

380. Th. Zincke: Ueber Derivate des Ortho-Benzochinons.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 3. Juni.)

Seitdem es Stenhouse und Groves gelungen ist, aus dem Naphtalin ein zweites, der Orthoreihe angehöriges Chinon, das β -Naphtochinon darzustellen, dürfte es wohl nicht an Versuchen gefehlt haben, auch den einfachsten Kohlenwasserstoff der Benzolreihe, das Benzol selbst, in ein Orthochinon überzuführen, um so mehr, als die nächstliegenden Ausgangspunkte für dasselbe, das *o*-Amidophenol und das Brenzcatechin leicht zugänglich sind; letzteres muss, falls thatsächlich ein *o*-Benzochinon existirt, das Hydrochinon desselben sein.

Erfolg haben diese Versuche augenscheinlich nicht gehabt; das *o*-Benzochinon ist bis jetzt unbekannt geblieben und auch mir ist es trotz zahlreicher Versuche nicht geglückt, desselben habhaft zu werden. Da ich aber an der Existenz jenes *o*-Chinons nicht zweifeln konnte, so habe ich den Versuchen eine andere Richtung gegeben und zunächst Halogenderivate des *o*-Benzochinons darzustellen gesucht; wie ich glaube, ist mir dieses jetzt gelungen und habe ich das Tetrabrom- und Tetrachlor-*o*-Benzochinon in Händen.

Die ersten Versuche wurden mit *o*-Amidophenol angestellt; im Hinblick auf die Leichtigkeit, mit welcher sich α -Amido- β -naphtol durch Chlor in Dichlor- β -naphtochinon verwandeln lässt¹⁾, wurde erwartet, dass ersteres bei gleicher Behandlung ein Tetrachlor-*o*-chinon geben werde. Diese Erwartung hat sich vorläufig nicht erfüllt; das Chlor wirkt zwar energisch in essigsaurer Lösung auf *o*-Amidophenol ein, die entstehenden farblosen Producte dürften aber wohl schon Additionsproducte sein, wie sie auch aus dem Amido- β -naphtol erhalten werden.

Das Brenzcatechin lässt sich dagegen in die oben genannten Chinonderivate überführen; man muss zunächst die 4 Wasserstoffatome durch Halogen ersetzen und kann dann die beiden Hydroxylgruppen oxydiren, als Oxydationsmittel sind brauchbar: Salpetersäure, Chlor, Brom und Chromsäure, während Eisenchlorid nicht zum Ziele führt²⁾.

Die Oxydation verläuft aber nicht immer in der gewünschten Weise, sie geht namentlich bei Anwendung von Chlor und Brom leicht

¹⁾ Zincke und Fröhlich, diese Berichte XIX, 2493.

²⁾ Mit Eisenchlorid habe ich viele Versuche angestellt, da ich glaubte, die entstehenden blauen Verbindungen isoliren zu können; einigermaassen gelungen ist es beim Tribrompyrogallol, die leichte Zersetzbarkeit verhinderte aber die weitere Untersuchung.

zu weit, es entstehen dann — wahrscheinlich durch Addition — farblose Producte; auch Chromsäure wirkt leicht zu energisch ein, so dass Salpetersäure vorläufig das geeignetste Oxydationsmittel sein dürfte.

Erschwert wird die Darstellung der betreffenden Derivate noch dadurch, dass sie sich beim Umkrystallisiren leicht verändern, selbst dann, wenn man in der Kälte mit wasserfreien Lösungsmitteln arbeitet.

Tetrabrom-*o*-Benzochinon, $C_6Br_4O_2$.

Zur Darstellung kann man verschieden verfahren: Am besten geht man von Tetrabrombrenzcatechin aus, welches aus dem Brenzcatechin durch Bromiren in Chloroformlösung oder durch Zusammenreiben mit trockenem Brom erhalten wird und sich durch Umkrystallisiren aus Eisessig reinigen lässt. Dasselbe bildet farblose, durchsichtige Prismen, welche an der Luft rasch verwittern und undurchsichtig werden, es schmilzt bei $192-193^{\circ}$ (Stenhouse giebt 187° an); aus Alkohol krystallisirt es in feinen langen Nadeln.

Um das Tetrabrombrenzcatechin zu oxydiren, löst man es in warmem Eisessig, lässt etwas erkalten und fügt überschüssige Salpetersäure von 1.4 specifischem Gewicht zu, welche vorher mit Eisessig verdünnt ist. Die Flüssigkeit färbt sich sofort tief roth, man lässt einige Minuten stehen und verdünnt dann vorsichtig mit Wasser. Bei gut gelungener Operation kann man Alles ausfällen, sonst ist es besser, nur wenig Wasser zuzusetzen, das Chinonderivat fällt als tief rother krystallinischer Niederschlag zuerst aus, während Nebenproducte in Lösung bleiben.

Will man Brom oder Chlor zur Oxydation verwenden, so löst man in Eisessig, erhitzt bis nahe zum Sieden und setzt überschüssiges Brom hinzu oder leitet einen kräftigen Strom von Chlor ein. Bei Anwendung von Chlor ist das Ende der Reaction schwer zu erkennen, leichter ist dieses bei Anwendung von Brom der Fall, doch entstehen auch hier oft hellere oder missfarbige Producte.

Da das Tetrabrombrenzcatechin bei Gegenwart von Eisessig aus dem Brenzcatechin sich herstellen lässt, so kann man auch direct von dem letzteren ausgehen. Man löst 1 Theil Brenzcatechin in 15 bis 20 Theilen Eisessig, erhitzt bis nahe zum Sieden und fügt 10 bis 12 Theile Brom hinzu, hält noch einige Zeit heiss und fällt dann mit Wasser. Auf diese Weise habe ich mehrfach ausgezeichnete Resultate erhalten, ebenso oft aber auch unter anscheinend gleichen Bedingungen kein Chinon, sondern missfarbige Körper bekommen.

Zur Reinigung löst man das gut ausgewaschene und getrocknete Chinon in möglichst wenig heisser Essigsäure und lässt rasch erkalten. Dabei bleibt verhältnissmässig viel in Lösung, auch scheint die Essigsäure nicht ganz ohne Einwirkung zu sein, trotzdem ist sie das beste Lösungsmittel. Anfangs benutzte ich Gemische von Aether und Benzin,

doch verwandelt sich hierbei häufig ein grosser Theil des Chinonderivats in eine weisse krystallinische Substanz, welche mit Natronlauge ein schwerlösliches Salz giebt.

Das Tetrabrom-*o*-benzochinon krystallisirt in dicken, dunkel granatrothen fast undurchsichtigen Prismen und Tafeln oder bei raschem Abkühlen in dunkelrothen, durchsichtigen Blättern von schönem Metallglanz. Es schmilzt bei 150—151° und ist in Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig leicht löslich, in Benzin schwer löslich.

0.197 g gaben 0.1218 g Kohlensäure und 0.0023 g Wasser.

0.1867 g gaben mit Kalk gebleicht 0.333 g AgBr.

	Berechnet	Gefunden
C	16.98	16.85 pCt.
H	00.00	0.12 »
Br	75.24	75.89 »

Ausgezeichnet ist das Tetrabrom-*o*-Chinon durch seine oxydirenden Eigenschaften; es gleicht in dieser Beziehung dem Chloranil resp. Bromanil; so werden z. B. Dimethylanilin und Methylidiphenylamin in essigsaurer Lösung zu blauen Farbstoffen oxydirt; Hydrochinon geht in ätherischer Lösung in Chinon resp. Chinhydron über, aus Bromwasserstoffsäure wird Brom frei gemacht. Bei all' diesen Reactionen wird jedenfalls das entsprechende Hydrochinon, also Tetrabrombrenzcatechin gebildet; direct nachgewiesen habe ich die Bildung desselben bei dem Versuch mit Hydrochinon und mit Bromwasserstoff; in letzterem Falle muss man in essigsaurer Lösung arbeiten, da concentrirte wässrige Bromwasserstoffsäure andere Producte erzeugt. Auch beim Kochen der wässrig-alkoholischen Lösung tritt theilweise Reduction ein; leicht und glatt erfolgt dieselbe durch Zusatz von schwefliger Säure, man erhält sofort reines Tetrabrombrenzcatechin.

Auch einen chinhydronartigen Körper habe ich darstellen können, man erhält denselben, wenn gleiche Theile gebromtes Chinon und Tetrabrombrenzcatechin, in Aether oder Benzol gelöst, gemischt werden; beim Verdunsten hinterbleiben schwarze glänzende Nadelchen, welche gegen 110° ihre Farbe ändern und zu einer bräunlichen Flüssigkeit zusammensintern.

Mit Anilin und *p*-Toluidin bildet das Tetrabrom-*o*-Chinon charakteristische Verbindungen; das Anilinderivat, in essigsaurer Lösung dargestellt, bildet blauschwarze glänzende Blättchen oder schwarze glänzende dicke Nadeln, welche bei 172—173° schmelzen. Der Analyse zufolge sind mehrere Anilinreste eingetreten und ist die Verbindung vielleicht als ein Derivat des *p*-Benzochinons anzusehen, als Dianilidobibrombenzochinonanilid, worüber weitere Versuche entscheiden sollen.

Mit Alkali zusammengebracht, nimmt das Tetrabrom-*o*-Chinon eine grüne Farbe an und löst sich dann langsam zu einer fast farblosen Flüssigkeit, aus welcher Säuren weisse Flocken fallen, welche zum Theil aus Tetrabrombrenzcatechin zu bestehen scheinen, so dass also auch hier das Chinon oxydirend gewirkt hätte; ob gleichzeitig eine Reaction ähnlich der beim Dichlor- β -Naphthochinon stattfindet, welche zu einer Säure: $C_5Br_4(OH)COOH$ führen müsste, kann ich erst nach Darstellung grösserer Quantitäten des Chinons entscheiden.

Tetrachlor-*o*-Benzochinon, $C_6Cl_4O_2$.

Diese Verbindung lässt sich weniger leicht darstellen, weil das Tetrachlorbrenzcatechin schwieriger zugänglich ist; man erhält letzteres durch Einleiten von Chlor in eine heisse concentrirte Lösung von Brenzcatechin in Eisessig; es scheidet sich dabei in feinen Nadeln ab und wird durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. Farblose, durchsichtige Nadeln oder dicke Blätter, welche wie das entsprechende Bromderivat beim Liegen an der Luft verwitern und undurchsichtig werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 174° .

Durch Oxydation mit Salpetersäure erhält man daraus das Chinon, welches auch direct aus Brenzcatechin durch Einleiten von Chlor in eine heisse essigsäure Lösung dargestellt werden kann. Man unterbricht das Einleiten des Chlors, sobald die Flüssigkeit eine intensiv rothgelbe Farbe angenommen hat, da bei weiterem Einleiten Entfärbung und Bildung eines weissen Körpers stattfindet, welcher durch Wasser in farblosen, krystallinischen Flocken ausgefällt wird. Wahrscheinlich liegt hier ein Additionsproduct oder ein Chloroxylderivat vor.

Das Tetrachlor-*o*-chinon gleicht im Aeusseren, sowie in seinem Verhalten dem entsprechenden Bromderivat; es ist nicht ganz so dunkel gefärbt und löst sich leichter in Eisessig, so dass beim Umkrystallisiren etwas Wasser zugesetzt werden muss. Der Schmelzpunkt liegt bei $131-132^{\circ}$.

Das oben beschriebene Bromderivat, welches ich als Tetrabrom-*o*-Benzochinon auffasse, hat Stenhouse ¹⁾ bereits in Händen gehabt und als Erythrobrombrenzcatechin mit der Formel: $C_{18}H_2Br_{10}O$. beschrieben; er erhielt es durch Einwirkung von Brom und Wasser auf Tetrabrombrenzcatechin und beobachtete den Schmelzpunkt 139° ²⁾.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 177, 197.

²⁾ Auch aus dem Pyrogallol hat Stenhouse in ähnlicher Weise Verbindungen erhalten, in welchen er 18 At. Kohlenstoff annimmt. In der Hoffnung, dass auch hier einfachere Körper vorliegen würden, habe ich Herrn Theurer zu einer eingehenden Untersuchung dieser wenig bekannten Körper

Ich habe die Versuche von Stenhouse wiederholt und dabei eine Verbindung erhalten, welche in allen ihren Eigenschaften genau mit dem Oxydationsproduct aus Tetrabrombrenzcatechin übereinstimmte. Stenhouse hat die Verbindung demnach nicht in reinem Zustand erhalten, woraus sich seine Analysenresultate erklären.

Die von mir ausgeführten Analysen stimmen ausreichend mit der Formel $C_6Br_4O_2$ überein und es könnte sich nur noch fragen, ob nicht das Molekül ein doppelt oder dreifach grösseres ist, z. B. durch die Formel: $C_6Br_4<\begin{smallmatrix} O-O \\ O-O \end{smallmatrix}>C_6Br_4$, ausgedrückt werden muss. Solche Verbindungen werden natürlich auch oxydirend wirken können und ihre Bildung ist ebenso leicht möglich wie die der einfachen Verbindung.

Vorläufig glaube ich aber die Oxydationsproducte als Tetrabrom- und Tetrachlor-*o*-Benzochinon ansprechen zu dürfen, welche natürlich sowohl Superoxyde, als auch Diketone sein können.

Weitere Versuche bleiben vorbehalten und sollen dieselben auch auf die Protocatechusäure ausgedehnt werden.

381. A. Michaelis: Ueber die Dampfdichte des Tellurtetrachlorids und über die Valenz des Tellurs.

[Mittheilung aus dem organischen Laborat. der Kgl. technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 3. Juni.)

Von den Elementen der Sauerstoff- resp. Schwefelgruppe waren bis jetzt nur solche im Dampfzustande beständige Verbindungen bekannt, welche auf 1 Atom eines jener Elemente zwei einwerthige Atome enthalten. Schwefel, Selen und Tellur bilden zwar Verbindungen von der Zusammensetzung SCl_4 , $SeCl_4$, $TeCl_4$, aber die erstere Verbindung ist nur im flüssigen Zustande bei -21° beständig¹⁾,

veranlasst. Dieselbe hat eine Reihe neuer Verbindungen kennen gelehrt, aber über die Moleculargrösse bis jetzt noch keinen Aufschluss gegeben; es scheint sich hier in der That um recht complicirte Verbindungen zu handeln.

¹⁾ Diese Berichte XI, 2009.