

Über Melanin und Humus.

1. Abhandlung:

Das Formelbild des Benzochinons; thermische Umlagerungen in der Chinonreihe; die physiologische Bedeutung des Chinonhumus.

Von

Hugo Stoltzenberg und Margarete Stoltzenberg-Bergius.

(Der Redaktion zugegangen am 11. August 1920.)

Chinone, die am aromatischen Kern neben den Sauerstoffatomen frei schwingende Wasserstoffatome oder Wasserstoffketten tragen, unterliegen unter dem Einfluß von Licht- und Wärmestößen, von Kondensationsmitteln und Hydroxylionen einer Polymerisation¹⁾. Aus der kristallisationsfreudigen, energiereichen Ausgangsklasse, deren Vertreter in den herrlichsten Farben erstrahlen, entstehen hierbei energiearme, in der Regel amorphe, braune bis schwarze, das Licht gleichmäßig absorbierende Verbindungen, die in dem Namen Humus

¹⁾ Benzochinon: Woskresensky, Ann. Bd. 27, S. 268 (1838); O. Hesse, Ann. Bd. 114, S. 292 (1860); Th. Zincke, BB. 16, S. 1555 (1883); B. Scheid, Ann. Bd. 218, S. 195 (1883); Hartley, Proc. Chem. Soc. Bd. 24, S. 284 (1908); Journ. Chem. Soc. Bd. 95, S. 34, 52 (1909). Ciamician und Silber: Atti [5] Bd. 10 I, S. 92, Bd. 11 II, S. 145; H. Meyer und Eckert, Monatsh. f. Chem. Bd. 39, S. 241 (1918); Hermann Suida, Ann. Bd. 416, S. 164 (1918). Orthochinone: Willstätter und Müller, BB. 44, S. 2171 und 2182 (1911). Chlorchinon: Staedeler, Ann. Bd. 69, S. 302 (1849). Bromchinon: Sarauw, Ann. Bd. 209, S. 106 (1881). Aminochinone: Th. Zincke, l. c.; Kapp und Schulz, Ann. Bd. 210, S. 164 (1881); E. Fischer und Schrader, BB. 43, S. 525 (1910). Chinoncarbonsäuren: K. Brunner, Monatsh. Bd. 2, S. 458 (1881) und Bd. 34, S. 913 (1913); Nef, BB. 18, S. 3496 (1885). Cyanchinone: Thiele und Günther, Ann. Bd. 349, S. 45 (1906).

ihre treffendste Bezeichnung finden. — Bei der weiten Verbreitung, die die Chinone als Endstufe der über die Phenole führenden Oxydation aromatischer Körper im Haushalte der organischen Natur haben, finden wir ihre Umwandlungsprodukte im Ackerboden als Humusbestandteil¹⁾, in der Pflanze als Phlobaphen²⁾, im Tier als Pigment wieder. Oftmals, wenn unsere Methoden nicht fein genug sind, um das Vorhandensein von Chinonen zu erkennen, erlaubt uns das Auftreten von Chinonhumus, mit Sicherheit auf deren Vorhandensein als Zwischenstufe des oxydativen Kernabbaues zu schließen, so z. B. beim Gerbprozeß³⁾, bei den Entwicklungs- und Verstärkungsvorgängen in der Photographie⁴⁾, bei der Dunkelfärbung vieler pflanzlicher Säfte und bei der Pigmentbildung im Tierkörper unter normalen und pathologischen Verhältnissen.

Von Polymerisationserscheinungen chinoider Körper sind bisher zwei Richtungen eingehend untersucht worden. Die erste, in der Richtung der Karbonylkohlenstoffatome geradlinig fortschreitend, wird gekennzeichnet durch die Namen Indophenol, Emeraldin⁴⁾. Die zweite, über zwei paraständige CH-Gruppen — also im Winkel von 60° zur ersten — geradlinig verlaufend, wird vertreten durch die Suidaschen⁵⁾ abwechselnd aus Chinon, Arylamin und Hydrochinon bestehenden Ketten und wahrscheinlich den von Liebermann⁶⁾, Stenhouse und Groves⁷⁾, R. Eskales⁸⁾ und J. Schmidlin, Wohl und Thommen⁹⁾ erhaltenen Kondensationskörpern.

Alle diese Körper sind Merichinoide, leicht in tiefer ge-

¹⁾ M. W. Beyjerink, C 1900, S. 429.

²⁾ W. Moeller, C 1919 Bd. IV, S. 28. W. Fahrion, Zeitschr. ang. Chem. Bd. 22, S. 2135 (1909); s. auch Zeitschr. ang. Chem. Bd. 22, S. 2138 (1909).

³⁾ M. A. Gordon, Journ. of Physical Chemistry Bd. 17, S. 47 (1912), C 1913, S. 1017.

⁴⁾ Green, Journ. Chem. Soc. Bd. 103, S. 925 (1913).

⁵⁾ loc. cit.

⁶⁾ BB. 18, S. 967 (1885).

⁷⁾ Ann. Bd. 194, S. 205 (1878).

⁸⁾ Chem. Ztg. Bd. 29, S. 31 (1905).

⁹⁾ BB. 43, S. 1298 (1910).

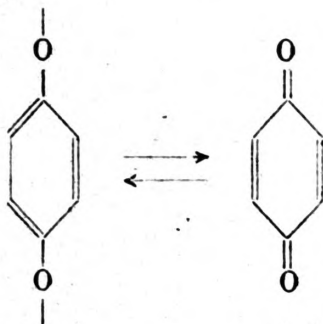
färbte Holo- und hellere Hydrochinoide überführbar. Ihnen eignet noch ein gewisser Farbcharakter und Kristallisierbarkeit. Den aus der hier zu beschreibenden Kondensation entstehenden Körpern geht diese Verwandelbarkeit, Farbcharakter und Kristallisationsvermögen völlig ab. Sie sind reaktionsträge und haben weder chinoiden noch benzoiden Charakter.

Die einfachste Verbindung dieser Klasse entsteht aus Benzochinon durch Licht, Wärme, Kondensationsmittel, Alkalien. Ihr Molekulargewicht und das Vorhandensein von vier Hydroxylgruppen weisen auf eine Kohlenstoffkondensation zweier Moleküle hin. Die so aus Benzochinon $C_6H_4O_2$ entstehende Verbindung $C_{12}H_8O_4$ ist zu $C_{12}H_{20}$ reduzierbar; Oxydation führt über die höher hydroxylierte Verbindung $C_{12}H_8O_8$ zu Oxalsäure. Homologe wurden aus Oxychinon: $C_{12}H_8O_6$, aus Bromchinon: $C_{12}H_6O_4Br_2$ dargestellt. In der Literatur fanden wir Beschreibungen mit genauen Analysenzahlen für gemischte Kondensationsprodukte aus Chinon + Oxychinon und aus Chinon + Aminochinon. In Farbe, Löslichkeit und sonstigen Eigenschaften gleichen sich alle diese Körper. Sie unterliegen leicht inneren und äußeren Kondensationen.

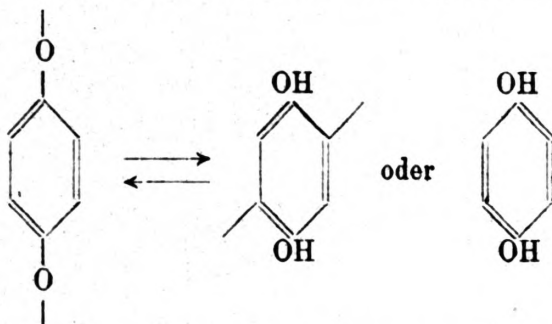
Die bisherigen Untersuchungen über die energetischen Verhältnisse im Chinonkern¹⁾ führen zur Annahme von benzo-

¹⁾ W. N. Hartley, Proc. Chem. Soc. Bd. 20, S. 160 (1904); Hartley und Leonard, Proc. Chem. Soc. Bd. 24, S. 284 (1908), Journ. Chem. Soc. Bd. 95, S. 34, 52 (1909); Kayser, Handbuch d. Spektroskopie Bd. III, S. 268 (1905), Verlag von Hirzel, Leipzig. Spektroskopie von F. C. Baly, Verlag von Springer, Berlin, S. 320. J. Stark und W. Steubing, Physikal. Zeitschr. Bd. 9, S. 481 (1908); Paul Pascal C. r. Bd. 150, S. 1167 (1910); Amand Valeur, Ann. chim. phys. 1900 [7 s.] Bd. 21, S. 470; Willstätter und Parnas, BB. 41, S. 1464 (1908); Barral, Bull. soc. chim. [3] Bd. 13, S. 423 (1895); P. Pfeiffer, Ann. Bd. 412, S. 253 (1917); Schlenk und Thal, BB. 46, S. 2840 (1913); Rudolf Pummerer, BB. 52, S. 1403 (1919); Julius Schmidlin, Wohl und Thommen, BB. 43, S. 1298 (1910). Die peroxyartige Bindung, die Graebe zwischen beiden Sauerstoffatomen zog, ist nicht mehr aufrechterhalten, seit durch Barral (l. c.) die Gründe widerlegt sind, die zur Aufstellung der Peroxydformel führten. In der Tat fehlt den Chinonen das Charakteristikum der Peroxyde, die Fähigkeit zur Sauerstoffabgabe,

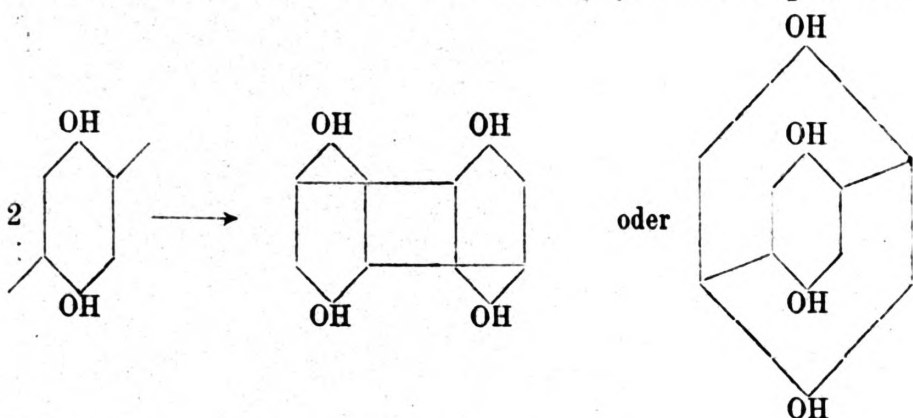
keto-chinoiden Schwingungen, deren Endausschläge sich im Radikal mit zwei einwertigen Sauerstoffatomen und im Diketon bildmäßig ausprägen.



Die freien Valenzelektronen der Radikalform zwingen die o-ständigen Wasserstoffatome zum Pendeln zwischen Sauerstoff und o-ständigem Kohlenstoff und führen zu den Bildern



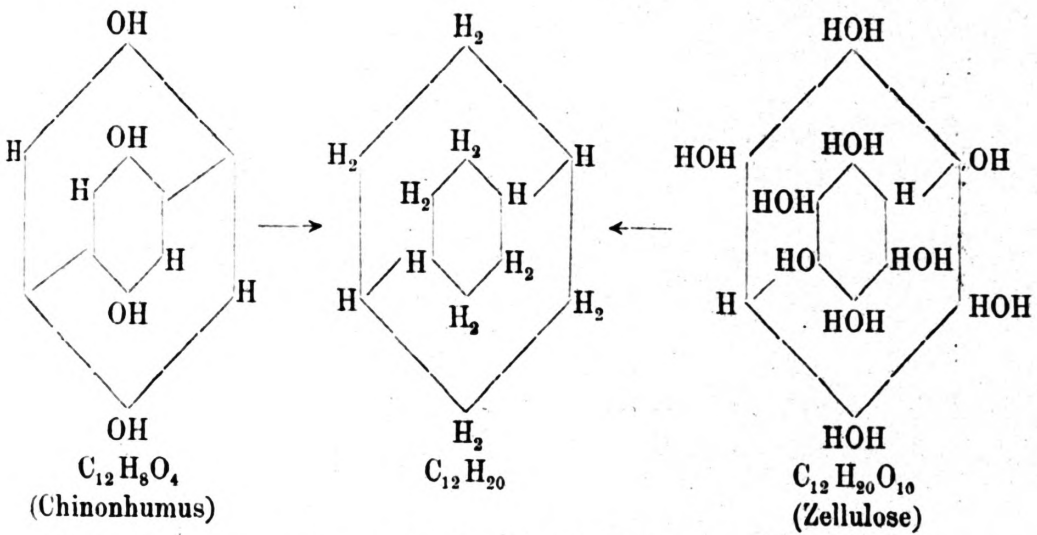
Sowohl die Formel mit gegenständigen dreiwertigen C-Atomen wie die Diallylformel ermöglichen die Erklärung einer Addition zweier Kerne durch Verbindung je zweier p-Stellen.



vollkommen. Da von Pummerer (l. c.) neuerdings für das chinoid gebaute Radikal des Dehydrobinaphtylenoxyds eine Sauerstoff-Radikalformel zur Erklärung herangezogen wird, liegt es nahe, auch für das Benzochinon die schon von Woskresensky und Liebig zunächst befürwortete Radikalformel wieder aufzunehmen.

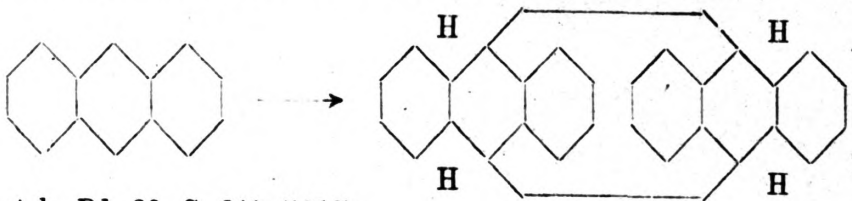
Das perspektivische Bild zweier hintereinander gelagerter Benzolkerne bringt die Bindungsverhältnisse anschaulicher heraus und gestattet eine bessere Übersicht über innere Ring-schlüsse und Kernkondensationen.

Wir sind uns bewußt, daß dies von uns in Vorschlag gebrachte Formelbild zunächst fremd anmutet, weil fast alle bisherigen Erfahrungen dahin gehen, daß Benzolkerne¹⁾ sich zwanglos nur in der Kernebene weiterkondensieren lassen. Einstweilen stimmen aber die wesentlichen experimentellen Tatsachen mit dem sterischen Formelbilde überein, so daß nicht ohne Verzicht auf jegliche Übersicht von ihm abgegangen werden könnte. — Der durch Reduktion des $C_{12}H_8O_4$ entstandene Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ wäre dann zu formulieren:



eines Körpers, der zugleich das Reduktionsprodukt der Zellulose nach der Formel von Croß und Bevan²⁾ darstellen

¹⁾ Für das aus Anthracen durch Belichtung entstehende Paraaanthracen nehmen Meyer und Eckert eine ähnliche Di-p.-Bindung an



Monatsh. Bd. 39, S. 241 (1918).

²⁾ G. Schwalbe, Die Chemie der Zellulose S. 349 (1918), Verlag Gebr. Bornträger, Berlin. Journ. Chem. Soc. Bd. 79, S. 366 (1901).

würde. Ob derartige Beziehungen zwischen Humus, Zellulose und mehrfach liierten Zyklohexanen im Pflanzenreiche und seinen geologischen Umwandlungsformen vorkommen, dürfte interessant zu entscheiden sein.

Zersetzung von Chinon in siedendem Wasser.

Wird Benzochinon (20 g) in konzentrierter wäßriger Lösung (330 ccm) am Rückflußkühler lebhaft gekocht, so ist nach etwa 5 Stunden der Chinongeruch verschwunden, während ein eigentümlich strenger Geruch an seine Stelle getreten ist. Am Rande des Gefäßes haben sich Harztröpfchen festgesetzt und in der tiefroten Lösung liegt ein schwarzer, harziger Kloß, der beim Erkalten erstarrt und leicht zerspringt. Aus dem getrockneten und gepulverten Harzklumpen (8,7 g) ließen sich mit wenig Methylalkohol leicht 6,4 g eines in Lösung rotbraun gefärbten Körpers entziehen, der beim Eindampfen einen schwarzbraunen Lack bildete, sich kalt leicht verreiben ließ und leicht löslich in Ma., A., Pyridin, Anilin, Phenylhydrazin, löslich in Phenol, weniger löslich in Eg., schwer löslich in W. (100 ccm l. b. Z. T. etwa 0,18 g), fast unlöslich in Essigester und unlöslich in Aë., Bzl., Pae., Chlf. war. Er war spielend leicht löslich in Ammoniak und Alkalien und wurde durch Säuren aus diesen Lösungen in flockiger Form unverändert gefällt.

Der aus alkalischer Lösung umgefällte, sorgfältig chlorfrei gewaschene und mehrfach aus Methylalkohol umgelöste Körper gab nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphor-pentoxyd bei 100° folgende Zahlen:

0,1516 g Substanz	0,3709 CO ₂	0,0453 H ₂ O,
C ₁₂ H ₈ O ₄	Ber. C 66,64 %	H 3,73 %,
	Gef. C 66,71 %	H 3,34 %.

Ein etwas hoher Kohlenstoff- und niedriger Wasserstoffwert wurde stets gefunden; es liegt eine bisher nicht zu beseitigende Verunreinigung durch das weiter unten beschriebene Produkt C₂₄H₁₂O₉ vor.

Die Analysenzahlen weisen auf ein Polymeres des Benzochinons hin. Die Molekulargewichtsbestimmung aus Phenol ergab:

24,388 g Phenol 0,0444 Substanz 0,061° Depr. M = 214,9 Ber. 214,1.

Beim Erhitzen zersetzt sich der in heißem Wasser harzartig zusammenlaufende Körper ohne scharfen Schmelzpunkt. Aus der ammoniakalischen Lösung wird er durch Magnesium-Kalzium-Eisen- und Kupfersalze fast völlig gefällt. Die Zusammensetzung solcher Salze liefert aber keinen Anhalt für die Molekulargröße der Substanz, weil die Salze nur sehr geringe Mengen der Basis enthalten und wahrscheinlich beim Auswaschen weitgehend hydrolytisch gespalten werden. Die Substanz verhält sich hierin gerbstoffähnlich, auch der Geschmack der wäßrigen Lösung ist gerbstoffähnlich und gleicht fast völlig dem eines zweiten Teeaufgusses; Leimlösung wird gefällt.

Kalziumsalz: In ein Gemisch von 50 ccm einer 10%igen Chlorkalziumlösung, 30 ccm einer 10%igen Chlorammoniumlösung und 15 ccm 25%igen Ammoniaks wurde eine Lösung von 1 g des Körpers $C_{12}H_8O_4$ in 30 ccm 10%igen Ammoniaks und 30 ccm Wasser gegossen, der entstandene Niederschlag durch glattes Filter filtriert und chlorfrei gewaschen. Ausbeute 0,55 g nach 2stündigem Trocknen bei 100° . Die Farbe des Niederschlags ist dunkler als die des mehr braunstichigen $C_{12}H_8O_4$. Kalziumbestimmung durch Veraschung und Wägung als CaO.

0,2515 g Substanz 0,0156 CaO; 0,2590 g Substanz 0,0158 CaO.

Ber. f. $C_{48}H_{30}O_{16}$ Ca (8 Chinonreste) Ca = 4,44%,

Gef. Ca = 4,43% 4,36%.

Magnesiumsalz: Zu einem Gemisch von 60 ccm einer n. Magnesiumsulfatlösung, 10 ccm 10%ige Ammoniumchloridlösung und 40 ccm 25%iger Ammoniaklösung, wurde eine Lösung von 1 g des $C_{12}H_8O_4$ in 20 ccm 25%igen Ammoniaks und 80 ccm Wasser gegeben, der Niederschlag abgenutscht und chlorfrei gewaschen. Ausbeute nach dem Trocknen bei 100° 0,8 g.

Magnesiumbestimmung durch Veraschung und Wägung als MgO: Die Zersetzungsprodukte hatten zunächst einen mufflig-indifferenten, dann einen sehr stechenden, zuletzt höher phenolartigen Geruch.

0,2588 g Substanz 0,0116 MgO

0,3298 g Substanz 0,0180 MgO

Ber. f. $C_{48}H_{30}O_{16}$ Mg (8 Chinonreste) Mg = 2,74%

Gef. Mg = 2,43% 3,29%

Ferrisalz: In eine filtrierte, aufgekochte, heiße Lösung von 100 ccm Eisenchloridlösung, 3,1 g Zitronensäure in 50 ccm Wasser und 30 ccm 25%iger Ammoniaklösung wurde eine Lösung von 1 g $C_{12}H_8O_4$ in 30 ccm 25%igen Ammoniaks und 30 ccm Wasser gegeben, filtriert und chlorfrei gewaschen. Ausbeute 0,4 g eines schwarzen, amorphen Pulvers.

Eisenbestimmung durch Veraschung als Fe_2O_3 .

Die Zersetzungsprodukte hatten schon bei verh. niedriger Temperatur einen äußerst stechenden, augenreizenden, späterhin phenolartigen Geruch.

0,1476 g Substanz 0,0069 Fe_2O_3 0,2417 g Substanz 0,0078 Fe_2O_3

Ber. f. $C_{144}H_{98}O_{48}$ Fe^{III} (18 Chinonreste) Fe = 2,11%

Gef. Fe = 3,27% 2,26%

Kupfersalz: Zu einer siedend heißen Lösung von 100 ccm 7%iger Kupfersulfatlösung und 20 ccm 25%igen Ammoniaks wurde 1 g $C_{12}H_8O_4$ in 30 ccm 25%igen Ammoniak und 30 ccm Wasser gegeben. Die schwarze Fällung wurde abgenutscht und bis zum Verschwinden der Blaufärbung ausgewaschen. Ausbeute 0,8 g nach dem Trocknen im Vakuum bei 100°.

Auch hier trat beim Erwärmen ein stechender Geruch auf, der in der Nase Schnupfengefühl und Kratzen hervorrief. Nachher schwacher Phenolgeruch.

Kupferbestimmung durch Veraschen als CuO.

0,2053 g Substanz 0,0346 g CuO; 0,2876 g Substanz 0,0510 CuO;

0,3185 g Substanz 0,0560 CuO

Ber. f. $C_{24}H_{14}O_8$ Cu (4 Chinonreste) Cu = 12,88%

Gef. Cu = 13,47% 14,17% 14,05%

Acetylverbindung: Da die Löslichkeit des $C_{12}H_8O_4$ auf ein Vorhandensein von Hydroxylgruppen hinwies, wurde er mit der 20fachen Menge Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Schwefelsäure 4 Stunden lang nicht ganz bis zum Sieden auf dem Drahtnetze erhitzt. Der Körper löste sich leicht im

Anhydrid und wurde aus dem erkalteten Reaktionsgemisch durch vorsichtigen Zusatz von Alkohol gefällt.

0,1409 g Substanz 0,3274 CO₂ 0,0440 H₂O.

Ber. f. Diacetylderivat	C ₁₂ H ₈ O ₄ (CH ₃ CO) ₂ = C ₁₆ H ₁₂ O ₆	63,98% C	4,03% H
„ „ Triacetylderivat	C ₁₂ H ₈ O ₄ (CH ₃ CO) ₃ = C ₁₈ H ₁₄ O ₇	63,14% C	4,12% H
„ „ Tetraacetylderiv.	C ₁₂ H ₈ O ₄ (CH ₃ CO) ₄ = C ₂₀ H ₁₆ O ₈	62,48% C	4,20% H
Gef.		63,37% C	3,50% H

Es lag wahrscheinlich ein Gemisch von Di- und Triacetylkörpern vor, das noch freie Hydroxylgruppen trug und demgemäß noch leicht löslich in kalten Alkalien war. Es war völlig unlöslich in W., Ma., A., Eg., Bzl., Chlf., aber leichtlöslich in Essigsäureanhydrid, aus dessen Lösungen es durch Bzl., Ma., A., Ae., aber nicht durch Eg. und Aceton gefällt wurde. Gegenüber dem braunschwarzen C₁₂H₈O₄ sah es grauschwarz aus und haftete nicht so stark an Papier und Glas.

Wurde beim Acetylieren 24 Stunden lebhaft im Sieden erhalten¹⁾, so entstand ein Körper, der nunmehr fast unlöslich in verdünnter Natronlauge war.

0,1527 Substanz 0,3532 CO₂ 0,0557 H₂O
Gef. 63,08% C 4,08% H.

Das Ergebnis der Acetylierung ist, daß von den Sauerstoffatomen des C₁₂H₈O₄ wenigstens drei in Hydroxylform vorliegen, wodurch auch für das vierte die Hydroxylform sehr wahrscheinlich gemacht wird.

Nebenprodukte der Wasserzersetzung des Benzochinons: Von dem 8,7 g betragenden Harzklumpen, der sich bei der Wasserzersetzung des Chinons (20 g) ausgeschieden hatte, waren 6,4 g in Methylalkohol löslich gewesen. Bei dem Rest von ähnlich schwarzbrauner Farbe versagten die üblichen organischen Lösungsmittel; deshalb wurde der Körper mehrfach mit $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge gelöst, in der er spielend löslich war, mit Chlorwasserstoffsäure gefällt und im Vakuum bei 100° getrocknet. Ausbeute 0,85 g.

¹⁾ Entgegen Otto Stillichs Beobachtung (BB. 38, S. 1241 [1905]) war also die Acetylierung beim lebhaften Sieden vollständig.

0,1604 g Substanz	0,3797 CO ₂	0,0389 H ₂ O
Ber. f. C ₂₄ H ₁₂ O ₉	64,85% C	2,73% H
Gef.	64,55% C	2,71% H.

Dieselbe Verbindung entstand beim monatelangen Stehen von Chinon mit Fluorwasserstoffsäure in der Kälte neben anderen Produkten als ebenfalls nur alkalilöslicher Körper.

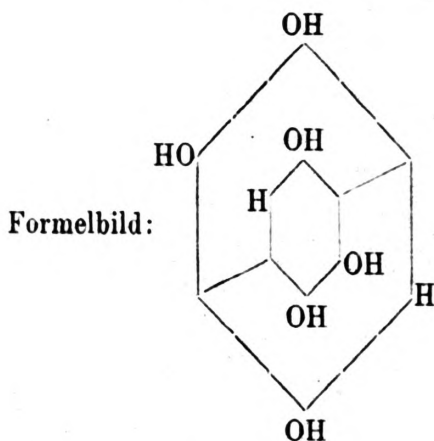
0,1525 g Substanz	0,3615 CO ₂	0,0374 H ₂ O
Gef.	64,66% C	2,75% H.

Da die Reduktionsprodukte dieses Körpers die gleichen sind wie die des Körpers C₁₂H₈O₄, ist anzunehmen, daß sich beide von derselben Stammsubstanz ableiten. Der höhere Sauerstoffgehalt erklärt sich daraus, daß Chinon in wäßriger Lösung leicht in Oxyhydrochinon übergeht, das vom Benzochinon, als dem energiereichsten Klassenvertreter¹⁾, sogleich in Oxychinon übergeführt wird und nun seinerseits mit sich selbst oder Benzochinon zusammentreten kann. Daß derartige Übergänge möglich sind, konnten wir durch folgenden Versuch erhärten:

1,26 g Oxyhydrochinon wurden in konzentriert wäßriger Lösung mit einer heiß gesättigten, wäßrigen Lösung von 3,24 g Chinon versetzt. Während sich das Chinon an den kalten Seitenwänden des Kölbchens ausschied, blieb es in der Oxyhydrochinonlösung gelöst, die sich tiefbraun färbte und nach einigen Tagen einen sehr feinpulvrigen, schwarzen Niederschlag fallen ließ. Es wurde abgesaugt, das nicht mehr nach Chinon riechende Filtrat zur Trockne gedampft. Der Rückstand zeigte im pulvrigen Grunde lange, schwarze Kristallnadeln (Hydrochinon). Nach 3 maligem Ausziehen mit Äther wurde der Rückstand in 99% igem A. gelöst, filtriert und zur Trockne gedampft. Sehr spröder, lackartiger Rückstand, der gepulvert und zur völligen Entfernung des Hydrochinons 6 mal mit Essigester ausgekocht wurde. Der Rückstand war schwarz, unschmelzbar, über freier Flamme erhitzt wenig aufpuffend. Der weiße Rauch roch nach Phenolhomologen. Leicht löslich in Alkohol (Pyridin, Anilin Veränderung?), wenig löslich in heißem W., Eg., unlöslich Bzl., Ae.

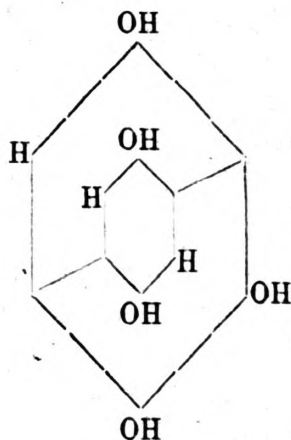
¹⁾ Amand Valeur l. c.

0,1623 g Substanz	0,3428 CO ₂	0,0468 H ₂ O
Ber. f. C ₁₂ H ₈ O ₆	58,06% C	3,25% H
Gef.	57,59% C	3,18% H



Aus Chinon und Oxyhydrochinon hat sich also Oxichinon gebildet, das derselben Kondensation anheimgefallen ist, wie sie vorhin beim Benzochinon beschrieben wurde.

Hartley und Leonard¹⁾ scheinen beim Kochen einiger g Chinon mit 3 Litern Wasser — also aus viel verdünnterer Lösung — ein Kondensationsprodukt aus Oxichinon und Chinon unter den Händen gehabt zu haben.



Sie fanden:

I. C 62,08%	H 3,46%	C 62,05%	H 3,44%
C ₁₂ H ₈ O ₅	Ber. C 62,06%	H 3,44%	
II. C 62,56%	H 3,08%	C 62,31%	H 2,94%
C ₁₂ H ₇ O ₅	Ber. C 62,33%	H 3,03%	

¹⁾ l. c.

Das wäßrige Filtrat des S. 6 Z. 11 erwähnten Harzkuchens von der Wasserzersetzung des Chinons ergab beim Eindampfen 11,7 g einer dunkelbraunen, schmierigen Masse, die mit farblosen Kristalldrüsen von Hydrochinon durchsetzt war. Sie war unter Hinterlassung von 0,55 g feiner, farbloser, glitzernder Kriställchen von stechend saurem Geschmack ätherlöslich. Nach dem Kochen mit Tierkohle blieb ein brauner, von Hydrochinonkristallen durchsetzter Rückstand (9,75 g). Dieser wurde mit Äther aufgenommen und zur Entfernung der sauren Bestandteile mit 5%iger Sodalösung und Wasser durchgeschüttelt. Eindampfrückstand der tiefroten ätherischen Lösungen 3,12 g schmieriges Hydrochinon, das nur durch Sublimation zu reinigen war. Die tiefrot gefärbten wäßrig-alkalischen Lösungen wurden nach dem Durchschütteln mit Äther — diese Ätherauszüge enthielten etwa 3 g Hydrochinon — mit Schwefelsäure angesäuert, wonach 0,2 g eines dunklen, schwach säuerlich bitteren, den Speichel rosa färbenden Niederschlags fielen, und das noch immer rot gefärbte Filtrat 3mal mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherischen Extrakte hinterließen nach dem Einengen eine dunkelbraune, sirupöse Flüssigkeit, die alsbald mit strahligen Kristallnadelaggregaten durchsetzt war. Geschmack stechend sauer, außerordentlich zusammenziehend, harzig, speichelrötend. Durch Sublimation bei 210–230° des Ölbadens wurden 0,35 g farblose, flache Spieße und schwach rötliche Krusten von eigenartig brenzlich-süßem Geruch und brennendem, schwach salzig kühlendem, schwach nitrilartigem Geschmack gewonnen. Der Speichel wurde nicht mehr gerötet. Gegen Lackmus reagierte die Substanz stark sauer. Silbernitratlösung wurde erst nach Zusatz von Ammoniak reduziert. Alkoholisch-wäßrige Kupferacetatlösung wurde beim Kochen unter Bildung von Oxydul und eines Kupferspiegels reduziert. Bleiacetat in essigsaurer Lösung wurde nicht gefällt.

Als Rückstand der Sublimation blieb ein schwarzes, splinterndes Harz, das leicht löslich in Natronlauge, aber nicht mehr völlig löslich in Äther war, der sich tiefrot färbte.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die großen Mengen

Hydrochinon (6,1 g) einer Zersetzungsreaktion des Chinons entstammen, die auch bei der Hitzezersetzung beobachtet wurde.

Hitzezersetzung des Benzochinons.

Eine gewisse Analogie zu der Zersetzung des Benzochinons in wäßriger Lösung bot die Hitzezersetzung im Einschlußrohr. Wurde die Zersetzung sehr vorsichtig bei Temperaturen zwischen 165—185° vorgenommen, so war das Chinon nach 5 Stunden völlig verschwunden und ein asphaltartig schwarzer, spröder Schmelzfluß mit einem schwachen, weißen Anfluge von Hydrochinon erfüllte das Rohr, in dem stets beträchtlicher Druck von CO und CO₂ vorhanden war. (So lieferten 1,6564 g Chinon im völlig evakuierten Rohre 18,1 ccm CO₂ und 6,02 ccm CO bei 17° und 750 mm.) Wurde bei der Zersetzung bis 195° gegangen, so zeigte die Schmelze blasige Poren, war härter und wies einen stärkeren Anflug von Hydrochinon auf. Bei noch höheren Zersetzungstemperaturen trat Phenolgeruch auf und die Zusammensetzung der erhaltenen Produkte war stark von obiger verschieden.

53,5 g einer bei 165—185° gebildeten Zersetzungsmasse wurden 3mal mit je 1½ l Wasser in der Weise ausgekocht, daß der fein gepulverte Körper in das siedende Wasser eingetragen wurde, in dem er sich zu harzigen Tropfen zusammenballte. Der erste Auszug hatte tiefrote Farbe, reagierte stark sauer und schmeckte außerordentlich zusammenziehend bitter und brennend. Die späteren Auszüge waren gelbbraun und schmeckten wie ein zweiter Teeaufguß bitterlich, schaum-erregend. Der zurückbleibende Harzklumpen wurde mit Methylalkohol ausgezogen, worin ein großer Teil mit tiefbrauner Farbe spielend löslich war. Nach mehrfachem Umlösen des methylalkohollöslichen Anteils und Umfällen aus Natronlauge-Salzsäure wurden 16,6 g desselben Körpers C₁₂H₈O₄ gewonnen, der als Hauptprodukt der Wasserzersetzung aufgefunden worden war.

0,0938 g Substanz	0,2300 CO ₂	0,0294 H ₂ O
Ber. f. C ₁₂ H ₈ O ₄	66,64% C	3,73% H
Gef.	66,86% C	3,51% H.

Ein Acetylierungsprodukt dieses Körpers, das in Phenol gelöst und nach dem Zusatz von Alkohol durch Fällen mit Benzol gereinigt worden war, gab auf ein Tetraacetat weisende Zahlen:

0,1515 g Substanz	0,3472 CO ₂	0,0495 H ₂ O
Ber. f. C ₂₀ H ₁₆ O ₈	62,48% C	4,20% H
Gef.	62,50% C	3,66% H.

Der methyllalkoholunlösliche Rückstand des Herzklumpens wurde durch Natronlauge-Salzsäurefällung möglichst gereinigt und so 8,25 g eines im Vergleich zum braunen C₁₂H₈O₄ braunschwarz gefärbten Produktes gewonnen, das bei der Analyse die Zusammensetzung C 66,03%, H 2,64% aufwies. Das Erzeugnis enthielt wesentlich mehr Kohlenstoff, als das ihm in den Löslichkeitsverhältnissen ähnliche Produkt aus der Wasserzersetzung mit 64,55% C und 2,71% H.

Da für das Acetylierungsprodukt dieses Körpers kein Lösungsmittel gefunden werden konnte, wurde das rohe, koksartig schwarz aussehende Reaktionsgemisch so lange mit Essigsäureanhydrid ausgekocht, bis nichts mehr in Lösung ging. Der Rückstand war fast unlöslich in siedender 10%iger Natronlauge, unlöslich in siedendem Pyridin und Chinolin sowie allen üblichen organischen Lösungsmitteln.

0,1532 g Substanz	0,3541 CO ₂	0,0394 H ₂ O
Ber. f. C ₂₀ H ₁₂ O ₈	63,14% C	3,18% H
Gef.	63,02% C	2,88% H.

Die Analyse stimmt auf ein Tetraacetylderivat eines Körpers C₁₂H₄O₄, der als Oxydationsprodukt eines Moleküls C₁₂H₈O₄ durch zwei Chinonmoleküle entstanden gedacht werden könnte. Er war sehr reaktionsträge. So wurde er von verdünnter Salpetersäure (1,2) selbst beim Kochen nicht angegriffen und von konzentrierter Schwefelsäure erst beim Sieden zersetzt. Es wird festzustellen sein, ob hier innere oder äußere Verkettungen des C₁₂H₈O₄ entstanden sind.

Auch aus dem nur alkalilöslichen Anteil der Wasserzersetzung konnten wir früher durch zehnstündiges Kochen mit

Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure ein Acetylderivat ähnlicher Zusammensetzung gewinnen:

0,1689 g Substanz 0,3900 CO₂ 0,0501 H₂O

Gef. 62,96% C 3,32% H.

Wie bei der Wasserzersetzung war auch bei der Hitzezersetzung der größere Teil der Zersetzungsprodukte wasserlöslich. Das erste Auskochwasser war tiefrot, schmeckte stark brennend und sauer und hatte beim wochenlangen Stehen an der Luft eine dünne, schillernde Haut und einen geringen, schwarzroten Bodensatz ausgeschieden. Beim Ausschütteln mit Äther ging der rote Farbstoff in den Äther über. Die Hauptmenge der gelösten Substanzen war auch hier ätherlöslich, denn der wäßrige Rückstand hinterließ beim Eindampfen nur 4,25 g einer schwarzen, von Kristallen durchsetzten Masse von saurem Geruch. Der Geschmack der Kristalle war stehend salzartig, der der schwarzen Masse nach dem Trocknen (Oxydation?) zunächst salzig, dann stark sauer, zusammenziehend bitter.

Die ätherische, rote Lösung schied nach dem Abdunsten bis fast zur Trockne auf Zugabe von Wasser neben Hydrochinonadeln dunkelrote Tropfen aus, die alsbald in weiße, glänzende Kristallblättchen übergingen. Sie zeigten den stark ungesättigten Geruch und stark brennenden, unangenehm petroleumartigen Geschmack, der die wäßrigen Auszüge der Hitzezersetzung kennzeichnete, im verstärktem Maße. Als versucht wurde, die Blättchen nach Zusatz von viel Wasser zur Lösung des Hydrochinons abzufiltrieren, färbten sich die Blättchen nach dem Verschwinden der schützenden Wasserhaut zunächst schillernd, dann vollkommen schwarz. Als der Nutscheneinhalt einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt worden war, war die Masse vollkommen schwarz geworden und hatte den charakteristischen Geschmack und Geruch vollständig verloren.

Über diese bemerkenswerte Zersetzungsreaktion soll in einer späteren Abhandlung berichtet werden.

Bei der zwischen 180—195° verlaufenen Hitzezersetzung des Chinons waren aus 54,8 g Zersetzungsprodukt nach dem Auskochen mit Wasser 6,2 g methylalkohollöslicher, 20,7 g

nur natronlaugelöslicher und 3 g natronlaugeunlöslicher Rückstand hinterblieben.

Hitzezersetzung des Bromchinons.

Als Bromchinon, das schon beim Liegen nach einigen Wochen an der Oberfläche schwärzlich graugrün wird, in Mengen von 5 g und 7,8 g im kleinen Erlenmeyer mit weitem Steigrohr im Paraffinbade bis auf 194° erhitzt wurde, stieg die Temperatur der rotschwarzen Schmelze unter Aufsieden bis auf 240° , wobei ein phenolartiger, zum Husten reizender Geruch auftrat. Das harte, schwarze Zersetzungsprodukt (11,3 g) wurde dreimal mit Schwefelkohlenstoff (Rückstand 11,1 g) und sechsmal mit Wasser ausgekocht (9 g Rückstand), wonach ein kastanienbraunes Pulver mit schwachem Geruch nach Bromhydrochinon zurückblieb. Der Rückstand wurde in Methylalkohol gelöst, von einem braunen Überbleibsel (1,3 g) abfiltriert, zur Trockne gedampft, gepulvert und im Vakuum-Exsikkator getrocknet. Das Erzeugnis ist leicht löslich in Ma., A., Amylalkohol, Aceton, Essigester, Pyridin, löslich in Ä., weniger in Ameisensäure, Chloroform, Tetralin, Benzol, fast unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Petroläther.

0,1613 g Substanz 0,2272 CO_2 0,0270 H_2O

0,2064 g Substanz 0,2120 AgBr.

Ber f. $\text{C}_6\text{H}_2\text{BrO}_2$ 38,52% C 1,62% H 42,75% Br.

Gef. 38,41% C 1,87% H 43,71% Br.

Mol.-Gew. kryoskopisch aus Phenol: 24,347 g Phenol

0,3859 g Substanz $0,251^{\circ}$ Depr. Gef. Mol.-Gew. 474 Ber. Mol.-Gew. 371,87

0,1797 g " $0,148^{\circ}$ " " " 374

0,1522 g " $0,119^{\circ}$ " " " 378

Bei einem zweiten Versuche wurden aus 6,6 g Bromchinon 3,65 g methylalkoholunlösliches und 0,25 g nur alkalilösliches Produkt gewonnen. Die Analyse des methylalkoholunlöslichen, nur in Pyridin und Alkalien löslichen, aus ersterem durch Schwefelkohlenstoff, Äther, Essigester, Benzol, Chloroform, Alkohol, aus letzterem durch Säuren fällbaren, dunkelbraunen

Pulvers ergab nach dem Umfällen aus Pyridin durch Essigester folgende Zahlen:

0,1506 g Substanz 0,0266 H₂O 0,2414 CO₂
 0,1249 g Substanz 0,0974 AgBr,

die zu der noch nicht auflösbaren Gruppierung C₁₂H_{6,45}Br_{1,37}O_{4,34} führen.

Hitzezersetzung des Dibromchinons.

42 g des bei 180° trübe, bei 184° klar schmelzenden, zitronengelben Chinons wurden in Erlenmeyer im Paraffinbade bis 235° erhitzt, wo eine lebhafte Zersetzung unter Aufsieden und Verdampfen des vorher schön sublimierenden Chinons einsetzte. Das fast schwarz gefärbte Reaktionsprodukt erstarrte bald und stieß qualmend Bromwasserstoff aus. Nach zwei Tagen roch die Masse bromoförmlich. Die blasigspröde Masse wurde dreimal mit Benzol extrahiert, wobei sie asphaltartig zusammenklumpte, alsdann gepulvert und wiederum ausgezogen. Die nunmehr bröcklig körnige Masse wurde zerkleinert, getrocknet und dreimal mit je 200 ccm Wasser ausgekocht. Das wiederum getrocknete Erzeugnis wurde nacheinander mit Methylalkohol, Äthylalkohol und Äther erschöpft. Die Auszüge hinterließen nach dem Eindunsten und Umlösen aus Methylalkohol 1,7 g einen braunen Pulvers, das heller war als das analog aus Monobromchinon erhaltene. In dünner Schicht lackartig ausgeschieden, spielte es in schönen Regenbogenfarben.

0,1574 g Substanz 0,1758 CO₂ 0,0209 H₂O; 0,1935 g Substanz 0,2483 g AgBr
 Ber. f. C₁₂H₇Br₃O₄ 31,66% C 1,55% H 52,71% Br
 Gef. 30,46% C 1,49% H 54,62% Br.

Der methylalkoholunlösliche Teil wurde in 2—3% Natronlauge gelöst (aus 10% iger schied sich ein Natriumsalz aus), mit Chlorwasserstoffsäure gefällt, chlorfrei gewaschen und bei 100° im Vakuum getrocknet. Schwarzbraunes Pulver, noch dunkler als C₁₂H₈O₄, fest an Glas und Papier haftend.

0,1651 g Substanz 0,2071 CO₂ 0,0164 H₂O.

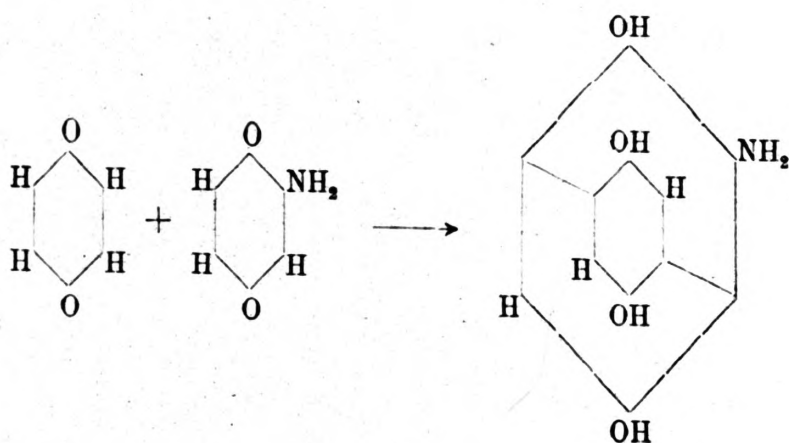
0,1861 g Substanz 0,2158 AgBr.

Ber. f. C₁₂H₈Br₃O₈ 34,92% C 1,10% H 48,46% Br

Gef. 34,21% C 1,11% H 49,35% Br.

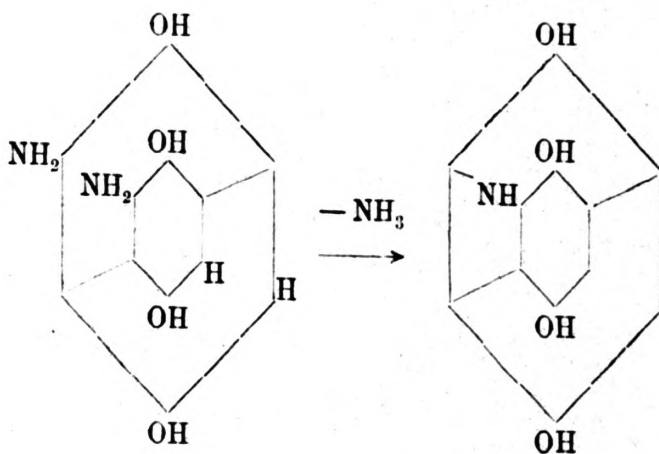
Die geringe Ausbeute an alkohollöslichem Produkt, die reichliche Bromwasserstoffabspaltung und die Analysenzahlen, die bei dem alkohollöslichen Körper auf die Stammsubstanz $C_{12}H_{10}O_4$ schließen lassen, deuten darauf hin, daß die Entstehungstemperatur (235°) bereits zu hoch lag und daher andersartig zusammengesetzte Körper oder Gemische entstanden sind.

Es bleibt eine offene Frage, ob der geschilderten Körperklasse auch Polymerisationsprodukte der amidierten Chinone angehören, die, wie wir schon eingangs andeuteten, auch Polymerisationen nach zwei anderen Richtungen hin unterworfen sind. Nach der Beschreibung, die Zincke für die Einwirkungsprodukte von Ammoniak auf Chinon gegeben hat, will es scheinen, als ob jene nicht den merichinoiden Polymerisationsreihen angehörten, sondern unserer Körperklasse. Durch Einwirkung gasförmigen Ammoniaks auf festes Chinon hatte Zincke¹⁾ den Körper $C_{12}H_9NO_4$ erhalten, der sich als ein Kondensationsprodukt eines Moleküls Benzochinon mit einem Molekül Aminochinon interpretieren ließe:



während das bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chinone in ätherischer oder chloroformischer Lösung entstandene Kondensationsprodukt $C_6H_3(NH_2)O_2$, das beim Erhitzen Ammoniak abgab, aus 2 Molekülen Aminochinon zusammengesetzt gedacht werden könnte:

¹⁾ BB. 16, S. 1555 (1883).



Die Frage, ob die aus o-Chinonen, Chinonimiden, Chinonchlorimiden und chinoiden Formen höher kondensierter Systeme unter den gleichen Einflüssen entstehenden Polymerisationsprodukte teilweise hierher gehören, bedarf eingehenden Studiums.

Reduktion des $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4$.

Zur Reduktion wurden 4 mal je 2,2 g mit je 30 ccm Jodwasserstoffsäure 1,96 und 1 g Jodphosphonium 5 Stunden lang im Einschlußrohr auf 200° gehalten. Bei einem Rohre glückte es, die Temperatur auf 250° zu treiben, in den übrigen Fällen wurde davon Abstand genommen, weil das Kriegsglas solche Behandlung nicht vertrug. Nach dem Erkalten und Ablassen des Druckes zeigte sich die Jodwasserstoffsäure von einer sich der Länge nach durchs Rohr ziehenden, schwarzen, wachsartigen Decke überzogen. Auf der Jodwasserstoffsäure ein wenig Öltröpfchen, und zwar bei dem höher erhitzten Rohre mehr. Nach dem Abgießen der Jodwasserstoffsäure durch einen Trichter mit Glasstöpsel zeigte sich das wachsartigbrüchige Produkt mit rötlich-braunen Öltröpfchen bedeckt. Die Tröpfchen gingen leicht in Benzol über, während das Wachs sich nicht löste, und wurden nach dem Durchschütteln des Benzols mit Bisulfidlösung und Wasser und Trocknen durch Chlorkalzium der Vakuumdestillation unterworfen. Aus der tiefrot gefärbten Flüssigkeit destillierte zunächst farbloses Benzol über, dann einige rot gefärbte Benzoltropfen, zwischen 100 und 154° als erste Fraktion einige rötlich gefärbte Tropfen von kampferartigem Geruch, zuletzt zwischen 155 und 200°

dickflüssige, schwach grünlich gefärbte Tropfen mit einem Geruch, der an verbrennenden Kautschuk erinnerte. Die Temperatur des Außenbades wurde, ohne daß mehr überging, bis 400° getrieben. Der schwarzbraun gefärbte, lackartige Destillationsrückstand war leicht löslich in Benzol und wurde nach dem Aufkochen mit wenig Tierkohle, Vertreiben des Benzols und Trocknen bei 200° der Analyse unterworfen, um auch hier das Verhältnis von C:H kennen zu lernen.

Reduktion des $C_{24}H_{12}O_9$.

Der sauerstoffreichere Wasserzersetzungskörper des Benzochinons lieferte bei der Reduktion unter gleichen Bedingungen fast dasselbe Bild, nur war etwas weniger Öl entstanden. Aus 8 g waren 6,5 g des schwarzen, wachsartigen Körpers gebildet worden. Die Vakuumdestillation des benzollöslichen Anteiles ergab zunächst ein nur farbloses Benzoldestillat, dessen letzte Tropfen eine eben noch braun erscheinende Lösung von Brom in Benzol entfärbten, die darauf kirschrot wurde. Zwischen 76 und 115° ging ein farbloser Tropfen von kampferartigem Geruche über. Zwischen $127-140^{\circ}$, und zwar hauptsächlich bei 133° ging eine farblose Flüssigkeit über, die Kampfergeruch mit dem von Gummiverbrennungsprodukten vereinigte, und zwischen $150-207^{\circ}$ gingen schwerer flüssige Tropfen über, die beim Stehen gelblich wurden mit schwach grünlichem Schein. Sie erinnerten im Geruche an Maschinenöl, warm auch an Speck. Auch hier wurde der Destillationsrückstand nach der Reinigung analysiert.

Reduktion von $C_{12}H_8O_4$.

1. Destillat: $100-154^{\circ}$ 0,1376 g Substanz 0,4242 CO_2 0,1506 H_2O
 Gef. 84,09% C 12,25% H
 woraus sich errechnet als Br.-Zss. $C_{12}H_{20}O_{0,4}$
 2. Destillat: $155-200^{\circ}$ 0,1187 g Substanz 0,3831 CO_2 0,1228 H_2O
 Gef. 87,98% C 11,57% H
 woraus sich errechnet als Br.-Zss. $C_{24}H_{33}$
- Ber. f. $C_{24}H_{33}$ 88,26% C 11,74% H
- Destillationsrückstand: 0,1454 g Substanz 0,4660 CO_2 0,1213 H_2O
 Gef. 87,40% C 9,33% H
 woraus sich errechnet als Br.-Zss. $C_{38}H_{45,40}O$

Reduktion von $C_{24}H_{12}O_9$.

1. Destillat: 127—140° 0,1537 g Substanz 0,4905 CO_2 0,1657 H_2O
 Gef. 87,02% C 12,06% H

woraus sich errechnet als Br.-Zss. $C_{12}H_{20}$

Ber. f. $C_{12}H_{20}$ 87,72% C 12,28% H

2. Destillat: 150—207° 0,067 g Substanz 0,0682 H_2O

Gef. 11,24% H

Ber. f. $C_{24}H_{38}$ 11,74% H

woraus sich errechnet als Br.-Zss. —

Destillationsrückstand: 0,1389 g Substanz 0,4318 CO_2 0,1097 H_2O

Gef. 84,76% C 8,84% H

woraus sich errechnet als Br.-Zss. $C_{24}H_{30}O$

Aus dem lückenhaften Resultate, das wir wiederholen werden, sobald uns unsere Mittel dies gestatten, geht immerhin so viel hervor, daß beide Körper die gleichen destillablen Reduktionsprodukte liefern, deren höchst hydriertes $C_{12}H_{20}$ darstellt. Der Siedepunkt dieser als Hauptprodukt der destillablen Reduktionsprodukte erscheinenden Verbindung, der gegen 133° bei 7—8 mm Druck liegen dürfte, weist auf einen monomolekularen Körper der Zusammensetzung $C_{12}H_8O_4$ als Ausgangsprodukt hin und erhärtet somit die durch die Molekulargewichtsbestimmung und Acetylierung gestützte Annahme der molekularen Zusammensetzung. Der in geringer Menge auftretende Körper $C_{24}H_{38}$ und die Zusammensetzung des Destillationsrückstandes weisen darauf hin, daß zunächst bei der Einwirkung von Jodwasserstoff neben einer Anhydrierung eine Kondensation mehrerer Moleküle eintritt.

Als Hauptprodukt der Reduktion entstanden aus 8,8 g $C_{12}H_8O_4$ 4,6 g eines schwarzen Waxes. Dieses lieferte nach dem Extrahieren mit Methylalkohol, Lösen in Pyridin, Fällen mit Methylalkohol, Digerieren mit 50 ccm 5% iger Salzsäure auf dem Wasserbade zur Entfernung der hartnäckig anhaftenden Pyridinspuren und 10maligem Digerieren mit 100 ccm Wasser 1,7 g einer ersten und 0,35 g einer zweiten Fällung eines braunschwarzen, pulvrigen Harzkörpers. Dieser konnte in keinem anderen Lösungsmittel als Pyridin gelöst werden und wurde durch W., Ma., A., Ae., Essigester, Bzl. und 33% ige

Ammoniaklösung sehr leicht, mit Eg., Pae. und Chlf. weniger rasch feinflockig gefällt. Er war alkaliunlöslich und haftete außerordentlich fest wachsartig an allen Gefäßen, mit denen er in Berührung kam, so daß deren Reinigung — selbst Salpeterschwefelsäure versagte — sehr lästig war. Er war schwer völlig zu trocknen.

1. Fällung	0,1535 g Substanz	0,4798 CO ₂	0,0868 H ₂ O
	Gef. 85,25% C	6,33% H	
Ber. f. C ₁₂ H ₁₀ O	84,68% C	5,93% H.	
2. Fällung	0,1378 g Substanz	0,4184 CO ₂	0,0793 H ₂ O
	Gef. 82,79% C	6,44% H.	

Trotz der leichten Löslichkeit des Körpers in Pyridin war sein Molekulargewicht darin durch die ebullioskopische Methode nicht zu ermitteln. Eine Siedepunktserhöhung trat nicht ein, vielmehr eine geringe Depression, wie sie auch bei Seifenlösungen beobachtet wird.

19,54 g Pyridin (I Kahlbaum rektifiziert, zwischen 116—117° übergehend),

0,0624 g Substanz. Depr. 0,010°, dazu 0,0522 g Substanz; weitere Depr. um 0,011°.

Wir haben uns die Frage vorgelegt, ob die Existenz eines derartigen, möglicherweise hochmolekularen Körpers als Hauptprodukt der Reduktion sowie die Existenz der Verbindung C₂₄H₃₈ nicht gegen die angenommene Molekulargröße des C₁₂H₉O₄ spräche. Aber die Tatsache, daß bei der Reduktion Temperaturen eingehalten wurden, die zu weiteren Kondensationen Veranlassung geben konnten, sowie die Tatsache, daß die zunächst durch wenige Daten erhärtete Molekulargröße durch die Existenz der gemischten Doppelchinon-Kondensationsprodukte und das Endprodukt der Reduktion C₁₂H₂₀ gestützt wird, ließen uns am C₁₂-Komplex festhalten.

Das bei der Reduktion von 8 g des Wasserzersetzungs-körpers C₂₄H₁₂O₉ entstandene schwarze Wachs (6,5 g) hinterließ nach dem Extrahieren mit Methylalkohol 4,65 g eines schwarzen, pulvrigen Wachses, das nach dem Umfällen aus Pyridin durch Methylalkohol 2,65 g eines braunschwarzen

Körpers lieferte. Eigenschaften und Aussehen waren analogen der oben beschriebenen Reduktionsprodukte.

0,1522 g Substanz 0,4585 CO₂ 0,0844 H₂O

Gef. 82,17% C 6,20% H, woraus Brutto-Zss.: C₁₂H_{10,78}O_{1,23}

0,1605 g Substanz 0,4783 CO₂ 0,0827 H₂O

Gef. 81,28% C 5,77% H, woraus Brutto-Zss.: C₁₂H_{10,14}O_{1,13}.

Aus dem methylalkohollöslichen Extrakt — 150 ccm — konnte durch Zusatz von 60 ccm SO₂-Wasser 0,1 g eines braunen Pulvers gefällt werden, dessen Zusammensetzung auf ein Zwischenprodukt der Reduktion hinweist.

0,0700 g Substanz 0,2058 CO₂ 0,0545 H₂O, daraus errechnet sich C₁₂H_{15,52}O_{1,25}.

Die Hauptmenge des methylalkoholischen Extraktes war damit jedoch nicht erfaßt.

Überblicken wir die Reihe der Reduktionsprodukte, die durch stufenweise Hydrierung aus C₁₂H₈O₄ und C₂₄H₁₂O₉ entstehen, so schälen sich drei Körper C₁₂H₁₀O, C₂₄H₃₈, C₁₂H₂₀ heraus. Da der erste der drei Körper alkalionlöslich ist, liegt die Möglichkeit nahe, daß zunächst zwei Hydroxylgruppen anhydriert worden sind.

Oxydation des C₁₂H₈O₄.

1 g C₁₂H₈O₄ wurde in einer Porzellanschale mit einigen Tropfen lauwarmer Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) verrieben, 60 ccm Salpetersäure (1,2) zugesetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Sogleich nach dem Zusetzen der Säure trat gelinde Reaktion unter Stickoxydentwicklung ein, während sich die Lösung schwach olivgrün färbte und der braune Körper schwarz wurde. Die mit Schaumblasen von N₂O₃ bedeckte rotbraune Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt und von dem schwarzen Bodenkörper abgenutscht. Das zum Auswaschen benutzte Wasser lief rötlich gefärbt ab. Er wurde getrocknet und mit Essigester extrahiert, der fast alles in Lösung brachte. Nach dem Abdunsten des Essigesters blieben 0,65 g eines tiefbraunen, amorphen Körpers, leicht löslich mit tiefrotbrauner Farbe in Essigester und Methylalkohol,

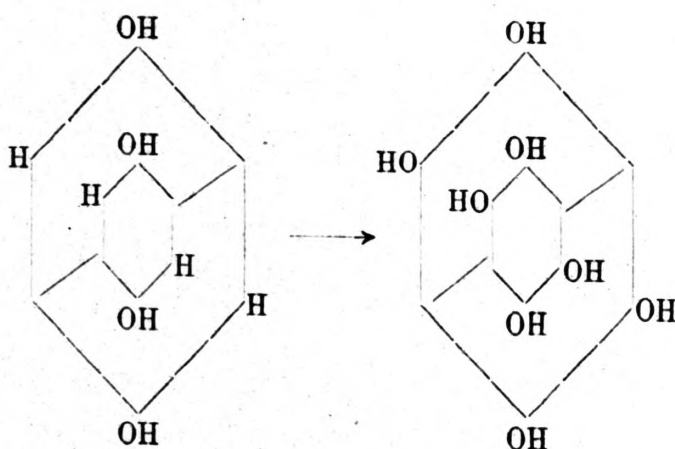
löslich in kochendem Wasser, spielend löslich in Alkalien, aus denen er durch Säuren flockig gefällt wurde.

0,1648 g Substanz 0,3115 CO₂ 0,0351 H₂O.

Ber. f. C₁₂H₈O₈ 51,41% C 2,88% H,

Gef. 51,56% C 2,38% H.

Die Analyse macht die Aufnahme von vier Hydroxylgruppen wahrscheinlich:



Wurde die Suspension von 1 g C₁₂H₈O₄ in 40 ccm Salpetersäure (1,2) auf dem Wasserbade erwärmt, so trat heftige Stickoxydentwicklung auf, der Bodenkörper verschwand und es entstand eine tiefgelbe Lösung, die beim Eindampfen eine ziegelrote, etwas hygroskopische, zähe, von Kristallen durchsetzte Kruste von stechendem Geruch und stechend saurem und sehr bitterem Geschmack hinterließ. Nach dem Lösen in Wasser und Versetzen mit 2 g Kupferacetat fielen schwach hellblaue Kriställchen. Sie wurden mit Wasser und Alkohol gewaschen und 48 Stunden im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute 0,7 g.

0,1826 g Substanz 0,1124 CO₂ 0,0111 H₂O; 0,1976 g Substanz 0,4 ccm N
0,0915 Cu.

Ber. f. $\begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix} > \text{Cu}$ 15,83% C 0,00% H 41,94% Cu,

Gef. 16,78% C 0,68% H 40,03% Cu.

Es liegt also unreines Kupferoxalat mit einem geringen Gehalte an Kristallwasser vor.

Aus dem alkaliunlöslichen Hitzezersetzungsprodukt des Chinons (5 g) konnte Oxalsäure durch Erwärmen mit 200 ccm

Salpetersäure (1,2) und Eindampfen bis auf 20 ccm in trapezförmigen, über zentimeterlangen Nadeln gewonnen werden (1 g).

Acidität 0,3298 g Substanz verbraucht 52,71 ccm $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge.
Ber. 52,35 ccm.

Aus der Mutterlauge wurde nach dem Verdünnen mit 80 ccm Wasser bei Siedehitze der Rest der Oxalsäure mit Kalziumacetat genau gefällt und aus dem Filtrat durch Zusatz von 5 g Kupferacetat in 100 ccm Wasser eine flockige, braune Fällung erhalten, die sich beim Aufkochen stark vermehrte. Ausbeute 0,25 g eines braunen Kupfersalzes. Nach weiterem Zusatz von Essigsäure zur Vermeidung einer Fällung von basischem Salz und weiteren 5 g Kupferacetat wurden wiederum 0,2 g gefällt.

0,2053 g Substanz 0,2608 CO₂ 0,0331 H₂O,
0,1823 g Substanz 3,75 ccm N 15° 760 mm.
Gef. 34,64% C 1,80% H 2,46% N.

Das bisher über die Chinonpolymerisation durch lückenlose Kernkondensation gesammelte Material läßt erkennen, daß hier eine eigenartige Klasse der organischen Körperwelt vorliegt. Wir glauben uns berechtigt, auch bei bisher unbekanntem Chinonen eine solche Polymerisation anzunehmen, wofür die Benzolkerne symmetrisch schwingungsfähige Wasserstoffatome tragen, und haben aus dieser Annahme einige Schlüsse abzuleiten versucht, die für die Physiologie der tierischen Zelle von Bedeutung sind.

Bereits in den einleitenden Worten hatten wir darauf hingewiesen, daß Chinonhumus bisweilen als Indikator auf Chinon dienen könne, wo jene zu unbeständig oder als Übergangsstufe der Phenoloxydation in zu geringen Mengen vorhanden seien, um nachweisbar zu sein. Solches ist möglicherweise der Fall bei der Melaninanhäufung¹⁾, die wir unter normalen

¹⁾ Zum Beweise der Zusammengehörigkeit der natürlichen Melanine mit unseren Körpern diene folgende Übersicht über ihre Bildung und Eigenschaften:

1. Sie entstehen als dunkel humusartige, nicht kristallisierende, unschmelzbare und in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlösliche

Verhältnissen bei der Bildung des Haut- und Haarpigmentes beobachten. Als Melanogen wird von Bloch das 3,4 Dioxy-

Verbindungen aus den aromatischen Kettengliedern des Eiweißmoleküls Tyrosin, Phenylalanin, Tryptophan, oder von diesen ableitbaren Verbindungen Adrenalin, 3,4 Dioxyphenylalanin, durch oxydative Prozesse. (Dr. Otto v. Fürth, Probleme der physiologischen und pathologischen Chemie Bd. 1, S. 522 ff., Verlag von F. C. W. Vogel, Leipzig 1912; Dr. med. Lina Stern, Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge im Tierorganismus, Verlag von G. Fischer, Jena 1914; Otto v. Fürth, Physiologische und chemische Untersuchungen über melanotische Pigmente, Sammelreferat Centralblatt f. allgemeine Pathologie und pathologische Anatomie Bd. 15, Nr. 15, S. 617 (1904); Dr. E. Meirowsky, Über den Ursprung des melanotischen Pigmentes der Haut und des Auges, Verlag von W. Klinkhardt, Leipzig 1908; Hans Eppinger, Über Melanurie, Biochem. Zeitschr. Bd. 28, S. 181 (1910); E. Abderhalden, Notizen, Diese Zeitschr. Bd. 78, S. 159; Bruno Bloch, Chemische Untersuchung über das spezifische, pigmentbildende Ferment der Haut, die Dopaoxydase, Diese Zeitschr. Bd. 98, S. 226 (1916/17); A. Bittorf, Zur Frage der Pigmentbildung bei der Addison'schen Krankheit, Arch. f. experimentelle Pathologie und Physiologie Bd. 75, S. 143 (1914); W. C. de Graaf, Über einen Alkapton enthaltenden Harn, Chemisch Weekblad Bd. 10, S. 477, C 1913 II 369.)

2. Die Brutto-Zusammensetzung weist in dem Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff auf das Vorhandensein kondensierter Ringe hin. Die Mittelzahlen aus Analysen verschiedener Forscher sind nach v. Fürth: C 55,25%, H 4,91%, N 11,26%, Atomrelation: C : H : N = 5,7 : 6 : 1 und aus den nach der Alkalischmelze entstandenen Melaninsäuren: C 59,3%, H 3,7%, N 11,4%, Atomrelation: C : H : N : O + S = 6 : 4,5 : 1 : 2.

3. Die Melanine enthalten meist S, Fe, Ca nebst anderen Aschenbestandteilen, die jedoch keine Klassenmerkmale darstellen.

4. Sie sind nach der Entziehung der anorganischen Bestandteile durch Säuren oder Schwefelammonium meist löslich in Soda und fixen Alkalien. Aus diesen Lösungen werden sie durch Säuren wieder gefällt.

5. Sie werden von starken Säuren fast ausnahmslos selbst beim Kochen kaum verändert.

6. Ihr Kohlenstoffskelett wird durch Oxydationsmittel unter völliger Zerstörung hauptsächlich in Oxalsäure übergeführt.

7. Bei der Behandlung eines gut gereinigten Melanins aus einer stark melanotischen Leber der Zusammensetzung 57,36% C, 5,34% H, 9,26% N, 1,70% S mit Bromwasserstoff und der zur Aboxydierung der Seitenketten ausreichenden Brommenge im Einschlußrohr erhielt H. Wolff (Hans Wolff, Zur Kenntnis der melanotischen Pigmente, Beitr. z. chem. Physiologie u. Pathologie Bd. V, S. 476 [1904]) aus 10 g Ausgangsmaterial 2,8 g einer

phenylalanin angesprochen. Unter pathologischen Verhältnissen finden wir bei Ochronose, Alkaptonurie, Addisson'scher Krankheit und Krebsgeschwülsten Melanine, bei denen Tyrosin als Melanogen von den meisten Physiologen angesehen wird. E. Friedmann¹⁾ hat den Abbau des Tyrosins zur Homogentisinsäure wahrscheinlich gemacht. Von beiden Melanogenen ist der Weg zum Melanin, der über das entsprechende Chinon läuft, verständlich. Bei dieser Melaninbildung bieten weitere oxydative Veränderungen der Seitenkette kein Hindernis; im Melaninmolekül²⁾ dürften die Seitenketten Gelegenheit zu weiteren intramolekularen Ringschlüssen und extramolekularen

zitronengelben Flüssigkeit der Zusammensetzung 61,31% C, 4,07% H, 11,11% N entspr. $C_{12}H_{20}O - C_{12}H_{18}O$, die wir als Reduktionsprodukte des aromatischen Kerns auffassen, während Wolff die Substanz als Xyliton, ein Kondensationsprodukt des Acetons, ansprach.

¹⁾ Beiträge zur chemischen Physiologie u. Pathologie Bd. 11, S. 304.

²⁾ Bei Versuchen zur Darstellung von Tyrosinmelanin erhielten wir beim Kochen von Tyrosin in heißgesättigter, wäßriger Lösung mit der 5fachen Menge Ammoniumpersulfat unter vorübergehendem Auftreten eines starken Aldehydgeruches, wahrscheinlich von Phenylacetaldehyd herrührend, eine Weinrotfärbung, die einer ziegelroten, flockigen Fällung wich. So entstanden aus 5 g Tyrosin 4,65 g eines hellgelben bis ziegelroten Pulvers, das in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich war. Die orientierende Analyse des Rohproduktes ergab:

0,1319 g Substanz 0,2943 CO₂ 0,0479 H₂O (b. 100° 12 Std. getr.),

0,1294 g „ 0,2912 CO₂ 0,0508 H₂O (b. 130° getr.),

Stickstoff-Bestg. n. Kjeldahl 0,2926 g Substanz verbr. 6,18 ccm $\frac{1}{10}$ n. HCl.

Gef. f. I 60,84% C 4,06% H 4,65% N,

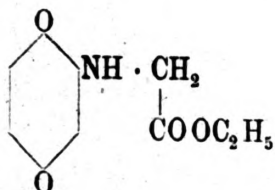
II 61,37% C 4,39% H 4,76% N.

Die Analysen weisen auf eine ungefähre Zusammensetzung: $C_{30}H_{24}N_2O_{11}$
 4 Mol. Tyrosin: $(C_6H_{11}NO_2)$ $C_{24}H_{44}N_4O_{11}$
 aboxydiert $C_6H_{20}N_2$

Diese Erythrotyrosinreaktion ist zum Nachweis von Tyrosin empfehlenswert. Sie tritt auch bei Gegenwart von Glykokoll und Alanin ein. Bei der Reagensglasprobe muß unter Schütteln heftig gekocht werden.

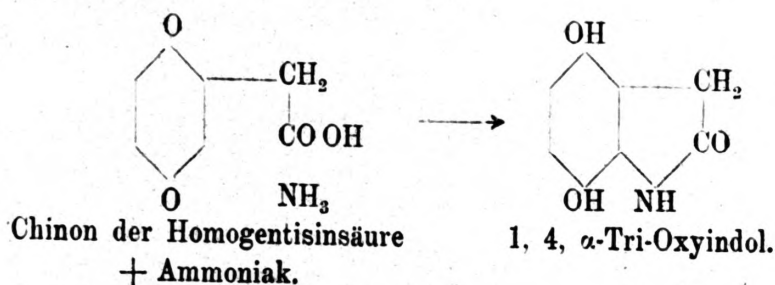
(K. Langheld B. 42, S. 2360 [1909]. Herr Prof. G. Schroeter hatte die Freundlichkeit, mich darauf hinzuweisen, daß hier möglicherweise eines der von E. Erlenmeyer jun. studierten Azlaktone vorliegen könne. S. z. B. Ann. Bd. 337, S. 265 [1904]).

Kondensationen geben. Von Eppinger¹⁾ und Abderhalden¹⁾ wurde darauf hingewiesen, daß bei Melanurie auch ein Indolkomplex — Tryptophan — auftreten könne. Falls unsere Annahme der Bildung von Chinonen als Zwischenprodukten der Oxydation im Tierkörper zutreffend ist, läge ein Übergang zu Indolen nicht außerhalb des Bereiches der Möglichkeit. Aus Chinon und Glykokollester erhielt E. Fischer²⁾ die Verbindung



deren Beziehungen zur Indolgruppe dazu reizen, ähnlichen Reaktionen unter Bedingungen, wie sie im Organismus vorliegen, nachzugehen. O. Mörner³⁾ beobachtete bei der Oxydation schwach alkalischer Homogentisinsäurelösungen neben Melaninen schöne rotviolette Farbstoffe, die vielleicht ebenso wie die von Poulsen⁴⁾ im Schweiß der Achselhöhlen, der pubes und den Genitofemoral-Falten bei Alkaptonurikern beobachteten blaugrünen oder grünspanartigen Schweißfarben ähnlichen Indigoidbildungen ihre Entstehung verdanken.

Z. B.



Die Annahme eines normalerweise über Chinon verlaufenden, oxydativen Eiweißabbaues⁵⁾ läßt bei dem reaktions-

¹⁾ l. c.

²⁾ BB. 43, S. 525 (1910).

³⁾ Diese Zeitschr. Bd. 78, S. 306 (1912).

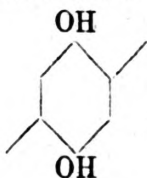
⁴⁾ Om ochronotiske Tilstande hos Mennesker ok Dyr., Kopenhagen 1910, S. 124.

⁵⁾ Daß Chinon von der tierischen Zelle nicht nur gebildet, sondern

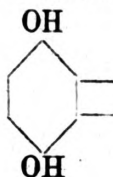
fähigen Charakter dieser Körper¹⁾ fast allen Zellenbausteinen gegenüber, insbesondere den basischen des Zellkernes, Reiz-

auch aufgespeichert zu werden vermag, zeigten Béhal und Phisalix, C 1901, 191, Compt. rend. Bd. 131, S. 1004 (1900).

¹⁾ Bekannt ist die Reaktionsfähigkeit gegen Wasser, Ammoniak, Amine, Harnstoff, Arylamine, Pyrrole, Alkohole, Phenole, Aldehyde, Thiophenol, Blausäure, Stickstoffwasserstoffsäure, reaktionsfähiges Methylene, Salzsäure, Schwefelsäure, Diarylsulfone, ungesättigte Kohlenstoffatome, und zwar läßt sich in den meisten Fällen die entstehende Verbindung vorhersagen, wenn man das Chinon als C-Radikal



mit freien p-Stellen formuliert und den Addenden in H. und den Rest gespalten addiert. In sekundärer Reaktion entstehen meist infolge der oxydierenden Wirkung überschüssig vorhandene Chinone die entsprechenden substituierten Chinone. Bisweilen wird der nach der p-Stellung wandernde H. abgefangen und es treten zwei Reste in p-Stellung ein. In diesen Fällen bilden sich neben den Additionsprodukten die entsprechenden Mengen Hydrochinon. Es sind nur wenige Fälle bekannt, in denen nicht p-, sondern o-ständige Wasserstoffatome am Chinonkern schwingen, unter intermediärer Bildung des Kohlenstoff-Radikals



z. B. die zum Dicyanhydrochinon führende Reaktion mit Blausäure (Johannes Thiele und J. Meisenheimer, B. 33, S. 675 [1900], Thiele und Günther, Ann. Bd. 349, S. 45 [1906]), die zu Triazolen führende Umsetzung mit Diazobenzolimid (Ludwig Wolff, Ann. Bd. 394, S. 68 [1913], möglicherweise auch die von Pechmann und Seel anders gedeutete Einwirkung von Diazomethan, B. 32, S. 2292 [1899].)

In der Form des Sauerstoffradikals



erscheinungen vorhersehen, sobald Chinogenanhäufungen auftreten¹⁾, sei es, daß diese von außen auf den Zellenstaat eindringen, sei es, daß die Abbaufemente ihren Dienst versagen. Mit dem ersten Falle haben wir es z. B. bei den Berufskrebsen²⁾, dem Phenol-, Paraffin-, Schornsteinfegerkrebs, dem Anilin- und Benzidinarbeiterkrebs und den experimentell mit chinoiden oder chinogenen Farbstoffen³⁾ und zyklischen Komplexen erzeugten Krebsen zu tun, während zur zweiten Gruppe die Stoffwechselkrankheiten Alkaptonurie⁴⁾, Krebs⁵⁾, Ochronose⁶⁾, Addisson⁷⁾, möglicherweise auch die Zuckerkrankheit⁸⁾, gehören.

dürfte das Chinon bei den von Giovanni Ortoleva, Gazz. chim. ital. Bd. 33 I, S. 164, C 1903 II, 1408 studierten Additionsverbindungen mit Pyridin- und Chinolinsalzen, den von Schmidlin, Wohl und Thommen untersuchten Triphenylmethyladditionsprodukten, B. 43, S. 1298 (1910) und den Additionsverbindungen von Staudinger und Bereza, Ann. Bd. 380, S. 243 (1911) mit Diphenylketen in Reaktion getreten sein.

¹⁾ T. Furuta, C 1902 II 385, Giftwirkungen von Chinon. E. Erdmann u. Vahlen, Über die Wirkungen des p. Phenylendiamins und Chinondiimins, C 1905 II, 1809. Arch. f. exp. Pathologie und Pharmak. Bd. 53, S. 401.

²⁾ Die Lehre von der Krebskrankheit, Dr. Jakob Wolff, II. Teil, S. 141—149, Verlag von Gustav Fischer, Jena 1911. Über bösartige Blasengeschwülste bei Arbeitern der organisch-chemischen Großindustrie. Inaug.-Diss. a. der Univ. Frankfurt a. M. Dr. Max Nassauer.

³⁾ Z. B. Sudan III (diazotiertes Amidoazobenzol, gekuppelt mit β -Naphthol), Scharlach R (diazotiertes Amidoazotoluol + β -Naphthol), Amidoazotoluol oder organische Basen wie p. Toluidin und α -Naphthylamin. Neuere Ergebnisse in der Erforschung des Chemismus des Carzinoms. Dr. Leonhard Wacker, Würzburger Abhandlungen aus dem Gesamtgebiet der praktischen Medizin Bd. 9, Heft 6, S. 141 (1911).

⁴⁾ Oskar Groß, Über den Einfluß des Blutserums des Normalen und des Alkaptonurikers auf Homogentisinsäure. Biochem. Zeitschr. Bd. 61, S. 165 (1914).

⁵⁾ Dr. B. Brahn, Fermentstudien bei der Krebskrankheit. Bericht über die Tätigkeit im Universitätsinstitut für Krebsforschung an der Königlichen Charité in Berlin 1. April 1915 bis 1. April 1916 von Prof. Dr. med. Ferdinand Blumenthal.

⁶⁾ Dr. Leonhard Wacker l. c. S. 143. Otto von Fürth, Probleme Bd. 1, S. 55 l. c.

⁷⁾ A. Bittorf, Zur Frage der Pigmentbildung bei der Addissonschen Krankheit. Archiv für experimentelle Pathologie und Physiologie Bd. 75, S. 143 (1914).

⁸⁾ Bekannt ist, daß Alkaptonbildner auch Aceton- und Acetessig-

Wir haben natürlich darüber nachgedacht, ob sich aus der erörterten Theorie Gesichtspunkte für die Krebstherapie ergäben. Dem kranken Organismus könnte das Überschreiten der Chinonschwelle durch die Mittel erleichtert werden, die in vitro wirken, also durch Lichteinwirkung, Wärmezufuhr, Alkalisierung. Wir sehen, daß die Belichtung und Alkalisierung mit Kalk, Alkalisilikaten, Cholin schon eine bedeutende Rolle in der Krebsbehandlung spielen. Das wirksamste Mittel und das einzige von Dauer dürfte in der Kräftigung der abbauenden Fermente zu suchen sein.

Schließlich liegt uns die angenehme Pflicht ob, all denen, die unsere Arbeit gefördert und uns eine Arbeitsmöglichkeit gewährt haben, hierfür zu danken. Vor allem Herrn Prof. G. Schroeter, der uns freundlichst sein Institut zur Verfügung stellte, sodann dem Direktor des Instituts für Krebsforschung zu Berlin, Herrn Prof. Dr. med. Blumenthal, der uns auf die neueste medizinische Literatur hinwies, und unserer Assistentin, Fräulein Margarete Ilter, die uns in den Kriegsjahren als gewissenhafte Mitarbeiterin zur Seite stand. Für die sorgfältige Ausführung der in unserer Arbeit angeführten Elementaranalysen danken wir Herrn Präparator Wetzell.

säurebildner sind. S. O. von Fürth, Probleme I, S. 53. Für den Abbau des Chinons im Organismus dürfte nicht nur die von Richard Kempf (Journ. f. prakt. Chemie, N. F. 83, S. 329 [1911]) studierte oxydative Sprengung in Maliinsäure, Traubensäure, Ameisensäure, Kohlensäure, sondern auch die von Fr. Fichter Ann. Bd. 361, S. 363 (1908) untersuchte Alkalisplaltung der Dioxychinone von Bedeutung sein, die bei dem einfachsten Vertreter als dem ersten Oxydationsprodukt des Benzochinons über die Ketovalerolaktonkarbonsäure- β -Oxybuttersäure zu Brenztraubensäure und Aceton führen dürfte.
