechnen.

Wie aus Teil A ersichtlich ist, verläuft Reaktion 4 primär folgendermaßen:

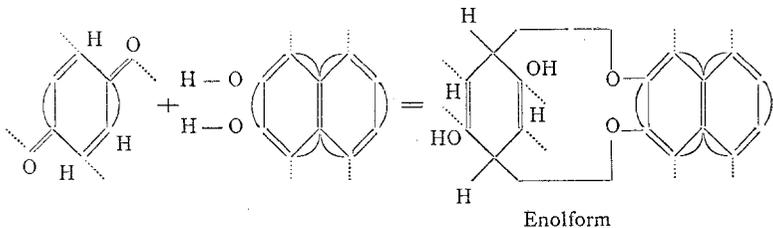


Auch hier befindet sich wieder die geringere Anzahl Partialvalenzen auf der rechten Seite der Gleichung. Die Bildung des Dinaphthylchinhydrone läßt sich, wie man durch nachfolgende Gleichung ausdrücken kann, durch die Neigung des β -Naphthochinons, in das beständigere β -Hydronephthochinon überzugehen, erklären.

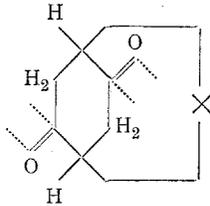


Reaktion zwischen Benzochinon und 2, 3-Hydronephthochinon.

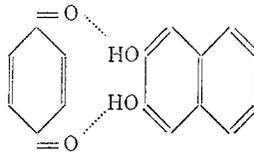
Benzochinon addiert 2,3-Hydronephthochinon unter Bildung eines gemischten Chinhydrone. Nach Posner wäre der Additionsmechanismus folgender:



die zugehörige Ketoform:



Nach der neuen Auffassung hätte das gemischte Chinhydron folgende Formel:



Daß bei Anwendung eines Benzochinonüberschusses keine Bildung von Naphthochinon und bei Anwendung eines Überschusses von Hydronaphthochinon keine Bildung eines Naphthochinhydrons beobachtet werden kann, obwohl dies nach der Anzahl der freien Partialvalenzen der einzelnen Verbindungen sehr gut möglich wäre, scheint mir ein neuerlicher Beweis für die schwere Bildungsweise oder Nichtexistenz eines 2,3-Naphthochinons ¹ zu sein.

Kurz zusammengefaßt, ergaben sich aus vorliegender Arbeit folgende Resultate:

I. Benzochinon addiert zwei Moleküle Brenzkatechin unter Bildung eines Chinhydrons, dem Chinonbrenzkatechin.

II. 1. β -Naphthochinon und Hydrochinon geben weder ein Chinhydron, noch wirken sie aufeinander ein.

2. Aus äquimolekularen Mengen von β -Hydronaphthochinon und Benzochinon entsteht β -Naphthochinon und Hydrochinon.

¹ Th. Zinke und K. Fries, 334, 343.

3. Läßt man zwei Moleküle Benzochinon auf ein Molekül β -Hydronaphthochinon einwirken, so entsteht gewöhnliches Chinhydrone und β -Naphthochinon.

4. Bei Einwirkung von einem Molekül Benzochinon auf zwei Moleküle β -Hydronaphthochinon erhält man kein Naphthochinhydrone, sondern Dinaphthyldichinhydrone, β -Hydronaphthochinon und Hydrochinon.

III. Benzochinon addiert 2, 3-Hydronaphthochinon unter Bildung eines gemischten Chinhydrone.

Zum Schlusse erlaube ich mir, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. W. Suida für seine Anregungen, sowie mir gütigst gewährte Unterstützungen bestens zu danken.
