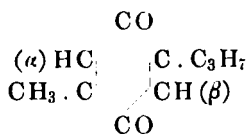


276. K. Schniter: Ueber die isomeren Chlor- und Brom-Thymochinone.

(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

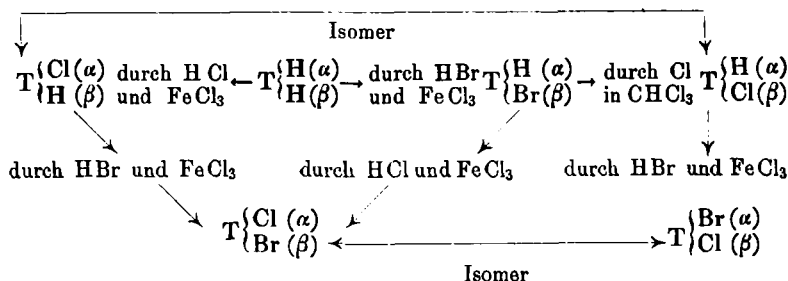
Das unerwartete Ergebniss der Arbeit von Prof. Hantzsch, nach welcher sämmtliche Anilsäuren Paraderivate sind, während sie nach Lewy der Orthoreihe zugehören sollen, liess es nicht überflüssig erscheinen, über die Isomerieverhältnisse der Chinone, trotz vielfacher Behandlung dieser Frage, immer noch einige ergänzende Versuche anzustellen. So schien es namentlich aus hier nicht anzugebenden Gründen der Mühe werth zu sein, im Thymochinon die Ungleichwerthigkeit der beiden in Parastellung befindlichen Kernwasserstoffatome und deren Verhalten gegenüber Halogenen zu constatiren. Und obgleich hierbei bezüglich des ersten Punktes das nach allen herrschenden Anschauungen über die Constitution der Chinone vorauszusagende Resultat gewonnen wurde, so sind doch die Ergebnisse der Untersuchung in letzterer Hinsicht erwähnenswerth, ganz abgesehen davon, dass die Kenntniss gerade der Monosubstitutionsproducte des Thymochinons bisher nur eine lückenhafte gewesen ist.

Die Ungleichwerthigkeit der beiden mit α und β bezeichneten Wasserstoffatome im Thymochinon



ist schliesslich durch den Nachweis der Existenz zweier isomerer Chlorbromderivate bestätigt worden, wie dies nicht anders zu erwarten war. Unerwartet war es jedoch, dass man identische Chlorbromthymochinone erhielt, gleichviel ob — durch Anlagern von Halogenwasserstoff und nachherige Oxydation — zuerst Chlor, und dann Brom eingeführt wurde, oder umgekehrt; eine Thatsache, die nur dadurch zu erklären ist, dass hierbei nicht ein und dasselbe Wasserstoffatom durch das zunächst eingeführte Halogen vertreten wird, sondern dass gerade das bei zuerst erfolgender Chlorirung intact bleibende Atom durch Brom zunächst ersetzt wird und umgekehrt. Der Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme wird dadurch erbracht, dass aus dem auf obigem Wege erhaltenen Monobromthymochinon durch Einwirkung von Chlor in Chloroformlösung unter einfachem Ersatz des Broms durch Chlor ein neues Monochlorthymochinon hervorgeht, welches mit dem durch Salzsäure und Eisenchlorid aus Thymochinon direct dargestellten isomer ist, und dass man erst aus diesem durch Bromirung zum zweiten Chlorbromthymochinon gelangt.

Diese Beziehungen werden durch folgendes Schema übersichtlicher, in welchem die Thymochinonformel mit den beiden in Betracht kommenden Wasserstoffatomen einfach durch das Symbol $T \begin{smallmatrix} H(\alpha) \\ H(\beta) \end{smallmatrix}$ bezeichnet.



In Folgendem wird in aller Kürze die Beschreibung dieser bisher entweder noch nicht, oder wenigstens noch nicht rein erhaltenen Körper sowie der zugehörigen, sämtlich dargestellten Hydrochinone gegeben:

Die Monosubstitutionsproducte lassen sich aus dem Thymochinon durch directe Einwirkung von Halogenen schon nach früheren Beobachtungen von Carstanjen¹⁾ nie frei von Dihalogenderivaten erhalten; sie sind daher stets durch Anlagerung von Halogenwasserstoff und nachherige Destillation der so gewonnenen halogenisirten Hydrochinone mit Eisenchlorid dargestellt worden. Die Reduction der Chinone zu Hydrochinonen wird auch hier um so schwieriger, je halogenreicher dieselben sind; so lassen sich die Chlorbromderivate nur nach Goldschmidt und Schmid²⁾ durch Hydroxylamin reduciren.

α -Chlorthymohydrochinon $TH_2 \begin{smallmatrix} Cl(\alpha) \\ H(\beta) \end{smallmatrix}$; beim Eintragen von pulverisirtem Thymochinon in bei 0° gesättigte Salzsäure unter Abkühlung entstehend; nach 24stündigem Stehen aus Lignoïn umkrySTALLISIRT; lange, seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 70°, leicht löslich in Alkohol und Aether, kaum in Wasser, schwierig in Lignoïn.

Ber. für $C_{10}H_{13}ClO_2$
Cl 17.7

Gefunden
18.0 pCt.

α -Chlorthymochinon $T \begin{smallmatrix} Cl(\alpha) \\ H(\beta) \end{smallmatrix}$; durch Destillation des Hydrochinons mit Eisenchloridlösung als gelbliches, bewegliches Oel übergehend, auch bei wochenlangem Stehen in der Kälte nicht erstarrend. Mit Wasserdampf leicht flüchtig, aber nicht unzersetzt siedend, leicht

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. (2), 3, 55.

²⁾ Diese Berichte XVII, p. 2060.

in Alkohol und Aether löslich, mit Salzsäure und Eisenchlorid Dichlorthymochinon liefernd.

Ber. für $C_{10}H_{11}ClO_2$
Cl 17.9

Gefunden
18.0 pCt.

β -Bromthymohydrochinon $TH_2\left\{ \begin{smallmatrix} H(\alpha) \\ Br(\beta) \end{smallmatrix} \right.$, ganz wie das oben beschriebene Chlorderivat erhalten, bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 53° ; enthält, wie gezeigt werden soll, das Brom nicht an Stelle desjenigen Wasserstoffatoms, welches in den durch analog entstandenen Chlorderivaten durch Chlor vertreten ist.

β -Bromthymochinon $T\left\{ \begin{smallmatrix} H \\ Br \end{smallmatrix} \right.$, ebenfalls wie das Monochlorderivat dargestellt und gleich diesem, allerdings ebenfalls ohne Garantie der Einheitlichkeit, schon früher von verschiedener Seite nebenbei beschrieben, ist fest und bildet prachtvoll glänzende, gelbe Blätter vom Schmelzpunkt 45° .

Ber. für $C_{10}H_{11}BrO_2$
Br 32.9

Gefunden
32.7 pCt.

α -Chlor- β -bromthymohydrochinon $TH_2\left\{ \begin{smallmatrix} Cl(\alpha) \\ Br(\beta) \end{smallmatrix} \right.$ entsteht sowohl durch Behandlung der α -Chlorverbindung mit Bromwasserstoff, als auch des letztbeschriebenen β -Bromderivates mit Chlorwasserstoff; allerdings nur schwierig, und noch langsamer im ersteren Falle, so dass die Gewinnung aus dem ausschliesslich beschriebenen Chinon durch Reduction vorzuziehen ist. Es wird am besten aus alkoholischer Lösung durch Füllen mit Wasser krystallisirt erhalten, und bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 63° .

α -Chlor- β -bromthymochinon $T\left\{ \begin{smallmatrix} Cl(\alpha) \\ Br(\beta) \end{smallmatrix} \right.$; durch Destillation des vorher beschriebenen Hydrochinons mit Eisenchlorid, am bequemsten aber aus dem α -Chlörchinon durch vorsichtige Bromirung direct zu erhalten. Hierbei verwandelt sich der flüssige Körper unter Erwärmung und Entwicklung von Bromwasserstoff in das feste Chlorbromderivat, welche aus siedendem Alkohol in goldgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 87° krystallisirt. Schweflige Säure regenerirt unter keinen Umständen des Hydrochinon, wohl aber freies Hydroxylamin. Löst man das Chinon in Alkohol, fügt das $1\frac{1}{2}$ fache Gewicht salzsaures Hydroxylamin sammt der zur Zersetzung nöthigen Menge Soda-lösung hinzu, so tritt eine heftige Reaction ein und nach kurzer Zeit ist nur Hydrochinon in der Lösung vorhanden, das wie üblich isolirt wird. — Die Chlor- und Brombestimmung des Chinons ergab:

Ber. für $C_{10}H_{10}ClBrO_2$
Cl + Br 41.6

Gefunden
41.1 pCt.

Wenn es schon die Entstehung ein und desselben Chlorbromthymochinons sowohl aus Monochlor- als auch aus Monobromthymochinon wahrscheinlich macht, dass in jenem das Chlor ein anderes Wasserstoffatom substituiert habe, als das Brom in diesem, so wird dies folgendermaassen bewiesen.

Wenn man in die Lösung des zuletzt besprochenen Bromthymochinons in Chloroform unter guter Kühlung Chlor bis zur Sättigung einleitet, so erhält man zufolge der Analyse unter einfacher Substitution des Broms durch Chlor ein dem oben als α -Chlorthymochinon bezeichnetes isomeres β -Chlorthymochinon $T \begin{smallmatrix} H(\alpha) \\ Cl(\beta) \end{smallmatrix}$; dasselbe ist allerdings ebenfalls ölig, und nur durch Destillation mit Wasserdämpfen zu reinigen, war alsdann aber vollständig bromfrei

Ber. für $C_{10}H_{11}ClO_2$	Gefunden
Cl 17.9	17.7 pCt.

und unterscheidet sich vom isomeren α -Derivat einmal dadurch, dass das auf analoge Weise durch Hydroxylamin dargestellte β -Chlorhydrothymochinon auf keine Weise fest erhalten werden konnte, sodann aber noch charakteristischer dadurch, dass es nach den für die Gewinnung des obigen Chlorbromthymochinons gegebenen Vorschriften übergeht in das isomere

β -Chlor- α -bromthymochinon $T \begin{smallmatrix} Br(\alpha) \\ Cl(\beta) \end{smallmatrix}$; dasselbe bildet zwar ebenfalls gelbe Blätter, indess von etwas rötherer Nüance, schmilzt aber um 9° niedriger, also bei 78° .

Ber. für $C_{10}H_{10}ClBrO_2$	Gefunden
Cl + Br 41.6	41.2 pCt.

Endlich liefert es auch bei aller sonstiger Aehnlichkeit mit seinem Isomeren, durch Hydroxylamin ein mit dem oben beschriebenen isomeres

β -Chlor- α -bromthymohydrochinon $TH_2 \begin{smallmatrix} Br(\alpha) \\ Cl(\beta) \end{smallmatrix}$ von dem Schmelzpunkt 56° , während die entsprechende Verbindung aus dem höher schmelzenden Chlorbromderivat erst bei 73° flüssig wird.

Zürich. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.