

Untersuchungen über das Chinon;

von

F. W ö h l e r.

Der Königl. Societät vorgelegt am 24. Junius 1844.

Ueber das Verhalten der Chinasäure in hoher Temperatur sind nur durch Pelletier und Caventon einige Beobachtungen bekannt geworden ¹⁾. Diese Chemiker erhielten bei der trocknen Destillation der Chinasäure einen krystallisirten sauren Körper, dem der Name Brenzchinasäure gegeben, der aber nur sehr unvollständig von ihnen untersucht wurde. Indem ich seine Bildungsweise und eigentliche Natur zum Gegenstand eines näheren Studiums zu machen versuchte, wurde ich auf die Entdeckung einer Reihe von sehr merkwürdigen Verwandlungs-Verhältnissen geführt, die, wie es sich sogleich zeigte, zu dem von Woskresensky beschriebenen Chinon ²⁾ in so naher Beziehung standen, dass dieses sich zum eigentlichen Ausgangspunkt der Untersuchung gestaltete. Die Resultate derselben habe ich die Ehre in dem Folgenden der Königlichen Societät vorzulegen.

1. *Destillationsproducte der Chinasäure.* Erhitzt man krystallisirte Chinasäure in einer Retorte, so schmilzt sie und fängt bei ungefähr 280° an gelb und braun zu werden, unter beständigem Kochen, herrührend theils

1) Annales de Chimie et de Physique. T. 15. p. 341.

2) Annalen der Chemie u. Pharm. 27. p. 268. Der von W. für diesen Körper vorgeschlagene Name *Chinoyl* kann nicht beibehalten werden, da mit der Endigung *yl* jetzt allgemein ein organisches Radical bezeichnet wird, was das Chinon nicht ist. Ich gebe daher dem letzteren, von Berzelius vorgeschlagenen Namen den Vorzug.

von Wasser, theils von der Entwicklung eines blassblau brennenden Gases. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur erscheint im Halse der Retorte ein gelbliches Sublimat, bestehend aus einer Verwebung von ziemlich langen, durchsichtigen Prismen, die allmählig wieder schmelzen und in öligen Streifen als ein Liquidum überdestilliren, das in der Vorlage zu einer blassgelben, undurchsichtigen, körnigen, sehr leicht schmelzbaren Masse erstarrt. Der Rückstand in der Retorte wird zuletzt braunschwarz und bläht sich so stark auf, dass die Operation nicht ganz bis zu Ende getrieben werden kann.

Das so erhaltene Destillat ist ein Gemenge von mehreren Körpern; es enthält, ausser einer nicht näher untersuchten theerartigen Substanz, *Benzoë-säure*, *Carbolsäure*, *salicylige Säure*, *Benzol* und als Hauptbestandtheil einen neuen, krystallisirenden Körper, den ich unter dem Namen *farblofes Hydrochinon* weiter unten näher beschreiben werde.

Die Trennung dieser Stoffe wurde auf folgende Weise bewirkt: das Destillat wurde mit Hilfe von Wärme in wenigem Wasser gelöst, wobei sich ein unangenehm riechender, dunkelbrauner Theer abschied, der abfiltrirt wurde. Beim Erkalten setzte sich aus der Lösung eine krystallinische, undurchsichtige Substanz in Menge ab, die abfiltrirt, ausgepresst und durch wiederholtes Auflösen und Behandeln mit Thierkohle in farblosen, dünnen Blättchen und Nadeln krystallisirt erhalten werden konnte. Es war *Benzoë-säure*, wie noch zum Ueberfluss durch die Analyse bestätigt wurde.

Die von der Benzoë-säure abfiltrirte Flüssigkeit roch stark empyreumatisch und schmeckte süß. Sie wurde der Destillation unterworfen, so lange als noch ein Oel überging und das Destillat noch sauer reagierte und brennend süßlich schmeckte. Das übergangene Oel war gelb und schwerer als Wasser. Das ganze Destillat wurde mit Kalilauge versetzt, worin sich das Oel fast ganz löste, und die ganze Flüssigkeit abermals der Destillation unterworfen, bis das Wasser nicht mehr milchig überging. Das Destillat war nun neutral; das darin in kleiner Menge enthaltene Oel hatte alle Eigenschaften vom *Benzol*.

Die zurückgebliebene Kalilösung war braun. Sie wurde mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt, wobei sie milchig wurde, und so lange destillirt, als noch ein mit Oel beladenes milchiges Wasser überging. Dieses Wasser

reagirte stark sauer, schmeckte süsslich brennend und roch wie Carbonsäure und zugleich etwas bittermandelartig. Es enthielt in der That *Carbonsäure* vermischt mit etwas *salicyliger Säure*. Durch Erwärmen löste sich die in Oelform abgeschiedene Portion dieser Säuren wieder klar auf. Diese Auflösung wurde mit basisch essigsaurem Bleioxyd versetzt, wodurch ein sehr dicker, wie geronnener, blassgelblicher Niederschlag entstand, der beim Trocknen nach jenen Säuren zu riechen anfing. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit gab nun auf Zusatz von Ammoniak abermals einen starken, schweren, aber ganz weissen Niederschlag, der beim Trocknen stark nach Carbonsäure roch. Er war basisches carbonsaures Bleioxyd und gab bei der Analyse 71,3 Proc. Bleioxyd (statt 72,4, wie die Formel $Pb^2 + C^{12}H^5O$ voraussetzt). Der erste Bleiniederschlag dagegen musste offenbar salicylisaures Bleioxyd beigemischt enthalten, wie eine Elementar-Analyse, seine gelbe Farbe und auch der mehr bittermandelartige Geruch der daraus abgeschiedenen Säure zu beweisen schien. Mit Eisenchlorid gab sie eine schön schwarzblaue Reaction. Das weisse Bleisalz dagegen bildete mit Schwefelsäure eine purpurrothe, bald smaragdgrün werdende Flüssigkeit, und die mit verdünnter Schwefelsäure daraus abgeschiedene Carbonsäure hatte vollkommen den eigenen, castoreumartigen Geruch, sie färbte ein mit Salzsäure benetztes Tannenholz sehr schön blau, mit Chromsäure wurde sie schwarz, und sowohl beim raschen Verdunsten ihrer Aetherlösung als auch bei Behandlung mit Chlorcalcium konnte sie in farblosen Prismen krystallisirt erhalten werden.

Die braune Flüssigkeit, aus der ursprünglich diese öligen Säuren abdestillirt worden waren, gab bei weiterer Concentration noch mehr Benzoësäure in braunen Krystallwarzen. Die letzte Mutterlauge davon wurde beim Vermischen mit Wasser milchig und setzte eine braune, schmierige, empyreumatische Substanz ab, die abfiltrirt wurde. Nun gab die Lösung nach abermaligem Verdunsten eine beträchtliche Menge eines in langen Prismen krystallisirenden Körpers, der durch Umkrystallisiren gereinigt wurde. Diess war das *farblose Hydrochinon*. Bevor ich es näher beschreibe, ist es nothwendig, von der Zusammensetzung des Chinons zu reden.

2. *Chinon*. Für das Gelingen seiner Darstellung müssen die von *Woskresensky* vorgeschriebenen Gewichtsverhältnisse von Chinasäure,

Braunstein und Schwefelsäure genau beobachtet werden. Die Masse darf keine dünne Consistenz haben, sie steigt sonst unvermeidlich über. Mehr als 100 Gramm Chinasäure oder deren Kalksalz auf ein Mal zu nehmen, ist nicht rathsam, weil sich die Masse sonst zu stark erhitzt und trotz der besten Abkühlung viel Chinon von dem starken heissen Kohlensäurestrom fortgeführt wird. Die Bereitung gelang auch ganz gut mit einem aus einer Chininfabrik erhaltenen syrupförmigen chinasauren Kalk, aus dem auf keine Weise weder das Salz noch die Säure krystallisirt zu erhalten war. Man nimmt am besten einen sehr geräumigen Kolben in Verbindung mit einem weiten, 6–8 Fuss langen Glasrohr, an dessen unteres Ende ein Glaskolben angelegt wird. Dieser und das Rohr müssen möglichst gut abgekühlt erhalten werden. Sobald durch einige untergelegte Kohlen die Reaction einzutreten anfängt, nimmt man das Feuer sogleich wieder weg, weil nun die Masse sich hinreichend von selbst erhitzt. Das Chinon setzt sich grossentheils im Rohr in prächtigen gelben Krystallnadeln sublimirt ab. In die Vorlage geht eine gesättigte Lösung desselben über, stark sauer von Ameisensäure. Mit dieser Flüssigkeit spült man die Krystalle aus dem Rohr heraus, bringt sie auf ein Filtrum, lässt noch einige Mal kaltes Wasser hindurchlaufen, presst die Masse und lässt sie über Chlorcalcium unter einer Glocke trocknen.

In Betreff der allgemeinen Eigenschaften dieses merkwürdigen Körpers habe ich dem, was Woskresensky darüber angegeben hat, nichts Wesentliches hinzuzufügen. Es gibt wohl wenige Stoffe, die eine so grosse Krystallisations-Fähigkeit haben, wie das Chinon. Bei der Sublimation erhält man selbst mit kleinen Mengen zolllange Krystalle. Nach dem Schmelzen erstarrt es höchst krystallinisch. In siedendem Wasser ist es sehr löslich mit gelbrother Farbe und krystallisirt dann beim Erkalten in sehr langen, aber undurchsichtigen Prismen, die auch etwas dunkler und weniger schön gelb sind, als die durch Sublimation gebildeten. Diess hängt wahrscheinlich mit einer Veränderung zusammen, welche es allmählig in Auflösung erleidet, wobei diese immer dunkler wird und zuletzt eine schwarzbraune, huminartige Substanz absetzt. Seine Auflösung färbt die Haut unabwaschbar braun. Es ist so flüchtig, dass es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur von einer Seite des Gefässes zur andern sublimirt. Es hat einen sehr starken, Nase und

Augen reizenden Geruch, der noch lange eine ähnliche Wirkung wie Jod oder Chlor hinterlässt.

Aus den Resultaten dreier sehr gut übereinstimmender Analysen berechnet Voskresensky die relative Atom-Zusammensetzung des Chinons zu C^3H^0 , und nach späteren Untersuchungen¹⁾ scheint er als den Ausdruck des absoluten Atomgewichts die Formel $C^{12}H^4O^4$ anzunehmen. Allein der gefundene Kohlenstoffgehalt war in allen Analysen grösser, als der nach jener Formel berechnete. Dieser Umstand, so wie die mit dieser Formel weniger gut in Einklang zu bringende Zusammensetzung der folgenden Verbindungen, machte es mir wahrscheinlich, dass für das Chinon eine andere Formel berechnet werden müsse. Zunächst machte ich selbst noch eine Analyse davon, und zwar, um die durch seine Flüchtigkeit möglicherweise entstehenden Fehler zu vermeiden, auf die Art, dass Chinon, in einem schiff förmigen Platingefäss geschmolzen, mit Hülfe von noch heiss eingefülltem Kupferoxyd in einem Strom von wasser- und kohlenstoff freiem Sauerstoffgas verbrannt wurde. Diese Methode habe ich auch bei den folgenden Körpern angewendet, und für flüchtige Körper der Art ist sie gewiss die bequemste und sicherste.

0,5155 Grm. Chinon gaben 1,272 Kohlenensäure und 0,172 Wasser.

Die hieraus berechneten Zahlen stimmen mit den aus Voskresensky's Analysen berechneten Mittelzahlen (nach $C = 75,12$ umgerechnet) sehr nahe überein, geben indessen noch 0,28 Procent Kohlenstoff mehr. Diess entspricht am besten der Formel $C^{25}H^8O^8$, die, wie ich glaube, als der richtigere Ausdruck für die Zusammensetzung des Chinons angenommen werden muss. Zur Uebersicht will ich die gefundenen und die berechneten Zahlen neben einander stellen:

	Voskres.	Vr.	$C^{25}H^8O^8$.
Kohlenstoff	67,09	67,37	67,61
Wasserstoff	3,70	3,70	3,59
Sauerstoff	29,21	28,93	28,80

3. *Farbloses Hydrochinon.* Dieser Körper ist, wie bereits erwähnt, das Hauptproduct von der trocknen Destillation der Chinasäure. Mit der

¹⁾ Journal für pract. Chemie, 18. p. 419.

grössten Leichtigkeit kann es aber auch unmittelbar aus Chinon hervorgebracht werden, wenn man diesem Wasserstoff zuführt.

Es entsteht, wenn man eine gesättigte Chinonlösung mit Jodwasserstoffsäure vermischt, wobei sich die Flüssigkeit durch Abscheidung von Jod sogleich braun färbt. Beim Verdunsten bleibt es in farblosen Krystallen zurück.

Es entsteht ferner, wenn man in eine Chinonlösung Tellurwasserstoffgas leitet, wobei sogleich reines Tellur als graue schwammige Masse gefällt wird. Aus der abfiltrirten farblosen Flüssigkeit krystallisirt beim Verdunsten das Hydrochinon.

Am besten bereitet man es, indem man in eine warm gesättigte Chinonlösung, worin noch ungelöstes Chinon suspendirt sein kann, schwefligsaures Gas leitet, bis die Lösung entfärbt oder alles Chinon aufgelöst ist. Nach dem Verdunsten in gelinder Wärme krystallisirt das Hydrochinon, ohne dass die schwefelsäurehaltige Mutterlauge zersetzend darauf einwirkt. Uebrigens kann man auch die Schwefelsäure durch feingeriebenen kohlen sauren Baryt wegnehmen. Man bringt die Krystalle auf ein Filtrum, lässt sie auf Löschpapier trocknen und reinigt sie durch Umkrystallisiren. — Trocknes schwefligsaures Gas ist ohne Wirkung auf Chinon.

Das Hydrochinon krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, sehr regelmässigen sechseitigen Prismen mit schief angesetzter Endfläche; es ist ohne Geruch, es schmeckt süsslich, reagirt nicht sauer, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, und bedeutend mehr in der Wärme. Seine Lösung färbt sich allmählig an der Luft braun, daher es auch nicht leicht gelingt, ganz farblose Krystalle zu erhalten. Es ist leicht schmelzbar und erstarrt sehr krystallinisch. In einem Rohr erhitzt, zieht es sich an den Wänden hinauf, aber zwischen zwei Schalen geschmolzen, sublimirt es sich in glänzenden Krystallblättern ganz wie Benzoësäure. Plötzlich über seinen Verflüchtigungspunkt erhitzt, zersetzt es sich partiell in Chinon und in grünes Hydrochinon.

Mit Ammoniak färbt sich die Lösung des Hydrochinons an der Oberfläche sogleich braunroth, was sich dann rasch durch die ganze Flüssigkeit fortsetzt. Beim Verdunsten bleibt eine braune, huminähnliche Masse, die ich nicht näher untersucht habe. Essigsäures Bleioxyd wird von der Hydrochinonlösung nicht gefällt. Mischt man aber allmählig verdünntes Ammoniak

hinzu, so entsteht ein sehr voluminöser, blassgelber Niederschlag, der nach kurzer Zeit unter der Flüssigkeit sehr zusammensinkt und sich in ein gelbgrünes schweres Pulver verwandelt. Es besteht nicht aus Krystallen, sondern aus mikroskopischen durchscheinenden Kügelchen. Es war nicht ohne Veränderung zu erhalten; beim Trocknen wurde es tief braun und roch nach Chinon. Bei der Auflösung in verdünnter Salpetersäure hinterliess es eine huminähnliche Substanz. Mit salpetersaurem Silberoxyd übergossen, bedeckte es sich mit Krystallblättchen von reducirtem Silber, ein Umstand, der zu beweisen scheint, dass es noch einen Antheil unverändertes Hydrochinon enthält.

Eine Lösung von essigsauerm Kupferoxyd färbt sich mit Hydrochinon-Lösung sogleich tief safrangelb. Beim Erhitzen scheidet sich daraus rothes Kupferoxydul ab, unter Verflüchtigung von Chinon.

Die Analysen dieses Körpers gaben folgende Zahlen und Zusammensetzung:

I. 1) 0,4625 Grm., bloss mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 1,105 C̄ und 0,2285 H̄.

II. 0,397, im Platinschiff geschmolzen und zuletzt mit Anwendung von Sauerstoffgas verbrannt, gaben 0,960 C̄ und 0,197 H̄.

Berechnet nach

	I. *)	II.	C ²⁵ H ¹² O ⁸
Kohlenstoff .	65,80	66,02	66,41
Wasserstoff .	5,55	5,51	5,30
Sauerstoff .	28,65	28,47	29,29.

Dieser Körper ist also Chinon plus 4 Aequiv. Wasserstoff.

4. *Grünes Hydrochinon.* Diese schöne Substanz entsteht, wenn man der vorhergehenden Wasserstoff entzieht oder dem Chinon Wasserstoff im Ausscheidungszustand zuführt, aber nicht so viel, dass sich das farblose Hydrochinon bilden kann. In allen Fällen, wo das grüne entsteht, scheidet es sich krystallisirt ab, indem sich die Flüssigkeit momentan schwärzlichroth färbt und auf ein Mal mit den prachtvollsten grünen, metallglänzenden Pris-

1) Die mit * bezeichneten Analysen sind von Hrn. Schnedermann gemacht.

men erfüllt, die selbst bei kleinen Mengen nicht selten zolllang werden. Sind die auf einander wirkenden Flüssigkeiten zu verdünnt, so scheidet es sich nicht ab, es zersetzt sich dann und man bemerkt den Geruch des Chinons. Man filtrirt die Krystalle ab, wäscht sie aus und lässt sie an der Luft oder über Schwefelsäure trocknen. Ich habe folgende Arten seiner Bildung beobachtet.

Aus dem farblosen Hydrochinon entsteht es am leichtesten und sichersten, wenn man seine Lösung mit Eisenchlorid vermischt. Es entsteht ferner wenn man in diese Lösung Chlorgas leitet oder sie mit Salpetersäure, salpetersaurem Silberoxyd oder chromsaurem Kali vermischt. Aus dem Silbersalz wird dabei Silber metallisch gefällt, aus dem chromsauren Salz grünes Chromoxyd abgeschieden. Es entsteht sogar, wenn man mit jener Lösung Platinschwamm oder Thierkohle benetzt und der Luft aussetzt.

Aus dem Chinon erhält man es, wenn man seine gesättigte Lösung mit schwefliger Säure vermischt, die man zur Bildung von grösseren Krystallen auf ein Mal, jedoch nur in solcher Menge zusetzen muss, dass noch etwas Chinon unverändert bleibt, weil sonst die Wirkung weiter geht bis zur Bildung des farblosen Hydrochinons. Die Ameisensäurehaltige Chinonlösung, die man bei der Bereitung des Chinons erhält, verwendet man sehr zweckmässig zu dieser Darstellung des grünen Hydrochinons; das farblose ist damit weniger leicht zu bekommen.

Es bildet sich ferner, wenn man die Chinonlösung allmählig mit Zinnchlorür vermischt, oder wenn man Krystalle von schwefelsaurem Eisenoxydul hineinlegt, oder wenn man, nachdem man sie mit Schwefelsäure schwach sauer und leitend gemacht hat, Zink hineinstellt oder den galvanischen Strom hindurchleitet.

Die merkwürdigste Bildungsweise des grünen Hydrochinons ist die durch wechselseitige Einwirkung des farblosen und des Chinons. Vermischt man die Lösungen beider, so vereinigen sie sich augenblicklich zu den grünen Krystallen, ohne Bildung eines andern Products. Aehnlich wirkt Alloxantin, welches dabei in Alloxan umgewandelt wird.

Das grüne Hydrochinon ist einer der schönsten Stoffe, welche die organische Chemie aufzuweisen hat. Es ist dem Murexid sehr ähnlich, über-

trifft es aber wohl noch an Glanz und Schönheit der Farbe. Am ähnlichsten ist es hierin dem metallischen Goldgrün der Goldkäfer oder der Colibrifedern. Die Krystalle sind stets sehr dünn, aber oft sehr lang. Bei starker Vergrößerung zeigen sich die feineren mit einer rothbraunen Farbe durchsichtig. Es hat einen stechenden Geschmack und einen schwachen Geruch nach Chinon. Es ist leicht schmelzbar zu einem braunen Liquidum und sublimirt sich dabei partiell in grünen Blättchen, zum Theil aber zersetzt es sich und entwickelt Chinon, welches sich in gelben Krystallen sublimirt. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, in heissem in bedeutender Menge und mit braunrother Farbe; beim Erkalten krystallisirt es wieder heraus. Kocht man aber diese Lösung, so wird es ganz zersetzt, es destillirt Chinon über und es bleibt eine dunkelrothbraune Flüssigkeit zurück, die als Hauptbestandtheil farbloses Hydrochinon enthält. Zugleich enthält sie aber noch, ohne Zweifel als secundäres Zersetzungsproduct, eine braune, theerartige Substanz, die sich theils beim Erkalten, theils beim Vermischen mit Wasser abscheidet und die mit derjenigen identisch zu sein scheint, die man in dem rohen Destillationsproduct von der Chinasäure findet. — In Alkohol und Aether ist das grüne Hydrochinon mit gelber Farbe leicht löslich; beim Verdunsten bleibt es mit seinem grünen Metallglanz unverändert und krystallinisch zurück, was besonders auf weissem Porzellan eine sehr auffallende und schöne Erscheinung darbietet.

In Ammoniak löst es sich mit tief grüner Farbe, die aber an der Luft sogleich in eine dunkelrothbraune überzugehen anfängt. Beim Verdunsten bleibt dann eine braune, ganz amorphe Masse.

Seine Alkohollösung wird nicht durch essigsaures Blei gefällt. Auf Zusatz von Ammoniak entsteht ein lebhaft grüngelber Niederschlag, der aber rasch schmutziggrau wird. Von Silbersalz wird die Lösung nicht gefällt, aber bei Zusatz von Ammoniak wird sogleich das Silber reducirt.

Von schwelliger Säure wird das grüne Hydrochinon leicht aufgelöst und in farbloses verwandelt. Dieselbe Verwandlung erleidet es unter allen den Umständen, unter denen aus dem Chinon das farblose Hydrochinon gebildet werden kann. Hiervon machen nur Jod- und Tellur-Wasserstoff eine Ausnahme, die das Chinon unmittelbar in farbloses Hydrochinon überführen.

Die Analysen dieses Körpers gaben folgende Zahlen:

I.*) 0,276 Grm. im leeren Raum getrocknet, bloss mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,6645 C̄ und 0,115 H.

II. 0,340, über Chlorcalcium getrocknet und in Sauerstoffgas verbrannt, gaben 0,826 C̄ und 0,1425 H.

	Berechnet nach		
	I.	II.	$C^{25}H^{10}O^8$
Kohlenstoff . . .	66,20	66,32	67,00
Wasserstoff . . .	4,62	4,64	4,45
Sauerstoff . . .	29,18	29,04	28,55.

Wiewohl der gefundene Kohlenstoffgehalt nicht ganz gut stimmt, so geht doch aus dem ganzen Verhalten und der Bildungsweise dieses Körpers wohl mit Sicherheit hervor, dass seine Zusammensetzung durch die obige Formel ausgedrückt werden muss. 11 Aequiv. Wasserstoff würden 4,87 Procent ausmachen. Er ist also Chinon plus 2 Aequiv. Wasserstoff. Man könnte ihn auch, wie man leicht findet, als eine Verbindung von Chinon mit farblosem Hydrochinon betrachten, $= C^{50}H^{20}O^{16}$.

5. *Chlorhydrochinon.* Chinon, mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen, wird sogleich grünlichschwarz und löst sich dann auf zu einer anfangs röthlichbraunen, nachher farblos werdenden Flüssigkeit. Es entwickelt sich hierbei kein Gas, man bemerkt keinen besonderen Geruch. Beim Verdunsten in gelinder Wärme bleibt eine farblose, strahlig krystallinische Masse zurück. Diese ist das Chlorhydrochinon. Es ist schwer, dasselbe vollkommen farblos zu erhalten, gewöhnlich bekommt es einen Stich ins Braune, denn schon während des Abdampfens pflegt sich die Flüssigkeit bräunlich zu färben.

Das Chlorhydrochinon bildet strahlig vereinigte Prismen, es riecht schwach, eigenthümlich und schmeckt süsslich und zugleich brennend. Es ist sehr leicht schmelzbar und erstarrt sehr krystallinisch. Etwas weiter erhitzt, verflüchtigt es sich und sublimirt sich in farblosen, glänzenden Blättern, jedoch stets unter partieller Zersetzung und Verkohlung, selbst in einem Strom von Kohlensäuregas. In Wasser, Alkohol und Aether ist es sehr leicht löslich, in letzterem so leicht, dass es schon in seinem Gase zerfließt.

Seine Lösung in Wasser, mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, reducirt sogleich metallisches Silber, welches sich theils als Spiegel, theils in Krystallflittern abscheidet; zugleich bemerkt man den Geruch des Chinons. Mit Eisenchlorid färbt sich die Lösung dunkel braunroth, wird dann milchig und setzt dunkelbraune Oeltropfen ab, die sich nach kurzer Zeit in schwarzgrüne Krystallprismen verwandeln und wahrscheinlich mit dem Körper identisch sind, in den sich das Chinon bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure verwandelt. In kaustischem Ammoniak löst es sich mit tiefblauer Farbe, die jedoch sogleich in Grün, Gelb und zuletzt in Braunroth übergeht.

Die Analysen dieses Körpers gaben folgende Resultate:

I.*) 0,274 Grm., nach dem Schmelzen mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,506 C̄ und 0,089 H.

II. 0,472 im Platinschiff geschmolzen, zuletzt mit Sauerstoffgas verbrannt, gaben 0,868 C̄ und 0,1535 H.

I. 0,175 in einem Rohr durch glühenden Kalk zersetzt, gaben 0,169 Chlorsilber.

II. 0,628 gaben auf dieselbe Art 0,619 Chlorsilber.

	Berechnet nach		
	I.	II.	C ²⁵ H ¹⁰ O ⁸ Cl ²
Kohlenstoff . . .	50,42	50,21	50,92
Wasserstoff . . .	3,60	3,61	3,38
Chlor	23,82	24,31	24,00
Sauerstoff	22,16	21,87	21,70.

Es ist also grünes Hydrochinon plus 2 Aequiv. Chlor.

Ich habe bereits angeführt, dass eine analoge Verbindung mit Jod nicht hervorgebracht werden kann. Cyanwasserstoffsäure ist ohne Wirkung auf Chinon.

6. *Sulfohydrochinon*. Mit diesem allgemeinen Namen will ich einige Körper bezeichnen, deren merkwürdige Bildungsweise deutlich zeigt, dass sie zu den vorhergehenden in einer sehr einfachen Beziehung stehen, die aber so leicht in einander übergehen, dass es mir nicht gelang, sie völlig unvermengt und unverändert zu erhalten. Diess halte ich für den Grund der schlechten

Uebereinstimmung der Analysen mit der berechneten Zusammensetzung dieser Körper.

Braunes Sulfohydrochinon. Es entsteht, wenn man in eine gesättigte Lösung von Chinon in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoffgas leitet. Durch die ersten Blasen färbt sich die Flüssigkeit schön roth, dann tritt eine bräunliche Trübung ein, die bald bis zum starken, flockigen, rein braunen Niederschlag zunimmt. Man filtrirt ihn sogleich ab, wäscht ihn aus und trocknet ihn. Durch weitere Einwirkung des Gases würde er in die folgende Verbindung überzugehen anfangen. — Trocknes Chinon wird durch trocknes Schwefelwasserstoffgas nicht verändert.

Es ist eine dunkelbraune, pulverige, ganz amorphe Substanz, ohne Geschmack und Geruch. Es ist sehr leicht schmelzbar, es verbrennt unter Bildung von schwefliger Säure. In Alkohol ist es sehr leicht löslich mit einer tief gelbrothen Farbe; beim Verdunsten bleibt es amorph, glänzend und durchscheinend zurück.

Der Schwefelgehalt in diesen Körpern wurde durch ein Verfahren bestimmt, das wohl im Allgemeinen für die Analyse ähnlicher organischer Schwefelverbindungen empfohlen werden kann. Die Substanz wurde zuerst mit ihrem etwa 12fachen Gewicht reinem gebranntem Marmor, und diese Masse alsdann mit ungefähr $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts reinem Salpeter sehr innig vermischt, das Gemenge in einen Platintiegel geschüttet, noch mit einer Lage Kalkpulver bedeckt und über der Spirituslampe allmählig bis zum schwachen Glühen erhitzt. Die Anwendung von Kalk hat vor der von kohlen-saurem Natron den Vorzug, dass die Masse nicht schmilzt und daher weniger Neigung zum Explodiren hat. Man schüttet sie nachher in eine grössere Masse Wassers, dem man allmählig Chlorwasserstoffsäure zumischt, bis sie sich klar aufgelöst hat, giesst die Auflösung von den feinen Quarzkrystallen, die der cararische Marmor einzuschliessen pflegt, klar ab, und fällt sie siedendheiss durch Chlorbarium.

0,213 Grm. Sulfohydrochinon, bei 100° getrocknet, gaben 0,330 schwefelsauren Baryt, entsprechend 21,12 Proc. Schwefel.

I. 0,393, mit Kupferoxyd und Bleisuperoxyd verbrannt, gaben 0,764 C und 0,120 H.

- II. 0,447 von anderer Bereitung gaben 0,860 C̄ und 0,163 H.
 III. 0,3475, aus Chinon und dem gelben Schwefelkörper bereitet und im Platinschiff zuletzt mit Sauerstoffgas verbrannt, gaben 0,692 C̄ und 0,104 H.

Berechnet nach

	I.	II.	III.	$C^{25}H^{11}O^7S^4$
Kohlenstoff . . .	53,08	52,55	54,37	53,35
Wasserstoff . . .	3,39	4,05	3,32	3,89
Schwefel	21,12			22,86
Sauerstoff	22,41			19,90.

Ist diese Zusammensetzung, wie man aus der Bildungsweise dieses Körpers vermuthen kann, die richtige, so entsteht er dadurch, dass zu 1 Aeq. Chinon 4 Aeq. Schwefelwasserstoff hinzutreten und 1 Aeq. Wasserstoff mit 1 Aeq. Sauerstoff als Wasser ausgeschieden werden. Er ist so zusammengesetzt, als wäre er eine Verbindung von 3 Aeq. Schwefelwasserstoff mit einem Chinon, worin $\frac{1}{8}$ des Sauerstoffs durch Schwefel vertreten ist
 $= C^{25}H^8O^7S + 3HS.$

Gelbes Sulfohydrochinon. Es entsteht, wenn man das braune in Wasser suspendirt, dieses bis etwa 60° erhitzt und Schwefelwasserstoffgas hineinleitet. Es verwandelt sich dann rasch in ein unbestimmt blassgelbliches Pulver, indem die ganze Flüssigkeit das Ansehen von Schwefelmilch annimmt. Eine partielle Verwandlung beginnt selbst schon bei gewöhnlicher Temperatur, daher es so schwer ist, die braune Schwefelverbindung frei von der gelben zu erhalten. Leitet man das Gas in eine fast siedende Chinonlösung, so tritt im ersten Augenblick eine braune Trübung ein, die dann rasch in die gelblichweisse übergeht, während sich zugleich ein Theil der hellen Schwefelverbindung in Gestalt einer bräunlichen, halbgeschmolzenen, klebenden Masse absetzt.

Diese milchige Flüssigkeit lässt sich nicht filtriren, sie läuft milchig durch das Filtrum. Unter starker Vergrößerung sieht man, dass der gefällte Körper aus Kügelchen besteht, die in ungewöhnlich hohem Grade die sogenannte Molecularbewegung zeigen. Mischt man aber zu der Flüssigkeit einige Tropfen Salzsäure, so gerinnt sie gleichsam und lässt sich nun vollkommen klar filtriren. Die Molecular-Bewegung hat nun ganz aufgehört und man

sieht, dass die kleinen Theilchen sich nun gruppenweise aneinander gelegt haben. Es sieht also fast aus, als ob der Zustand von Bewegung die Ursache sein könne, warum die kleinsten Theilchen gewisser Substanzen durch die Poren von Papier dringen.

Die so dargestellte Schwefelverbindung ist nach dem Trocknen ein unbestimmt gelbliches Pulver, das an der Luft gewöhnlich einen Stich in's Graugrüne annimmt. Sie ist bei ungefähr 100° schmelzbar und erstarrt zu einer braunen, amorphen Masse. Beim Verbrennen riecht sie nach schwefliger Säure. In Alkohol, Aether und Essigsäure ist sie ohne Rückstand mit röthlichgelber Farbe löslich; beim Verdunsten bleibt sie amorph zurück. Auch in Wasser ist sie löslich, besonders in siedendem; beim Erkalten trübt sich diese Lösung milchig, indem sich der grösste Theil der Verbindung wieder abscheidet. Beim Verdunsten dieser Lösung erleidet sie aber bald eine Zersetzung, es scheidet sich ein grünlicher schwefelhaltiger Körper ab und man bekommt zuletzt farbloses Hydrochinon.

Aufgelöst in Wasser ist dieser Körper ausgezeichnet durch die Eigenschaft, sich mit einer Chinonlösung in das braune Sulfohydrochinon zu verwandeln, welches sich beim Vermischen der beiden Auflösungen in Gestalt eines voluminösen, flockigen Niederschlags von rein brauner Farbe abscheidet.

Das gelbe Sulfohydrochinon wird auch gebildet, wenn man Chinon mit gesättigtem farblosem Ammonium-Sulfhydrat übergiesst, womit es sich, unter Erhitzung, in eine gelbe Masse verwandelt, die sich in ausgekochtem siedendem Wasser mit tief rothgelber Farbe klar auflöst. Aus dieser Auflösung wird es durch Salzsäure als gelblichweisser flockiger Niederschlag gefällt. Es entsteht ferner, wenn man in grünes Hydrochinon, in Wasser suspendirt, Schwefelwasserstoffgas leitet.

Die Analysen dieses Körpers gaben folgende Resultate:

- I. 0,210 Grm. gaben 0,428 schwefelsauren Baryt = 28,09 Schwefel.
- II. 0,556, von einer anderen Bereitung, gaben 1,029 schwefelsauren Baryt = 25,52 Schwefel.
- I. 0,302, mit Kupferoxyd und Bleisuperoxyd verbrannt, gaben 0,544 C und 0,119 Wasser.
- II. 0,310, von einer andern Bereitung gaben 0,566 C und 0,1005 H.

	I.	II.	Berechnet nach $C^{25}H^{12}O^7S^5$
Kohlenstoff . . .	49,18	49,85	50,30
Wasserstoff . . .	4,37	3,60	4,01
Schwefel	28,09	25,52	26,94
Sauerstoff	18,36	21,03	18,75.

Die Annahme dieser Formel gründet sich auf die Bildungsweise dieses Körpers aus dem braunen durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas in der Wärme, wobei der letztere die Elemente von noch 1 Aeq. Schwefelwasserstoff aufnehmen würde. Auch ist mit keiner anderen Formel die Bildung des braunen Körpers aus dem gelben und Chinon in Einklang zu bringen. Es vereinigen sich hierbei die Elemente von 4 Aeq. des gelben Körpers mit denen von 1 Aeq. Chinon, und bilden, unter Ausscheidung von 1 Aeq. Wasser, 5 Aequiv. der braunen Verbindung. Die gelbe kann also betrachtet werden als eine Verbindung von 4 Aeq. Schwefelwasserstoff mit dem Chinon, worin $\frac{1}{8}$ Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist = $C^{25}H^8O^7S + 4HS$.

7. *Chlorsulfochinon.* Es gibt zwei Verbindungen dieser Art, Körper also, die, ausser den Elementen des Chinons, noch Schwefel und Chlor enthalten. Die eine ist braun, die andere orangeroth.

Das *braune* Chlorsulfochinon entsteht als brauner, flockiger Niederschlag, wenn man die Auflösung des gelben Sulfohydrochinons oder die Flüssigkeit, die nach seiner Fällung durch Schwefelwasserstoff übrig bleibt, mit Eisenchlorid vermischt, oder wenn man bis zu einem gewissen Grade Chlorgas hineinleitet. Nach dem Trocknen ist es ein hellbraunes Pulver, leicht schmelzbar und mit rothgelber Farbe löslich in Alkohol, nach dessen Verdunstung es amorph zurückbleibt. Eine Schwefelbestimmung gab 20,0 Proc. Schwefel.

Das *orangerothe* Chlorsulfochinon sieht ganz wie gefälltes Schwefelantimon aus. Es entsteht aus dem vorigen, wenn man Chlorgas im Ueberschuss in die Flüssigkeit hineinleitet, wobei sich die braune Farbe des Niederschlags allmählig in eine orangerothe umändert, ohne dass es nachher durch überschüssiges Chlor eine weitere Veränderung erleidet. In Wasser ist es mit bräunlichgelber Farbe etwas löslich, die Lösung reagirt sauer, ohne Schwefelsäure zu enthalten. In Alkohol löst es sich mit gelber Farbe

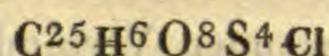
und bleibt amorph zurück. Beim Erhitzen schmilzt es und verkohlt sich unter Entwicklung eines starken Geruchs, der an den gewisser flüchtiger organischer Chlorverbindungen erinnert.

Der Chlor- und der Schwefelgehalt in dieser Verbindung wurden durch Glühen derselben mit Kalk und Salpeter bestimmt, indem nach Ausfällung des Chlors durch Silbersalz die Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt wurde.

0,246 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,089 Chlorsilber und 0,326 schwefelsauren Baryt.

0,316, im Platinschiff mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas verbrannt, gaben 0,547 C und 0,052 H.

Berechnet nach



Kohlenstoff . . .	47,26	46,94
Wasserstoff . . .	1,83	1,87
Schwefel . . .	18,28	20,11
Chlor . . .	8,92	11,06
Sauerstoff . . .	23,71	22,02.

Schwefel- und Chlorgehalt stimmen freilich sehr schlecht mit dieser Formel; es kann diess aber in einem bei der Analyse statt gehaltenen Verlust seinen Grund haben, denn die Masse verbrannte zu rasch, weil zu wenig Kalk genommen war. Indessen sieht man deutlich, dass die Verbindung nach dieser oder einer ähnlichen Formel zusammengesetzt sein muss. Ihre Entstehung ist dann leicht erklärbar, wenn man berücksichtigt, dass sich dabei, wie der Versuch zeigte, etwas Schwefelsäure bildet.

Ich habe bereits angeführt, dass *Tellurwasserstoffgas* mit Chinon keine ähnliche Verbindungen hervorbringt, sondern dass es dasselbe, unter Abscheidung von Tellur, in farbloses Hydrochinon verwandelt. *Arsenik-* und *Phosphor-Wasserstoffgas* sind ohne alle Wirkung auf Chinon.

Zur Uebersicht der Zusammensetzung der in dem Vorhergehenden abgehandelten Gruppe von Körpern will ich zum Schluss ihre Formeln unter

einander aufstellen und auch das von Woskresensky entdeckte ebenfalls in diese Reihe gehörende *Chlorchinon*¹⁾ mit aufnehmen.

Chinon	$C^{25}H^8O^8$
Grünes Hydrochinon	$C^{25}H^{10}O^8$
Farbloses Hydrochinon	$C^{25}H^{12}O^8$
Chlorhydrochinon	$C^{25}H^{10}O^8Cl^2$
Chlorchinon	$C^{25}H^2O^8Cl^6$
Braunes Sulfohydrochinon	$C^{25}H^{11}O^7S^4$
Gelbes	$C^{25}H^{12}O^7S^5$
Braunes Chlorsulfochinon	$C^{25}H^8O^8S^4Cl^?$
Orangerotheres	$C^{25}H^6O^8S^4Cl^?$

In dieser Reihe von Verbindungen ist unstreitig das Zusammensetzungs-Verhältniss zwischen Chinon und dem grünen und farblosen Hydrochinon am ungewöhnlichsten und merkwürdigsten. Alle drei Körper enthalten Kohlenstoff und Sauerstoff in demselben relativen Verhältniss, nur das des Wasserstoffs ändert sich. Von diesem kann ein Theil aus der Zusammensetzung weggenommen oder er kann hinzugefügt, und dadurch der eine Körper in den andern vor- und rückwärts verwandelt werden, ein Verhalten, das vollkommen analog ist dem des Alloxans und Alloxantins, von denen wir, Liebig und ich, nachgewiesen haben, dass sie in ihrer Zusammensetzung nur um 1 Aequiv. Wasserstoff verschieden sind und dass sie, durch einfache Hinzufügung oder Wegnahme dieses Wasserstoffs, in einander umgewandelt werden können. Dennoch halte ich es nicht für wahrscheinlich, dass der auf solche Weise entstehende Körper als die Wasserstoff-Verbindung, als das Hydretum, des andern, aus dem er sich bildet, zu betrachten sei, dass also das grüne Hydrochinon die Verbindung von Chinon mit 2 Aeq. Wasserstoff sei, in dem Sinne, wie wir uns z. B. in dem Cyanwasserstoff die Elemente

1) Journ. für pract. Chemie, 18. p. 419. Nach seiner Analyse gibt W. dafür die Formel $C^{12}HO^4Cl^5$; allein eben so gut stimmt damit die obige Formel. Was die Analyse, nach $C = 75,12$ berechnet, an Kohlenstoff zu wenig gibt, hat gewiss auch hier in einer unvollständigen Verbrennung dieser nicht leicht verbrennbaren Körper ihren Grund.

zusammengepaart denken; sondern ich halte es für wahrscheinlicher, dass dieser hinzukommende Wasserstoff sich in derselben Bedeutung in dieselbe Atom-Gruppierung, wie der schon vorhandene diesem hinzufügt, dass also ein jeder dieser Körper eine Verbindung sui generis ist, dass sie nicht ungleiche Wasserstoff-Verbindungsstufen von einem und demselben zusammengesetzten Körper sind. Chinon und die beiden Hydrochinone wären demnach, um mich einer anderen Ausdrucksweise zu bedienen, die Oxyde von drei verschiedenen Radicalen, Chinon = $C^{25}H^8 + 8O$, grünes Hydrochinon = $C^{25}H^{10} + 8O$, farbloses Hydrochinon = $C^{25}H^{12} + 8O$. Mit dieser Ansicht stehen freilich die gewählten Namen nicht im Einklang, allein ich gestehe auch, dass ich keinen grossen Werth auf sie lege und sie nur als provisorische ansehe.

In dieser Hinsicht ist unstrittig das Verhältniss zwischen Chinon und dem grünen und farblosen Hydrochinon am ungewöhnlichsten und merkwürdigsten. Alle drei Körper enthalten Kohlenstoff und Sauerstoff in demselben relativen Verhältniss, nur das Wasserstoffverhältniss ändert sich. Von diesem kann ein Theil aus der Zusammensetzung weggenommen oder er kann hinzugefügt, und dadurch der eine Körper in den andern vor- und rückwärts verwandelt werden, ein Verhalten, das vollständig analog ist dem des Alloxans und Alloxamins, von denen wir, leider und ich, nachgewiesen haben, dass sie in ihrer Zusammensetzung nur um 1 Atome Wasserstoff verschieden sind und dass sie, durch einfache Hinzufügung oder Wegnahme dieses Wasserstoffs, in einander umgewandelt werden können. Dennoch halte ich es nicht für wahrscheinlich, dass der auf solche Weise entstehende Körper als die Wasserstoff-Verbindung, als das Hydrochinon, des andern, aus dem er sich bildet, zu betrachten sei, dass also das grüne Hydrochinon die Verbindung von Chinon mit 2 At. Wasserstoff sei, in dem Sinne, wie wir uns z. B. in dem Cyanwasserstoff die Elemente

1) Journ. für pract. Chemie, 18, p. 119. Nach seiner Analyse gibt W. dafür die Formel $C^{25}H^8O_8$; allein eben so gut stimmt damit die obige Formel. Was die Analyse, nach $C = 75,12$ berechnet, an Kohlenstoff zu wenig gibt, ist gewiss nicht hier in einer unvollständigen Verbrennung dieser nicht leicht verbrennbaren Körper ihren Grund.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Abhandlungen der königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen](#)

Jahr/Year: 1842-1844

Band/Volume: [2](#)

Autor(en)/Author(s): Wöhler Friedrich

Artikel/Article: [Untersuchungen über das Chinon 225-242](#)