

säure aus symmetrischem Tribromphenol entweder ebenfalls durch eine der oben nachgewiesenen sehr ähnliche Verschiebung der Substituenten im Chinonmolekül zu erklären sein, oder in der Entstehung der von Nietzki und mir als *p*-Derivat erkannten Nitranilsäure aus *m*-Dinitrohydrochinon ihr Analogon finden<sup>1)</sup>. Wie hier intermediär Tetranitrochinon gebildet wird, so könnte auch dort das disponibel werdende Brom des Tribromphenols vorübergehend Tetrabromchinon entstehen lassen, um so mehr, als dasselbe auch in den letzten Phasen dieser keineswegs glatten Reaction beobachtet worden ist.

Wie dem auch sein möge, jedenfalls wird man auch fernerhin Substanzen ohne erkennbare Unterschiede nicht nur als »scheinbar« identisch auffassen; es bleiben daher Chlor-, Brom- und Nitranilsäureparaderivate. So werden wohl auch die zahlreichen übrigen, aus Chloranil durch Ersatz von zwei Chloratomen durch andere Gruppen hervorgehenden Derivate<sup>2)</sup> ebenfalls der Parareihe zuzuweisen sein.

A. Hantzsch.

#### 482. K. Schniter: Zur Darstellung der Chinone und über Halogenderivate des Toluchinons.

(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem habe ich nachgewiesen, dass im Thymochinon die beiden verschiedenwerthigen Kernwasserstoffatome durch Chlor und Brom in umgekehrter Reihenfolge substituirt werden, so dass also z. B. das erste Chloratom ein anderes Wasserstoffatom vertritt, wie das erste Bromatom. Ob diese auffallende Thatsache auch für andere, ähnlich constituirte Chinone gelte, versuchte ich durch das Studium der Halogenderivate des Toluchinons nachzuweisen, welch' letzteres ja drei ungleichwerthige Kernwasserstoffatome besitzt.

Das hierzu nöthige Toluchinon stellte ich Anfangs aus *o*-Toluidin nach den Angaben von Nietzki dar, erhielt aber nur eine ungenügende Ausbeute. Indessen lässt sich durch eine geringe Modification des Nietzki'schen Verfahrens zur Darstellung von Chinonen nicht nur das *o*-Toluidin, sondern auch das *p*-Xylamin sehr glatt zu den entsprechenden Chinonen oxydiren, ebenso auch die Ausbeute an gewöhnlichem Chinon aus Anilin fast

<sup>1)</sup> Nietzki, diese Berichte XX, 799.

<sup>2)</sup> Nef, diese Berichte XX, 2027.

auf das überhaupt mögliche Maximum bringen. Diese kleine Abänderung besteht im Wesentlichen darin, dass bei der in den Ann. 215, p. 126 ausführlich beschriebenen Operation das Kaliumbichromat, welches schon hiernach in kleinen Portionen eingetragen wird und nach einer späteren Notiz<sup>1)</sup> zweckmässig durch Natriumbichromat ersetzt wird, überhaupt in zwei Zeitabschnitten zuzugeben ist; man fügt nämlich unter den üblichen Vorsichtsmaassregeln zuerst  $\frac{1}{3}$  und dann erst nach 12—24-stündigem Stehen die letzten  $\frac{2}{3}$  der Gesamtmenge hinzu.

Ich habe vorläufig nur mit Kaliumbichromat oxydirt und empfehle speciell für die Oxydation des o-Toluidins zu Toluchinon folgende Vorschrift: 20 g o-Toluidin werden in 600 ccm Wasser und 160 g Schwefelsäure gelöst, die Lösung auf 10—15° abgekühlt und dann während einer Stunde bei gleicher Temperatur 20 g feinst gepulvertes Chromat in Portionen von je 1 g unter stetem Umrühren eingetragen, wobei sich bereits ein schwacher Chinongeruch bemerkbar macht. Man lässt über Nacht stehen und trägt dann erst weitere 33 g Kaliumbichromat ein. Hierauf wird unter den von Nietzki angegebenen Bedingungen ausgeäthert, der mit Chlorcalcium scharf getrocknete Aether abdestillirt und so das Chinon als eine krystallinische, gelbbraun gefärbte Masse erhalten. Zwischen Filtrirpapier unter der Presse scharf abgepresst, wiegt dieses fast reine und trockene Toluchinon ca. 19 g; man erhält also eine Ausbeute von 95 pCt. der angewandten Base oder 86 pCt. der theoretischen Menge.

Dem entsprechend erhielt ich bei genau so ausgeführter Oxydation des Anilins zu Benzochinon aus 20 g der Base 19 g Chinon, also ebenfalls etwa 86 pCt. der theoretischen Menge; bei der bekanntlich sehr verlustreichen Reinigung durch Destillation mit Wasserdampf wurden immerhin 11 g, d. h. 55 pCt., absolut reines Chinon gewonnen.

Bei der Verarbeitung grösserer Quantitäten lässt sich während des Eintragens des ersten Dritttheils des Chromats das lästige Umrühren durch Einblasen von Luft ersetzen und es wird hierdurch ein ziemlich grosser Theil des Oxydationsmittels überflüssig gemacht; vorläufig habe ich aber diese Erscheinung nicht weiter verfolgt.

#### Halogensubstitutionsproducte des Toluchinons

sind schon mehrfach dargestellt worden; so gewann Southworth<sup>2)</sup> zwei Dichlortolhydrochinone und die entsprechenden Chinone, sowie Trichlortoluchinon aus Ortho- und Metakresol durch Oxydation mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1467.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 168, 270.

chlorsaurem Kali und Salzsäure; Canzoneri und Spica<sup>1)</sup> erhielten Tribromtoluchinon, Tribromhydrotoluchinon und Dibromtoluchinon durch directe Bromirung in Gegenwart von Wasser, und in neuester Zeit haben Claus und Schweitzer<sup>2)</sup> unter Wiederaufnahme der Untersuchungen von Southworth unter Anderem auch ein Monochlorsubstitutionsproduct dargestellt.

Bei meinen systematischen Versuchen, Chlor und Brom abwechselnd in das Molekül des Toluchinons einzuführen, stiess ich auf dieselben Schwierigkeiten, gegen welche bereits Carstanjen, Andresen u. A. vergeblich angekämpft haben. Es sind nämlich schon die durch Anlagerung von Halogenwasserstoff erhaltenen Mono- und disubstituirten Hydrochinone bisweilen schon in geringem Grade, die durch Oxydation mit Eisenchlorid aus diesen hervorgehenden Chinone aber ganz bedeutend halogenreicher, als für die reine Verbindung berechnet wird; sie sind demnach durch höhere Substitutionsproducte verunreinigt, eine Thatsache, welche Carstanjen z. B. für das Benzochinon dadurch erklärt, dass ausser der normalen Anlagerung noch folgender Process stattfindet:



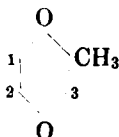
wonach also ein höher chlorirtes Product und gleichzeitig Hydrochinon entsteht. Es werden aber nicht nur bei der Anlagerung des Halogenwasserstoffes, sondern auch bei der Oxydation der Hydrochinone höhere Substitutionsproducte gebildet. So giebt z. B. reines Dichlortolhydrochinon stets ein mit Trichlortoluchinon verunreinigtes Di-halogenproduct; reines Monobrom- oder Monochlortolhydrochinon, gleichgültig ob mit Eisenchlorid oder mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt, liefert stets ein Chinon, welches 1—2 pCt. mehr Halogen enthält, als es in reinem Zustande enthalten sollte. Die Verunreinigung ist nicht durch einen Ueberschuss des Oxydationsmittels veranlasst, sondern erklärt sich wohl dadurch, dass partiell Salzsäure resp. Chlor frei gemacht wird, welche des Weiteren sowohl auf das nicht substituirte, als auch auf das substituirte Chinon einwirken.

Nach zwei- und dreimaliger abwechselnder Anlagerung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure und darauf folgender Oxydation entsteht schliesslich aus Toluchinon ein solches Gewirr von höher substituirten und wohl auch isomeren, dabei aber sehr ähnlichen Halogenderivaten, dass die wiederholten Versuche, durch fractionirte Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln etc. reine Verbindungen abzuscheiden, ganz erfolglos waren; bisweilen resultirten zwar einheitlich aussehende, auch constant schmelzende Körper, indess auch diese waren der Analyse zufolge nur Gemische. Aus diesen Gründen konnte ich leider auch nicht entscheiden, ob die beim Thymochinon aufgefundene Eigen-

<sup>1)</sup> Gazz. chim. XII, 530.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 927.

thümlichkeit der Substitution auch hier eintrete. Da das Toluchinon drei ungleichwerthige Wasserstoffatome besitzt:



so bedingt deren Vertretung durch Halogene viel grössere Mannigfaltigkeit der Substitutionsproducte. Constatirt wurde soviel, dass die zuerst chlorirten und dann bromirten Derivate nicht, wie beim Thymochinon, mit dem zuerst bromirten und dann chlorirten identisch, vielmehr isomer sind. Doch kann man hieraus, da im Toluchinon eben drei verschiedenwerthige Plätze besetzt werden können, natürlich keineswegs schliessen, dass das erste Chloratom und das erste Bromatom an denselben Stellen des Moleküls eingetreten sein müssten. Es könnte im Gegentheile von den beiden Chlorbromhydrochinonen das erstere z. B. die 1-Chlor- 2-Brom-, das zweite z. B. die 1-Brom- 3-Chlor-Verbindung sein und würde hiernach die Verschiedenheit gerade daher kommen, dass Chlor und Brom nicht nur zuerst verschiedene Wasserstoffatome vertreten, wie dies beim Thymochinon der Fall ist, sondern auch beim nochmaligen Eintritt wieder verschiedene Atome ersetzen. Der Ort des Eintritts der Halogene hätte vielleicht bestimmt werden können, wenn es wie beim Thymochinon gelungen wäre, die Bromderivate durch Chlor in Chloroformlösung in die entsprechenden Chlorverbindungen überzuführen. Dies ist aber nicht möglich; das Brom wird zwar vollständig verdrängt, aber statt der entsprechenden reinen Chlorderivate viel höher chlorirte Chinone entstehen. Wegen all dieser Schwierigkeiten musste auf die Entscheidung der angeregten Frage beim Toluchinon verzichtet werden und es folgt anschliessend nur die kurze Beschreibung der von mir dargestellten Derivate.

#### Monochlortoluhydrochinon, $C_6H_2CH_3Cl(OH)_2$ ,

entsteht bei 12—24 stündigen Stehen des fein pulverisirten Toluchinons mit möglichst concentrirter Salzsäure unter den bekannten Erscheinungen. Schon die Reinigung des ersten Productes ist schwierig; man löst zunächst in Lignoïn durch längeres Kochen am Rückflusskühler und krystallisirt die beim Abkühlen der filtrirten Lösung ausfallenden, kleinen, fast weissen Krystalltafeln mit rhombischem Querschnitt noch einige Male aus Wasser, unter Zusatz von schwefliger Säure, um. Man erhält so Blättchen oder Nadeln, welche gegen  $175^0$  unter Zersetzung schmelzen.

Berechnet für  $C_7H_7ClO_2$   
Cl 22.4

Gefunden  
22.2 pCt.

Die Verbindung löst sich schwer in Lignoïn, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und in heissem Wasser, oxydirt sich dabei aber

ziemlich schnell, ebenso beim Stehen an der Luft. — Weder dieses Hydrochinon noch auch das aus ihm dargestellte Chinon ist identisch mit den von Claus und Schweitzer<sup>1)</sup> dargestellten Producten.

Monobromtoluhydrochinon,  $C_6H_2CH_3Br(OH)_2$ , wird wie das Chlorderivat erhalten und ebenso gereinigt. Es krystallisirt aus Wasser in glänzenden Blättchen, die gegen  $160^0$  schmelzen.

Berechnet für $C_7H_7BrO_2$	Gefunden
Br 39.4	39.0 pCt.

Bei den Versuchen zur Darstellung von

Monochlortoluchinon,  $C_6H_2CH_3ClO_2$ ,

begegnete ich zuerst den oben berührten Schwierigkeiten. Wird das Hydrochinon mit Eisenchloridlösung destillirt oder mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt, wobei ersteres Verfahren ziemlich erhebliche Verluste nach sich zieht, dafür aber ein reineres Product giebt, so entstehen doch nach beiden Methoden neben dem Monokörper höher substituirt Chinone, die auf keine Art und Weise zu entfernen sind, obgleich die erhaltenen, prächtigen, bis 5 cm langen Nadeln constant bei  $105^0$  schmelzen. So ergab die Analyse fast 2 pCt. zuviel Chlor.

Ber. für $C_7H_5ClO_2$	Gefunden
Cl 20.72	22.5 pCt.

Das Monochlortoluchinon bildet gelbe Nadeln (aus Alkohol), ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser, unter partieller Zersetzung sublimirbar, und mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig.

Monobromtoluchinon,  $C_6H_2CH_3BrO_2$ .

Genau auf die gleiche Weise erhalten wie das Chlorderivat, krystallisirt es aus Alkohol in gelben, breiten Spiessen, die merkwürdigerweise denselben constanten Schmelzpunkt  $105^0$  zeigen, wie das Monochlorderivat, und etwa auch ebenso viel Brom zu viel enthalten:

Ber. für $C_7H_5BrO_2$	Gefunden
39.8	42.0 pCt.

Chlorbromtoluhydrochinon<sup>2)</sup>  $C_6HCH_3ClBr(OH)_2(+H_2O)$  wird erhalten durch Anlagerung von Bromwasserstoffsäure an Monochlortoluchinon, wobei sich die Masse im Unterschiede von der sehr heftigen primären Einwirkung nicht merklich erwärmt. Das entstandene Chlorbromhydrochinon wird aus Alkohol nur schlecht, aus Wasser (unter Zusatz von etwas schwefliger Säure) und Ligroin schön krystallisirt erhalten. Im ersteren Falle bindet es ein Molekül Krystallwasser, das indess beim Liegen an der Luft entweicht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, p. 927.

<sup>2)</sup> Zum Unterschiede von dem sogleich zu besprechenden »Bromchlorderivat« wird in allen Fällen der Name des zuerst eingeführten Halogens vorausgestellt.

Die Analyse des frisch umkrystallisirten Körpers ergab:

Ber. für $C_7H_6ClBrO_2 + H_2O$	Gefunden
$H_2O$ 7.1	7.1 pCt.
$Cl + Br$ 45.2	45.7 »

Das Chlorbromhydrotoluchinon ist in Aether und Alkohol sehr leicht löslich, langsam aber in ziemlichen Quantitäten, in Wasser und Lignoïn, weniger in Benzol und Chloroform. Es schmilzt wasserfrei bei 123°.

Bromchlorhydrotoluchinon <sup>1)</sup>  $C_6HCH_3BrCl(OH)_2 + H_2O$  wird entsprechend seinem Isomeren bei der Einwirkung der Salzsäure auf das Monobromchinon erhalten, welches sich hierbei ausnahmsweise nicht zuerst schwarz färbt, sondern nach kurzer Zeit schneeweiss geworden ist. Aus Lignoïn wird das Product in nicht ganz reinen Blättchen oder Nadeln, rein aus heissem Wasser in langen sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 120—121° gewonnen. Es enthält alsdann zufolge der Halogenbestimmung ein Molekül Krystallwasser gleich seinem Isomeren, giebt dasselbe aber im Gegensatz zu diesem weder an der Luft noch im Vacuum über Schwefelsäure ab. Da der Körper schon bei 105° zu sublimiren beginnt, musste das Wasser indirect bestimmt werden.

Ber. für $C_7H_6BrClO_2 + H_2O$	Gefunden
$Cl + Br$ 45.2	46.0 pCt.

Die beiden Chlorbromhydrochinone liefern durch Oxydationsmittel die zwei isomeren Chlorbromtoluchinone, welche aber auch bei Anwendung der vollständig reinen Hydrochinone, ebensowenig wie die Monohalogenverbindungen, frei von höheren Substitutionsproducten erhalten werden. Das erste

Chlorbromtoluchinon  $C_6HCH_3ClBrO_2$  krystallisirt aus Alkohol in derben Nadeln vom Schmelzpunkt 109 bis 111°, ist weniger leicht flüchtig als die minder substituirten Chinone, von minder stechem Geruch und in Aether, Benzol und Chloroform sehr leicht, in Wasser kaum löslich.

Ber. für $C_7H_4ClBrO_2$	Gefunden
$Cl + Br$ 49.0	49.5 pCt.

Das zweite

Bromchlortoluchinon  $C_6HCH_3BrClO_2$  krystallisirt aus Alkohol in glänzenden gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 150°.

Ber. für $C_7H_4BrClO_2$	Gefunden
$Cl + Br$ 49.0	49.4 pCt.

<sup>1)</sup> Zum Unterschiede von dem sogleich zu besprechenden »Bromchlorderivat« wird in allen Fällen der Name des zuerst eingeführten Halogens vorausgestellt.

Ein drittes Molekül Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure reagirt auf die beiden Dihalogenchinone ebenfalls noch, wenn schon nicht mehr unter Erwärmung. Ich habe indess von der Isolirung der so entstandenen Producte absehen müssen, weil bei der Reinigung der bisher besprochenen Derivate zu viel Material verloren geht.

Beiläufig wurde auch constatirt, dass mein Monochlortoluchinon durch Anlagerung von Salzsäure, welche sich merkwürdigerweise unter starker Erwärmung vollzieht, ein Dichlorhydrotoluchinon liefert, welches zufolge seines Schmelzpunktes von  $120-121^{\circ}$  und seiner Nichtflüchtigkeit mit Wasserdampf mit dem von Southworth, in neuester Zeit wieder von Claus und Schweitzer<sup>1)</sup> dargestellten identisch ist. Dieses Hydrochinon war vollständig rein,

Ber. für $C_7H_4Cl_2(OH)_2$	Gefunden
Cl 36.8	36.5 pCt.

das aus diesem erhaltene Dichlortoluchinon dagegen wiederum mit Trichlortoluchinon verunreinigt.

Ber. für $C_6HCH_3Cl_2O_2$	Gefunden
Cl 37.2	40.4 pCt.

Zürich. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

#### 483. J. W. Brühl: Ueber den Einfluss der einfachen und der sogenannten mehrfachen Bindung der Atome auf das Lichtbrechungsvermögen der Körper. Ein Beitrag zur Erforschung der Constitution der Benzol- und der Naphtalinverbindungen.

Nach einer Abhandlung in »Zeitschrift für physikalische Chemie« I, 307  
für die »Berichte« bearbeitet vom Verfasser.

(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist bekanntlich von J. H. Gladstone im Jahre 1870 darauf aufmerksam gemacht worden, dass die beobachteten Werthe der Molecularrefraction aromatischer Kohlenwasserstoffe stets um einen annähernd constanten Betrag grösser sind als diejenigen, welche sich aus den chemischen Formeln der betreffenden Körper mit Hülfe der Landolt'schen Atomrefractionen ergeben. Diese unaufgeklärte Thatsache erhielt eine einfache Deutung durch die im Jahre 1879 von mir gemachte Entdeckung, dass alle ungesättigten Körper, in denen Doppelbindungen der Atome angenommen werden, einen derartigen Brechungsüberschuss aufweisen, und dass die Höhe desselben in der Hauptsache von der Zahl der vorhandenen Doppelbindungen abhängt. Man fand

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 937.