

Untersuchungen über das Benzolchinon und einige Derivate desselben

von

Eduard Sarauw.

I. Ueber die Einwirkung von Chinon auf concentrirte Jod-, Brom- und Chlorwasserstoffsäure.

Wie bekannt, liefern **concentrirte Jodwasserstoffsäure und Chinon** unter Jodabspaltung in glatter Weise Hydrochinon. Es wirkt demnach das Chinon oxydirend auf concentrirte Jodwasserstoffsäure.

Da die **Einwirkung von Chinon auf concentrirte Bromwasserstoffsäure** noch nicht näher untersucht war, so habe ich zunächst hierüber einige Versuche angestellt. Fein gepulvertes Chinon wurde mit reiner Bromwasserstoffsäure vom Siedepunkt 125° übergossen. Hierbei färbte sich das Chinon sofort tief schwarz und ging dann langsam in Lösung über; diese erschien schwach gelbbraun gefärbt; nach wenigen Minuten fand die Abscheidung eines weissen körnigen Körpers statt. Die ganze Reaction war nach Verlauf von 1—2 Stunden vollständig beendigt. Ich liess übrigens das Umsetzungsprodukt noch 24 Stunden stehen, sammelte alsdann den ausgefallenen, weissen Körper auf einem Filter und wusch ihn mit kaltem Wasser gut aus. Er schmolz gegen 190° , löste sich in kochendem Wasser auf und

schoß aus nicht zu verdünnten Lösungen in farblosen, seidenglänzenden, verfilzten Nadelchen wieder an; dieselben setzten sich am Boden des Gefäßes und an der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Sie besaßen den Schmelzpunkt $186-187^{\circ}$ und lieferten bei den Analysen Zahlen, welche die Substanz als Dibromhydrochinon $C^6 H^2 Br^2 (OH)^2$ charakterisiren.

I. 0,2397 Gr. Substanz gaben 0,2362 Gr. Kohlendioxyd
und 0,028 Gr. Wasser
entsprechend 0,06442 Gr. Kohlenstoff
und 0,00311 Gr. Wasserstoff.

II. 0,185 Gr. Substanz gaben 0,2580 Gr. Bromsilber.
entsprechend 0,10981 Gr. Brom.

	berechnet.	gefunden.	
		I.	II.
Kohlenstoff = 72	26,87 %	26,87 %	
Wasserstoff = 4	1,49 %	1,29 %	
Brom = 160	59,7 %		59,36 %
Sauerstoff = 32			
	268		

Die nach beendigter Reaktion des Chinons mit der Bromwasserstoffsäure vom ausgeschiedenen Dibromhydrochinon abfiltrirte, farblose Flüssigkeit wurde mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung verdunsten gelassen und der kristallinisch erstarrte braune Rückstand wiederholt mit heissem Petroleumäther extrahirt. Im Extraktionskölbchen hinterblieb schliesslich eine schwarze Substanz, während aus der Petrolätherlösung beim Erkalten sich in reichlicher Menge weisse, seidenglänzende Blättchen

an Wänden und Boden des Gefäßes ausschieden. Dieselben wurden aus Petroleumäther nochmals umkristallisirt und die so erhaltene Substanz vom Schmelzpunkt $110-111^{\circ}$ für die Brombestimmung verwerthet. Die Analysen lieferten Zahlen, welche für die Formel des Monobromhydrochinons $C^6H^3Br.(OH)^2$ passen.

I. 0,203 Gr. Substanz gaben 0,281 Gr. Kohlendioxyd
und 0,053 Gr. Wasser
entsprechend 0,07663 Gr. Kohlenstoff
und 0,00588 Gr. Wasserstoff.

II. 0,2053 Gr. Substanz gaben 0,287 Gr. Kohlendioxyd
und 0,0485 Gr. Wasser
entsprechend 0,07827 Gr. Kohlenstoff
und 0,00538 Gr. Wasserstoff.

III. 0,175 Gr. Substanz gaben 0,173 Gr. Bromsilber
entsprechend 0,07362 Gr. Brom.

	berechnet.	gefunden.		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff = 72	38,1%	37,8%	38,13%	
Wasserstoff = 5	2,64%	2,9%	2,63%	
Brom = 80	42,33%			42,06%
Sauerstoff = 32				

189

Um bei der Einwirkung von Chinon auf Bromwasserstoff wo möglich nur Monobromhydrochinon zu erhalten, wurde ein weiterer Versuch in etwas anderer Weise ausgeführt. 10—11 Gramm Chinon wurden in 500—600 Gramm Chloroform gelöst und in diese Lösung Bromwasserstoffgas eingeleitet. Es gelang mir, einen ziemlich regelmässigen Strom des Gases durch allmäligen

Zufluss von Brom in Naphtalin-Schwefelkohlenstofflösung herzustellen und wählte ich gerade diese Darstellungsmethode, weil sie sehr einfach ist und weil Monobromnaphtalin, welches hierbei entsteht, momentan im hiesigen Laboratorium in grösserer Menge gebraucht wurde. Um den Bromwasserstoff von mitgerissenem Brom zu befreien, wurde er über metallisches Antimon geleitet. Beim Eintritt der ersten Gasblasen in die Chinonchloroformlösung schied sich sofort ein schwarzer Körper in grosser Menge ab, welcher, wenn getrocknet, als aus schwarzgrünen, metallglänzenden Nadelchen gebildet zu erkennen war. Dieser Körper ging bei weiterem Einleiten des Gases bald vollständig in eine weisse, kristallinische Substanz über. Sobald die Umwandlung beendet war, sistirte ich das Einleiten des Bromwasserstoffgases. Die Chloroformlösung wurde zunächst etwas mehr eingeengt und der abgeschiedene, weisse Körper auf einem Filter gesammelt; er besass einen nicht einheitlichen Schmelzpunkt (circa 105—140 °); mehrmaliges Umkristallisiren aus Chloroform änderte den Schmelzpunkt kaum. Es schien demnach das erhaltene Endprodukt wiederum eine Mischung von Mono- und Dibromhydrochinon zu sein. Um nun diese beiden Körper, ohne allzu erhebliche Einbusse von Material, zu trennen, verfuhr ich, wie folgt: Sämmtliche Substanz, auch die aus den letzten Mutterlaugen erhaltene, wurde in ziemlich viel kochendem Wasser gelöst, filtrirt und das Filtrat mit überschüssigem Eisenchlorid versetzt. Hierdurch gehen die beiden Hydrochinone in die entsprechenden Chinone über, von denen sich das Dibromchinon, da es in Wasser so gut wie unlöslich ist, abschied, während Monobromchinon in Lösung blieb. Nach dem vollständigen Erkalten der Lösung wurde das Dibromchinon ge-

sammelt und aus Eisessig wiederholt unkristallisirt; auf diese Weise erhielt ich es vollständig rein in gelben Täfelchen vom Schmelzpunkt 188° . Das wässrige Filtrat vom Dibromchinon wurde mit Schwefelkohlenstoff extrahirt und dieser in einer Glasschale verdunsten gelassen. Das Monobromchinon hinterblieb zum grössten Theil als eine gelbe, kristallinische Kruste, zum andern Theil in kleinen, gelben, büschelförmig gruppirten Prismen und übereinandergelagerten Täfelchen. (Andere Lösungsmittel als Schwefelkohlenstoff können zum Extrahiren nicht vortheilhaft angewendet werden). Uebrigens wurde die so gewonnene Substanz durch anhaltendes Schütteln mit Petroleumäther wieder gelöst, dann die Lösung filtrirt und in einer geräumigen Schale verdunsten gelassen. Auf diese Weise lieferte sie ausser bloß kristallinischen Theilen auch treppenförmig übereinandergelagerte Tafeln vom Schmelzpunkt $55 - 56^{\circ}$, welche als vollständig reines Monobromchinon $C^6H^3BrO^2$ anzusehen waren und bei der Brombestimmung folgendes Resultat lieferten:

0,152 Gr. Substanz gaben 0,151 Gr. Bromsilber und 0,0008 Gr. Silber, entsprechend 0,06485 Gr. Brom.

berechnet.	gefunden.
42,78 % Brom.	42,7 % Brom.

Die Ausbeute betrug auf circa 1 Gramm Dibromchinon 10—11 Gramm Monobromverbindung, wornach bei der Reaktion des Bromwasserstoffs und Chinons in ganz überwiegender Menge Monobromchinon entsteht.

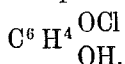
Das beim zuletzt beschriebenen Versuch erhaltene intermediäre dunkle Produkt war schon seinem Aussehen nach als **Chinhydron** erkenntlich; es bestand aus Nadelchen, welche

den für Chinhydron charakteristischen, grünen Metallglanz zeigten; Brom liess sich darin nicht nachweisen. In seinen Eigenschaften stimmte es vollständig mit Chinhydron überein; so war es in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, dagegen löste es sich in siedendem Wasser mit braunrother, in Aether und Benzol mit gelber Farbe auf. Um indessen seine Identität mit Chinhydron zweifellos festzustellen, habe ich noch einige für Chinhydron charakteristische Reaktionen damit ausgeführt. So liess es sich beim Behandeln mit Schwefeldioxyd und Wasser in Hydrochinon überführen. Bei der Destillation mit Wasser ging mit dessen Dämpfen Chinon über, während aus dem Destillationsrückstand, einer rothbraunen Lösung durch Extrahiren mit Aether Hydrochinon erhalten wurde. Auch wurde das Reaktionsprodukt durch Ammoniak in der für Chinhydron charakteristischen Weise unter schön grüner Farbe gelöst; diese Farbe schlug an der Luft sofort ins Dunkelbraune um.

In welcher Weise nun bei Einwirkung von Bromwasserstoff auf Chinon die gleichzeitige Bildung von Mono- und Dibromhydrochinon stattfindet, lässt sich nach den Ergebnissen der von mir ausgeführten Versuche leicht und zwanglos erklären. Wie aus dem zuletzt beschriebenen Versuch zu entnehmen, entsteht bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Chinon unter Abspaltung von freiem Brom zunächst Chinhydron. Dieses wird durch weiteren Bromwasserstoff in Monobromhydrochinon übergeführt, während, wie wohl anzunehmen ist, das freigewordene Brom mit noch intaktem Chinon Monobromchinon und Bromwasserstoff liefert; das Monobromchinon geht durch die überschüssige, concentrirte Bromwasserstoffsäure sofort in Dibromhydrochinon über (Siehe pag. 23).

Das Verhalten von Chinon gegen concentrirte Salzsäure ist schon von Wöhler¹⁾ eingehend studirt worden und gibt derselbe darüber an, dass Chinon mit concentrirter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht zunächst schwarz gefärbt wird, sich jedoch alsbald farblos in der überschüssigen Säure löst und dass durch Concentration dieser Lösung eine weisse, strahlig kristallinische Masse erhalten wird, aus welcher Monochlorhydrochinon leicht rein isolirt werden kann.

Man erklärte sich diese eigenthümliche Reaction durch die Bildung eines Zwischenproductes von der Formel



Die von mir erhaltenen Resultate bei der Einwirkung von Chinon auf concentrirte Bromwasserstoffsäure liessen es indessen wahrscheinlicher scheinen, dass auch bei der Einwirkung von Chinon auf concentrirte Salzsäure zunächst Chinhydrone und nicht ein Körper $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \text{OCl} \\ \text{OH} \end{array}$ entstehe.

In der That bestätigte ein hierüber ausgeführter Versuch diese Vermuthung. Chinon wurde in analoger Weise wie bei Einwirkung von Chinon auf concentrirte Bromwasserstoffsäure in Chloroformlösung mit trockenem Salzsäuregas behandelt; nach Eintritt weniger Gasblasen in diese Lösung schied sich in reichlicher Menge aus derselben Chinhydrone ab, welches, nachdem es noch einige Male aus Chloroform umkristallisirt worden war, keine Reaction auf Halogen zeigte und ferner alle die für Chinhydrone charakteristischen Reactionen lieferte. Wird

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie, LI, pag. 155.

nun nach der Bildung des Chinhydrons die Reaktion nicht unterbrochen, sondern die Zuführung des Salzsäuregases in die Chloroformlösung, in welcher Chinhydron suspendirt ist, fortgesetzt, so wird es sehr bald vollständig in einen weissen, kristallinischen Körper umgewandelt; derselbe schmilzt gegen 100°, wurde jedoch von mir nicht weiter untersucht.

II. Ueber die Bromderivate des Benzol-Chinons und -Hydrochinons.

Unter den Derivaten des Chinons beanspruchen die Halogensubstitutionsprodukte ein besonderes Interesse; sie zeigen nämlich eine weit grössere Reaktionsfähigkeit wie die meisten anderen aromatischen Halogenverbindungen; so können die Chloratome im Tri- und Tetrachlorchinon wenigstens zum Theil leicht durch die Hydroxyl-, Amidogruppe oder einen Schwefelsäurerest ersetzt werden, während dies bei den Benzolderivaten sonst nicht möglich ist und liegt der Grund hierfür zweifelsohne in der Anwesenheit der beiden Sauerstoffatome.

Vonden Halogenverbindungen des Chinons sind die Chlorderivate und deren Abkömmlinge näher untersucht worden¹⁾.

Ueber die Bromderivate fanden sich bis jetzt nur

¹⁾ Journal für prakt. Chemie, Bd. XXII, pag. 279. Comptes rendus, T. XIX, No. 6, p. 316. Bulletin scient. de St-Petersbourg, 1843, T. I, pag. 103. Annalen der Chemie und Pharmacie, LII, pag. 55. dito LXIX, pag. 300. dito CXIV, pag. 309. dito CXLIII, pag. 315. dito CXLVI, pag. 1. dito Suppl. VI, pag. 208. dito Suppl. VIII, pag. 13. Zeitschrift für Chemie, 1863, p. 340. Berliner Berichte, Jahrgang 13, pag. 1427.

wenige Angaben in der Literatur vor. Da es nun von Interesse war, auch diese Körper kennen zu lernen, so habe ich, veranlasst durch die Herren Professoren Merz und Weith, ihre Darstellung und Untersuchung übernommen. — Einige diesbezügliche kurze Notizen sind in den Berl. Berichten (XII, 680, XIII, 209) publizirt worden.

Monobromhydrochinon, $C^6 H^3 Br (OH)^2$.

Es entsteht ausser, wie vorhin beschrieben, auch noch mit grösster Leichtigkeit bei der Wechselwirkung gleicher Moleküle Hydrochinon und Brom. Hydrochinon wird am besten in einer Mischung von Aether und Chloroform (auf 2—3 Theile Aether 1 Theil Chloroform) gelöst und dann die berechnete Menge Brom in Chloroformlösung unter Umschütteln langsam hinzufliessen gelassen; die hellgelb gefärbte Lösung habe ich in einer Glasschale verdunsten lassen. Ich erhielt auf diese Weise eine braungefärbte Kristallmasse, welche grösstentheils aus warzenförmigen Kristallaggregaten bestand, denen in geringerer Menge kleine, sternförmig gruppirte Nadelchen beigemengt waren; letztere rührten wahrscheinlich von noch unverändertem Hydrochinon her. Zur Isolirung des Monobromhydrochinons verfuhr ich analog den früher beschriebenen Versuchen, extrahirte also mit Petroleumäther u. s. w. und erhielt so leicht ein durchaus reines Produkt vom Schmelzpunkt 110—111°.

0,1622 Gr. Substanz gaben 0,1585 Gr. Bromsilber und 0,0018 Gr. Silber, entsprechend 0,06878 Gr. Brom

berechnet.	gefunden.
42,33 % Brom.	42,4 % Brom.

Das Monobromhydrochinon ist sehr leicht löslich in

kaltem Wasser, Alkohol, Benzol, Aether und Eisessig, etwas schwieriger in Chloroform und Petroleumäther. Die Lösungen sind sämmtlich farblos. Es sublimirt in feinen Blättchen vom Schmelzpunkt 110—111°. Seine wässerigen Lösungen werden beim Erwärmen mit Ammoniak und Laugen braunroth gefärbt.

Monobromchinon, $C^6 H^3 Br \begin{matrix} O \\ \diagdown \\ \diagup \\ O \end{matrix}$

Es entsteht mit Leichtigkeit, wenn zu einer wässerigen Lösung des Monobromhydrochinons Eisenchloridlösung gesetzt wird; dabei tritt ein Geruch auf, welcher durchaus an denjenigen des gewöhnlichen Chinons erinnert. Ich erhielt das Monobromchinon beim Operiren mit kleineren Mengen zuweilen nach einigen Stunden direkt auskristallisirt in gelben, büschelförmig gruppirten Nadelchen vom Schmelzpunkt 55—56°. Behufs der Darstellung von erheblichem Quantitäten des Monobromkörpers habe ich die Reaktionsflüssigkeit unmittelbar nach Zusatz des Eisenchlorids zur Hydrochinonlösung mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt und diesen in einer Schale abdunsten gelassen. Die so erhaltene kristallinische Substanz wurde, wie früher beschrieben, durch Umkristallisiren aus Petroleumäther gereinigt. Sie besass den Schmelzpunkt 55—56° und lieferte bei den Analysen folgende Werthe:

- | | | | |
|-------------------------------|----------------------|-------------------------------|--|
| I. 0,1951 Gr. Substanz gaben | 0,2755 | Gr. Kohlendioxyd | |
| | und 0,032 | Gr. Wasser, | |
| | entsprechend 0,07514 | Gr. Kohlenstoff | |
| | und 0,00355 | Gr. Wasserstoff. | |
| II. 0,1523 Gr. Substanz gaben | 0,1524 | Gr. Bromsilber und | |
| | 0,0005 Gr. Silber, | entsprechend 0,06522 Gr. Brom | |

	berechnet.	gefunden.	
	I.	II.	
Kohlenstoff = 72	38,5 %	38,51 %	
Wasserstoff = 3	1,6 %	1,82 %	
Brom = 80	42,78 %		42,82 %
Sauerstoff = 32			
	<u>187</u>		

Das Monobromchinon ist in Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Eisessig, Alkohol leicht löslich, etwas schwieriger in Petroleumäther und heissem Wasser. Die Lösungen sind sämmtlich gelb gefärbt. Vorsichtig erhitzt sublimirt es in feinen Nadelchen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 55—56°. Bei längerem Aufbewahren, selbst wenn dies in gut verschlossenen Gefässen geschieht, zersetzt es sich theilweise, indem es eine schmierige, klebrige, schwarzbraune Masse bildet. Es greift auch die Haut an, indem es sie rothbraun färbt.

Verhalten des Monobromchinons gegen alkalische Laugen. Beim Uebergiessen mit Ammoniak wird das Monobromchinon vorübergehend grün gefärbt, löst sich hierauf, besonders schnell beim Erwärmen unter schwarzbrauner Farbe auf. Aehnlich verhält es sich gegen Natronlauge und Natriumcarbonat. Ueberschüssige Säuren erzeugen in diesen Lösungen einen braunen, flockigen Niederschlag. — Es war wohl anzunehmen, dass bei diesen Reaktionen das Brom durch eine Hydroxylgruppe ersetzt worden sei und so ein Körper von der Formel $C^6H^3(OH)O^2$ sich gebildet habe. Um nachzuweisen, dass dem Monobromchinon wirklich Halogen entzogen wird, habe ich den Chinonkörper mit reiner, halogenfreier Sodalösung

erhitzt, dann überschüssige, reine Schwefelsäure hinzugegeben, den entstandenen dunkelbraunen Niederschlag abfiltrirt und einen Theil des Filtrats mit Silbersolution versetzt, wodurch eine Fällung von Bromsilber entstand. — Auch die mittelst Schwefelsäure aus der Reaktionsmasse abgeschiedenen, braunen Flocken lieferten bei der in üblicher Weise durch Erhitzen mit metallischem Natrium etc. ausgeführten Halogenprobe nicht unbedeutende Mengen Bromsilber. Obgleich hieraus ersichtlich, dass wohl ein Theil des Broms im angewandten Monobromchinon durch Natrium herausgenommen wird, ist es mir doch nicht gelungen, irgend welchen gut definirten Körper aus der braunen, durch Säure abgeschiedenen Masse oder aber aus dem Filtrat davon zu isoliren; auch lieferten Versuche, welche unter Ausschluss der Luft, bezüglich in einer Kohlensäureatmosphäre ausgeführt wurden, keine günstigeren Resultate. Die Reaktionsflüssigkeit ergab auch hierbei wieder einen dunkelbraunen, huminartigen Niederschlag.

Dibromhydrochinone.

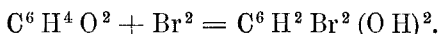
1) Das gewöhnliche Dibromhydrochinon, $C^6H^2Br^2(OH)^2$. Es entsteht, wie schon früher angeführt wurde, neben Monobromhydrochinon bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Chinon.

Auch erhielt ich es sehr leicht, indem ich gepulvertes Monobromchinon bei gewöhnlicher Temperatur mit concentrirter Bromwasserstoffsäure behandelte. Es treten hierbei die gleichen Erscheinungen auf, wie bei der Einwirkung von concentrirter Bromwasserstoffsäure auf Chinon.

Wie das Chinon, so wird auch Monobromchinon beim Uebergiessen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure momentan schwarz gefärbt und geht dann nach kurzer Zeit vollständig in einen weissen, körnigen Körper über. Nachdem ich die Reaktionsmasse 24 Stunden sich selbst überlassen hatte, sammelte ich den ausgefallenen weissen Körper auf einem Filter und wusch ihn mit kaltem Wasser wiederholt aus. Aus heissem Wasser einige Mal unkristallisirt, lieferte er die für das Dibromhydrochinon charakteristischen Nadelchen vom Schmelzpunkt 186—187°.

Weiter stellte ich das Dibromhydrochinon durch die Einwirkung von 2 Molekülen Brom auf 1 Molekül Hydrochinon dar. Es wurde zu diesem Zwecke eine grössere Menge Hydrochinon in kaltem Eisessig gelöst und dann die berechnete Menge Brom ebenfalls in Eisessiglösung allmählig und unter Umschütteln zugefügt; da schwache Erwärmung eintritt, so ist für Kühlung zu sorgen. Die Lösung war klar, besass eine grünlich gelbe Farbe und schien kein freies Brom mehr zu enthalten. Am folgenden Tag hatte sich aus derselben eine dicke Kristallkruste, welche aus Täfelchen gebildet war, abgeschieden. Freies Brom konnte in der Lösung nicht mehr nachgewiesen werden und sammelte ich daher die abgeschiedenen Kristalle auf einem Filter. Sie zeigten den Schmelzpunkt des reinen Dibromhydrochinons. Die Mutterlauge wurde stark mit Wasser verdünnt und dann ausgeäthert; nach dem Abdampfen des Aethers und des vom Aether in geringerer Menge aufgenommenen Eisessigs hinterblieb schliesslich ein dunkelbrauner Kristallbrei; aus diesem konnte nach Entfernung der Schmierer durch kalten Eisessig und Umkristallisiren weiteres Dibromhydrochinon gewonnen werden.

Ferner erhielt ich das Dibromhydrochinon auch noch bei der Wechselwirkung gleicher Moleküle Chinon und Brom:



Der Versuch wurde in ganz analoger Weise wie der zuletzt beschriebene ausgeführt. Ich habe die Reaktionsmasse nach zehntägigem Stehen verarbeitet i. e. das abgeschiedene Dibromhydrochinon auf einem Filter gesammelt und aus der Mutterlauge mittelst Aether noch weiteres Dibromhydrochinon gewonnen. Die so erhaltene und endlich noch aus Wasser umkristallisirte Substanz besass den Schmelzpunkt 186—187°.

0,1303 Gr. Substanz gaben 0,181 Gr. Bromsilber und 0,0006 Gr. Silber entsprechend 0,07746 Gr. Brom

berechnet.	gefunden.
59,7 % Brom.	59,45 % Brom.

Die Ausbeute war bei den beiden zuletzt beschriebenen Versuchen eine verhältnissmässig gute.

Das Dibromhydrochinon ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aether, etwas weniger in Petroleumäther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform; von kaltem Wasser wird es kaum, von heissem dagegen leicht gelöst. Die Lösungen sind insgesamt farblos. Auch in Ammoniakflüssigkeit und in Laugen löst sich das Dibromhydrochinon leicht auf, wird indessen von ihnen selbst beim Erhitzen nicht afficirt; beim Uebersäuern fällt es wieder in Form feiner Nadelchen unverändert heraus.

2) Ein isomeres Dibromhydrochinon, welches wahrscheinlich die Formel $\text{C}^6\text{H}^3\text{Br} \begin{matrix} \text{O H} \\ \text{O Br} \end{matrix}$ besitzt, gelang

mir, als Zwischenprodukt bei der zuletzt angeführten Darstellungsmethode des normalen Dibromhydrochinons, wie folgt, zu isoliren: Nachdem die Chinon-Eisessiglösung mit der berechneten Brommenge versetzt worden war und aus der Farbe der Lösung entnommen werden konnte, dass alles Brom in Reaction getreten war, was bei gutem Umschütteln in wenigen Minuten geschieht, liess ich zu einem Theil derselben langsam Wasser fliessen; hiebei schied sich ein weisslich-gelber kristallinischer Körper aus, welcher gegen 83° schmolz; aus Petroleumäther umkristallisirt, erhielt ich ihn in schwefelgelben Nadeln vom Schmelzpunkt $86-87^{\circ}$. Der zweite Theil der Reaktionsmasse lieferte nach mehrtägigem Stehenlassen das bei $186-187^{\circ}$ schmelzende Dibromhydrochinon.

Hr. Professor Kenngott hatte die Freundlichkeit, die aus Petroleumäther erhaltenen Kristalle des bei $86-87^{\circ}$ schmelzenden Körpers zu bestimmen und charakterisirt sie, wie folgt:

»Es bilden dieselben langgestreckte, dünne, halbdurchsichtige, schwefelgelbe, rhomboidische Tafeln, an Gypsformen erinnernd; der stumpfe Winkel des Rhomboids der vorherrschenden Längsfläche beträgt etwas über 120° , der scharfe unter 60° . Die Randflächen scheinen durch ein Prisma und eine Hemipyramide gebildet. In mehreren treten durch Gegenflächen, langgestreckte Sechseite, anstatt des Rhomboids hervor und man könnte eine hintere Hemipyramide vermuthen, wenn nicht, ähnlich Gypskristallen eine Zwillingbildung nahe den Oberflächen vorliegt, wie an einem bemerkt wurde. Die Kristalle sind am einen Ende ausgebildet, am andern abgebrochen, daher darüber nicht entschieden werden kann.«

0,2195 Gr. Substanz gaben 0,3022 Gr. Bromsilber und 0,0033 Gr. Silber entsprechend 0,13104 Gr. Brom

berechnet.	gefunden.
59,7 % Brom.	59,7 % Brom.

Das Filtrat von dem durch Wasser bewirkten Niederschlag (v. früher) lieferte beim Extrahiren mit Schwefelkohlenstoff Monobromchinon, welches durch seinen Schmelzpunkt charakterisirt wurde. Die Bildung wird verständlich, wenn man annimmt, dass das bei 86° schmelzende Dibromhydrochinon eine molekulare Verbindung von Monobromchinon und Bromwasserstoffsäure ist und demnach der Formel: $\left(C^6 H^3 Br \begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix} \right) + H Br$ entspreche, wenn anders man es nicht als einen Körper von der Formel

$C^6 H^3 Br \begin{smallmatrix} O & H \\ O & Br \end{smallmatrix}$ auffassen will. Jedenfalls ist anzunehmen,

dass das eine Bromatom noch nicht am aromatischen Kern sich befindet, weil es ja schon durch Wasser als Bromwasserstoffsäure wieder abgespalten werden kann. — Es wurde dieser Versuch, Bromwasserstoffabspaltung durch Wasser, auch mit reiner Substanz ausgeführt; zunächst löste ich dieselbe in etwas Eisessig und verdünnte dann die Lösung stark mit Wasser. Die hiedurch entstandene Fällung des bei 86° schmelzenden Dibromhydrochinons verschwand nach mehrstündigem Stehenlassen und zeitweiligem, heftigem Umschütteln wieder vollständig. Die Lösung hatte hierbei eine rothbraune Farbe angenommen und konnte aus ihr mittelst Schwefelkohlenstoff das gebildete Monobromchinon isolirt werden. Es scheint demnach dieses Verfahren nicht ungeeignet zur Darstellung von Monobromchinon zu sein.

In grösserer Menge lässt sich das bei 86° schmelzende

Dibromhydrochinon wie folgt darstellen: Es wird in eine Lösung von Chinon in Chloroform die dem Ausdruck »C⁶H⁴O² + Br Br« entsprechende Menge Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, allmählig eingetragen. Jedemal nach Zusatz einer Portion der Brom-Chloroformlösung nahm die Reaktionsmasse die charakteristische Farbe des Broms an, welche jedoch beim Umschütteln bald wieder verschwand. Nachdem sämtliches Brom beigefügt war, liess ich das Chloroform verdunsten und erhielt so das Dibromhydrochinon als strahlig kristallinische Masse, welche, aus Petroleumäther umkristallisirt, die charakteristischen Nadeln vom Schmelzpunkt 86° lieferte. Die Ausbeute am Rohprodukt war nahezu die berechnete und lieferten die Analysen der umkristallisirten Substanz folgende Werthe:

I. 0,2357 Gr. Substanz gaben		0,2324 Gr. Kohlendioxyd		
		und 0,0353 Gr. Wasser,		
		entsprechend 0,06338 Gr. Kohlenstoff		
		und 0,00392 Gr. Wasserstoff.		
II. 0,152 Gr. Substanz gaben		0,212 Gr. Bromsilber und		
		0,0014 Gr. Silber entsprechend 0,09125 Gr. Brom		
		berechnet	gefunden.	
			I.	II.
Kohlenstoff	72	26,86%	26,89%	
Wasserstoff	4	1,41%	1,66%	
Brom	160	59,7 %		60,03%
Sauerstoff	32			
	<hr/>			
	268			

Das isomere Dibromhydrochinon ist leicht löslich in kaltem Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Eisessig und Alkohol, etwas schwieriger in Petroleum-

äther. Die Lösungen besitzen eine grünlichgelbe Farbe, welche bei der Eisessig- und Alkohollösung nach einigen Tagen in eine tiefbraune übergeht. Dieses Verhalten ist auf Zersetzung der Substanz in den beiden letztgenannten Lösungsmitteln zurückzuführen. In kleinerer Menge brüsk mit Wasser erhitzt, bildet es ölige Tropfen, welche sich zum Theil mit gelber Farbe lösen; aus der klaren, nicht zu verdünnten Lösung kristallisirt beim Erkalten Monobromchinon aus. Wird dagegen dieses Dibromhydrochinon anhaltend in wässriger Lösung auf dem Wasserbad erhitzt, so findet eine tiefgreifende Umsetzung statt, die ich indessen nicht weiter verfolgt habe. Beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen verliert es nach einiger Zeit Glanz und Farbe und nimmt einen chinonähnlichen Geruch an; der Grund hiefür ist wahrscheinlich in partieller Zersetzung des Dibromhydrochinons in Monobromchinon und Bromwasserstoff zu suchen.

Dibromchinon, $C^6 H^2 Br^2 O^2$

Es entsteht beim Zusatz von Eisenchlorid zu einer wässrigen Lösung des Dibromhydrochinons und fällt auch aus verdünnteren Lösungen sofort als eine leichte, voluminöse Masse heraus, welche aus feinen Nadelchen gebildet ist. Gewöhnlich benutzte ich mässig erwärmte Lösungen. Die erhaltene Substanz wurde, behufs der Analyse noch aus Alkohol umkristallisirt; sie schmolz bei 188° .

0,266 Gr. Substanz gaben	0,268	Gr. Kohlendioxyd
	und 0,0223	Gr. Wasser,
	entsprechend 0,07309	Gr. Kohlenstoff
	und 0,00247	Gr. Wasserstoff.

	berechnet.	gefunden.
Kohlenstoff = 72	27,06 %	27,47 %
Wasserstoff = 2	0,75 %	0,93 %
Brom = 160		
Sauerstoff = 32		
	266	

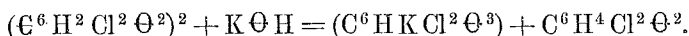
Das Dibromchinon ist löslich in Eisessig, Aether, Benzol und Alkohol; aus dem zuletzt genannten Lösungsmittel erhielt ich es in gelben Nadeln. In Wasser ist es so gut wie unlöslich. Sämmtliche Lösungen sind gelb gefärbt. Es sublimirt in feinen Nadelchen vom Schmelzpunkt 188°.

Verhalten des Dibromchinons gegen alkalische Laugen. Die Einwirkung von Laugen auf die Dihalogenverbindungen des Chinons bildete schon öfters den Gegenstand eingehender Untersuchungen, ohne dass es jedoch gelungen ist, die hierbei stattfindende, chemische Umsetzung genau festzustellen. Carius¹⁾ hat die Beobachtung gemacht, dass Dichlorchinon selbst von verdünnter Kalilauge und solchem Barytwasser rasch verändert wird, dass zunächst eine intensive Grünfärbung der Dichlorchinonkristalle eintritt und dass diese hierauf in der überschüssigen Lauge schnell unter brauner Farbe sich lösen. Aus den Lösungen in überschüssiger Kalilauge hat Städeler²⁾ die Ausscheidung feiner Prismen wahrgenommen. Durch Uebersättigen solcher alkalischen Lösung mit Säure und Extrahiren mit Aether gelang es Carius neben Spuren einer organischen Säure auch noch

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie, CXLIII, pag. 318.

²⁾ " " " " " LXIX, pag. 311.

Dichlorhydrochinon zu isoliren. Die entstandene organische Säure konnte er wegen zu geringer Ausbeute nicht näher untersuchen; jedoch spricht er die Vermuthung aus, dass dieselbe Chloranilsäure sei und die Reaktion wahrscheinlich nach folgendem Schema verlaufe:



In neuester Zeit wurden diese Versuche von Benedict¹⁾ mit Dibromchinon, welches er nach dem von mir angegebenen Verfahren dargestellt hatte, wieder aufgenommen, ohne dass es ihm indessen gelang, Chloranilsäure zu isoliren. Am nächsten lag wohl der Gedanke, dass bei Einwirkung von Laugen auf Dihalogenchinone ohne Weiteres Halogen durch Hydroxyl ersetzt werde. Die Angaben von Carius widersprachen aber einer solchen Annahme, und schien es daher sehr wünschenswerth jene zu controlliren und eventuell zu vervollständigen. Ich habe nun die Versuche mit Dibromchinon wiederholt und es ist mir gelungen, den Verlauf der Reaktion vollständig klar zu legen. Das zu meinen Versuchen angewandte Material hatte ich in grösserer Menge aus dem entsprechenden Hydrochinon dargestellt und aus Eisessig zu wiederholten Malen umkristallisirt. Wie eine Schmelzpunkt- (188°) und Brombestimmung ergaben, lag in ihm das vollständig reine Dibromchinon vor.

0,2189 Gr. Substanz gaben 0,308 Gr. Bromsilber und 0,0012 Silber, entsprechend 0,13194 Gr. Brom

berechnet	gefunden.
60,15 % Brom.	60,3 % Brom.

Der Natronlauge gegenüber verhält sich das Dibrom-

¹⁾ Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften. Wien. I.Bd., 5. Heft, pag. 346.

chinon wie das entsprechende Dichlorchinon; es wird von (selbst verdünnter) Lauge zunächst intensiv grün gefärbt und dann unter brauner Farbe aufgenommen. In Kalilauge löst es sich ohne Grünfärbung sofort mit brauner Farbe auf. Bei Anwendung concentrirter Laugen schieden sich aus solchen Lösungen nach kurzer Zeit feine Prismen ab. Es war daher offenbar angezeigt, mit stark concentrirten Lösungen zu arbeiten, und verfuhr ich, wie folgt: Natronlauge, welche auf 1 Theil festes Natron 3 Theile Wasser enthielt, wurde in einer Porzellanschale zum gelinden Kochen erhitzt; dann kamen 5 Gr. Dibromchinon hinzu, welche mit etwas Alkohol angerührt worden waren, und habe ich das Sieden noch ein paar Minuten lang unterhalten. Das Dibromchinon trat unter dunkelbrauner Farbe rasch in Lösung, noch in der Hitze begann die Abscheidung von Kristallen. Beim Erkalten entstanden in bedeutender Menge braune Nadelchen; sie wurden auf einem Filter gesammelt und rein gewaschen. In Wasser löste sich diese Substanz schön dunkelroth auf und schoss aus concentrirter Lösung in glänzenden, schwarzen Prismen wieder an. Aus den Mutterlaugen wie auch aus den Lösungen der umkristallisirten Substanz wurden durch concentrirte Salzsäure ziegelrothe, kleine Schuppen abgeschieden. Dieses ganze Verhalten deutete darauf hin, dass bei der Wechselwirkung von Dibromchinon und Natronlauge unter anderm Chloranilsäure resp. deren Natriumsalz entstehe, was auch durch die Ermittlung des Brom- und Metallgehaltes von Natriumsalz bestätigt wurde.

- I. 0,6396 Gr. Substanz gaben 0,1109 Gr. Wasser.
- II. 0,1158 Gr. der nicht entwässerten Substanz gaben 0,0418 Gr. Na^2SO^4 entsprechend 0,01354 Gr. Na.

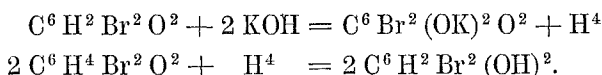
	berechnet für	gefunden	
		I.	II.
	$C^6(O Na)^2 Br^2 O^2 + 4 H^2 O$		
Wassergehalt	17,39 %	17,34 %	
Natrium	11,11 %		11,69 %

III. 0,254 Gr. der bei 110° getrockneten Substanz gaben
0,2784 Gr. Bromsilber und 0,0003 Gr. Silber,
entsprechend 0,11816 Gr. Brom

	beréchnet für	gefunden
	$C^6(O Na)^2 Br^2 O^2$	
	46,78 % Brom.	46,52 % Brom.

Das scharf alkalische Filtrat vom Bromanilsäure-Natrium, wurde mit concentrirter Salzsäure übersättigt. Hierbei schied sich viel Kochsalz ab; gleichzeitig wurde aber auch ein weisser, organischer Körper gefällt. Auf Zusatz von etwas Wasser ging das Kochsalz in Lösung, der organische Körper aber blieb grösstentheils zurück und wurde auf einem Filter gesammelt; er schmolz gegen 190°. Aus dem Filtrat davon konnte durch Extrahiren mit Aether weitere Substanz von demselben Schmelzpunkt isolirt werden, welche jedoch zur Entfernung von geringeren Mengen an gleichzeitig erhaltener Bromanilsäure gut mit Wasser ausgewaschen werden musste. Sämmtliche so erhaltene Substanz lieferte, aus heissem Wasser unkristallisirt, feine, farblose Nadelchen, welche in allen Eigenschaften mit dem reinen Dibromhydrochinon übereinstimmten, inclusive bei 186—187° schmolzen und mit Eisenchlorid Dibromchinon (188° Schmelzpunkt) lieferten. Die Entstehung von Dibromhydrochinon und Bromanilsäure-Natrium aus Dibromchinon durch Natronlauge lässt

sich wohl am ungezwungensten durch folgende Gleichungen veranschaulichen:



Tribromhydrochinon, $\text{C}^6 \text{HBr}^3 (\text{OH}^2)$

Nach Stenhouse ¹⁾ entsteht dieser Körper als Nebenprodukt bei der Ueberführung von Bromanil in Bromhydranil durch schweflige Säure. Stenhouse gibt an, dass die von ihm erhaltene Substanz wegen ihrer Aehnlichkeit mit Trichlorhydrochinon als Tribromhydrochinon angesehen werden müsse; vor Allem sei charakteristisch, dass sie durch ein Oxidationsmittel in ein Chinon übergehe, welches sich dem Trichlorchinon durchaus ähnlich verhalte. Ihre Identität mit Tribromhydrochinon konnte indessen wegen Mangel an Substanz durch Analysen nicht festgestellt werden.

Wie das Monobromchinon durch Addition von einem Molekül Bromwasserstoff in Dibromhydrochinon (vom Schmelzpunkt 186—187°) übergeht, so stand auch zu erwarten, dass aus dem Dibromchinon in gleicher Weise Tribromhydrochinon entstehen würde. Der Versuch lehrte indessen, dass neben Tribromhydrochinon auch noch Tetrabromhydrochinon in nicht unbedeutender Menge sich bildet, und ist der Grund hierfür zweifelsohne darin zu suchen, dass das Dibromchinon stark oxydirend auf Bromwasserstoffsäure wirkt, so dass Brom frei wird, welches

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie, Suppl. VIII, pag. 20.

alsdann mittelbar die Entstehung der beiden Hydrochinone veranlasst.

Die Versuche wurden folgendermassen ausgeführt: Fein gepulvertes Dibromchinon wurde mit concentrirter Bromwasserstoffsäure gekocht; hierdurch ging es in wenigen Minuten in einen Körper über, welcher sich in weissen, feinen Nadelchen, theilweise schon in der Wärme, ausschied, und beim Erkalten die Flüssigkeit vollständig erfüllte. Derselbe bildete aus Chloroform umkristallisirt feine Nadelchen (Schmelzpunkt $220-230^{\circ}$); sie enthielten $74,3\%$ Brom, während Tribromhydrochinon $69,16\%$ und Tetrabromhydrochinon $75,12\%$ Brom verlangt. Aus der Chloroform-Mutterlauge erhielt ich in nicht gerade geringer Menge auch Substanz von bedeutend niedrigerem, jedoch nicht einheitlichem Schmelzpunkt.

Um Tri- und Tetrabromhydrochinon vollständig von einander zu trennen, wurde das gesammte Reaktionsprodukt mit Wasser gekocht und dann heiss filtrirt. Tribromhydrochinon, welches in kochendem Wasser leicht löslich ist, schied sich, wenn die Lösung nicht zu verdünnt war, beim Erkalten aus dem Filtrat ziemlich vollständig wieder aus und wurde, aus Chloroform umkristallisirt, als körnige, weisse Masse vom Schmelzpunkt 136° erhalten. Diese Substanz ist in allen Eigenschaften identisch mit Tribromhydrochinon, welches ich, wie nachfolgend geschildert, dargestellt habe und dessen Formel durch Analysen festgestellt wurde. Der in kochendem Wasser unlösliche Theil der oben erwähnten Reaktionsmasse wurde aus Eisessig umkristallisirt und so in den für Tetrabromhydrochinon charakteristischen weissen Nadelchen vom Schmelzpunkt 244° erhalten.

Ein zweiter Versuch, bei welchem ich auf gepulvertes Dibromchinon concentrirte Bromwasserstoffsäure ein bis zwei Wochen bei gewöhnlicher Temperatur einwirken liess, lieferte dasselbe Resultat.

In grösserer Menge stellte ich mir Tribromhydrochinon aus Hydrochinon dar und zwar, indem ich bei gewöhnlicher Temperatur auf 1 Molekül Hydrochinon 3 Moleküle Brom einwirken liess. Die Ingredientien wurden in nicht zu concentrirter Eisessiglösung langsam vermischt. Nach ungefähr 24 Stunden beobachtete ich an den Wänden des Gefässes eine geringe Abscheidung von gelben Täfelchen, jedoch trat an die Stelle dieser bald eine weisse Kristallkruste. Da nach Verlauf von 8—10 Tagen herausgenommene Proben der Eisessiglösung keine Reaktion auf freies Brom mehr ergaben, so wurde die ausgeschiedene Substanz abfiltrirt; eine Schmelzpunktbestimmung liess in ihr schon nahezu reines Tetrabromhydrochinon erkennen, welches noch aus Eisessig umkristallisirt, die charakteristischen Nadelchen vom normalen Schmelzpunkte zu 244° lieferte. Das Filtrat vom Tetrabromhydrochinon lieferte, als es stark mit Wasser verdünnt wurde, einen voluminösen aus feinen, weissen, seidenglänzenden, verfilzten Nadelchen bestehenden Niederschlag, welcher die Flüssigkeit vollständig ausfüllte. Die Kristalle schmolzen bei ungefähr 135° . Aus dem Filtrate davon konnte durch Extrahiren mit Benzol noch weitere Substanz von ungefähr demselben Schmelzpunkt gewonnen werden; sie wurde mitsammt der durch Wasser gefällten Fraktion in Chloroform gelöst; diese Lösung lieferte prachtvolle, fast zolllange, seidenglänzende, zu Büscheln gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 135° . Aus der Chloroform-Mutterlauge habe ich durch Eindampfen Sub-

stanz von nicht ganz einheitlichem Schmelzpunkt erhalten. (Schmelzpunkt von ungefähr 140 bis gegen 200°.) Da der Grund hiefür höchst wahrscheinlich in einer geringen Beimengung von Tetrabromhydrochinon zu vermuthen, so wurde sämmtliche aus den Mutterlaugen erlangte Substanz mit kochendem Wasser extrahirt und auf diese Weise in der That eine geringe Menge Tetrabromhydrochinon als Rückstand erhalten.

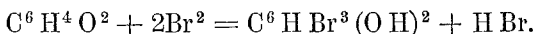
Die aus Chloroform erhaltenen seidenglänzenden Nadeln verloren beim Liegenlassen an der Luft und im Exsiccator ihren schönen Glanz und nahmen ein gleichsam verwittertes Aussehen an und stieg hierbei der Schmelzpunkt von 135 auf 139°. Wie ich mich später überzeugete, ist diese Veränderung mit einem erheblichen Gewichtsverlust verbunden, woraus geschlossen werden muss, dass die Kristalle an der Luft Kristallchloroform abgeben. Qualitativ versuchte ich Chloroform unter Anwendung der Isocyanurprobe, also durch Erwärmen der Substanz mit Anilin und concentrirter alkoholischer Kalilösung nachzuweisen; die erwartete Reaktion trat ein; sie ist aber hier nicht massgebend, da bemerkenswerther Weise auch Dibromhydrochinon, welches aus Eisessig umkristallisirt worden und mit Chloroform überhaupt nie zusammengekommen war, dennoch c. p. die Isocyanurreaktion in hohem Grade zeigte.

- I. 0,204 Gr. der im Exsiccator getrockneten Substanz gaben 0,328 Gr. Bromsilber und 0,0007 Gr. Silber entsprechend 0,140093 Gr. Brom
- II. 0,2074 Gr. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,3346 Gr. Bromsilber und 0,0001 Gr. Silber entsprechend 0,14246 Gr. Brom

berechnet.

	gefunden.	
	I.	II.
69,16 % Brom	68,67 und 68,69 % Brom.	

Ich habe schliesslich das Tribromhydrochinon auch noch durch die Einwirkung von 2 Molekül Brom auf 1 Molekül Chinon dargestellt.



Der Versuch wurde, wie üblich, in Essiglösung ausgeführt und die Reaktionsmasse ungefähr 4 Wochen lang bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Als Endprodukt erhielt ich neben Tribromhydrochinon wieder Tetrabromhydrochinon, welches letztere sich aus der Reaktionsflüssigkeit nahezu vollständig ausgeschieden hatte, während ersteres, wenn die Eisessiglösung nicht zu concentrirt war, gelöst blieb. Die beiden Bromhydrochinone wurden, wie eben vorhin beschrieben, getrennt und durch die Ermittlung des Schmelzpunktes als die erwarteten Verbindungen erkannt.

Das Tribromhydrochinon löst sich leicht auf in Alkohol, Eisessig, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, etwas schwieriger in Petroleumäther. Die Lösungen sind farblos und kristallisirte Tribromhydrochinon aus denselben zuweilen in warzenförmigen Aggregaten, meistens aber in seidenglänzenden Nadeln. In kaltem Wasser ist es sehr wenig löslich, hingegen leicht in kochendem.

Tribromchinon, $\text{C}^6\text{HBr}^3\text{O}^2$

Ich verfuhr zu dessen Darstellung gewöhnlich so, dass ich Tribromhydrochinon in verdünntem, heissem Alkohol löste, und diese Lösung mit überschüssigem Eisenchlorid versetzte, wobei das Tribromchinon sofort als goldgelbe,

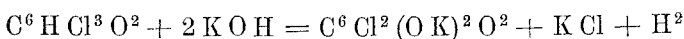
aus feinen Blättchen bestehende, flockige Masse niedergeschlagen wurde; alsdann habe ich die Reaktionsmasse mit Wasser stark verdünnt und das abgeschiedene Tribromchinon auf einem Filter gesammelt. Aus siedendem Alkohol umkristallisirt, erhielt ich es in schönen, goldgelben; glänzenden Blättchen, welche bei 147° schmolzen. Ihre Verbrennung ergab die folgenden Werthe:

0,2324 Gr. Substanz gaben	0,176 Gr. Kohlendioxyd	
	und 0,011 Gr. Wasser	
	entsprechend 0,04800 Gr. Kohlenstoff	
	und 0,00122 Gr. Wasserstoff	
	berechnet für $C^6HBr^3O^2$.	gefunden.
Kohlenstoff	20,87 %	20,65 %
Wasserstoff	0,29 %	0,52 %

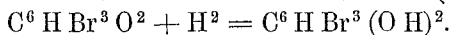
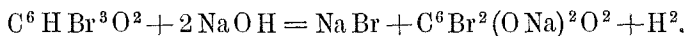
Das Tribromchinon ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; seine Lösungen sind gelb gefärbt; es sublimirt in feinen, gelben, farrenkrautähnlichen Gebilden und schmilzt bei 147° .

Verhalten des Tribromchinons gegen Laugen. Die Tribromverbindung verhält sich gegen Kali- und Natronlauge wie das Trichlorchinon; färbt sich nämlich beim Uebergiessen mit Laugen zunächst grün und löst sich dann mit brauner Farbe auf. Aus solchen Lösungen scheidet sich bald ein aus rothbraunen Prismen bestehender Niederschlag ab. — Eingehender habe ich die Einwirkung von Natronlauge auf Tribromchinon untersucht und zwar in ähnlicher Weise wie diejenige von Natronlauge auf Dibromchinon. — Es wurde die aus der Reaktionsflüssigkeit abgeschiedene, rothbraune, theilweise aus Prismen bestehende Masse nach einigen Stunden auf einem Filter gesammelt und dann ein paar Mal aus Wasser um-

kristallisirt; derart erhielt ich schöne, rothbraune, glänzende Prismen, welche in allen Eigenschaften mit dem Bromanilsäure-Natrium übereinstimmten. Das Filtrat von dem bei der Umsetzung des Tribromchinons mit der Natronlauge auskristallisirten Bromanilsäure-Natrium wurde mit concentrirter Salzsäure übersättigt und dann mittelst Aether extrahirt. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb eine braune, kristallinische Kruste, welche, nachdem sie mit kaltem Wasser gut ausgewaschen war, durch etwas kochendes Wasser fast vollständig gelöst und von zurückgebliebenen Verunreinigungen durch Filtration getrennt wurde. Aus der Lösung schied sich beim Erkalten eine weisse, flockige Substanz ab, welche gegen 135° schmolz; aus Chloroform umkristallisirt erhielt ich sie in Form feiner, glänzender Nadelchen, welche getrocknet, genau den Schmelzpunkt 139° zeigten und auch sonst in ihren Eigenschaften vollständig mit dem Tribromhydrochinon übereinstimmten. Gräbe erklärt nun die Einwirkung von Laugen auf Trichlorchinon nach folgendem Schema:



und erwähnt, dass neben dem Chloranilsäure-Natrium eine amorphe, braune Substanz sich bilde, welche wahrscheinlich das Produkt der Reduktion eines Theils Trichlorchinon sei. Das eben geschilderte Resultat, Bildung von Bromanilsäure-Natrium neben Tribromhydrochinon bei der Einwirkung von Natronlauge auf Tribromchinon stimmt mit Gräbe's Ansicht überein, und lässt sich durch folgende Gleichung interpretiren:



Das Tetrabromhydrochinon, $C^6 Br^4 (OH^2)$

ist zuerst von Stenhouse dargestellt und eingehender untersucht worden. Er erhielt es aus Bromanil, indem er dieses, in Alkohol suspendirt, erwärmte und gleichzeitig Schwefeldioxyd einleitete. Aus der concentrirten Flüssigkeit scheidet sich Bromhydranil in farblosen, perlmutterglänzenden Kristallen aus. Bezüglich der Eigenschaften gibt Stenhouse an, dass es in Alkohol und Aether leicht, in Wasser fast gar nicht löslich sei; beim vorsichtigen Erhitzen sublimire es leicht zu farblosen Blättchen.

Von Interesse ist nun namentlich das Entstehen des Tetrabromhydrochinons neben wenig Tribromhydrochinon bei der Wechselwirkung von concentrirter Bromwasserstoffsäure und Tribromchinon. Wie vom Dibromchinon, so muss auch vom Tribromchinon angenommen werden, dass es oxydirend auf die concentrirte Bromwasserstoffsäure wirkt, und somit unter Freiwerden von Brom zunächst das entsprechende Hydrochinon gebildet wird. Im Einzelnen verfuhr ich, wie folgt: 6 Gr. Tribromchinon wurden in Eisessig gelöst und mit überschüssiger, concentrirter Bromwasserstoffsäure einige Minuten lebhaft gekocht. Schon in der Wärme fielen weisse, feine Nadelchen heraus; die nach dem Erkalten abgeschiedene Substanz wurde auf einem Filter gesammelt; sie besass den Schmelzpunkt des Tetrabromhydrochinons (244°) und stimmte auch sonst in Allem mit diesem Körper überein. Die Mutterlauge von den Kristallen wurde mit Wasser stark verdünnt, wodurch in geringerer Menge gelbe Flocken sich abschieden. Dieselben stimmten in ihren Eigenschaften mit Bromanil überein; das Filtrat davon extrahirte ich mit Benzol und erhielt nach

Um sicher zu sein, dass die Rothbraunfärbung des Schwefelkohlenstoffes nicht etwa von mitgerissenem Bromanil herrühre, welches sich in jenem ebenfalls unter Färbung löst, wurden die Schwefelkohlenstoffproben noch mit Silberlösung geschüttelt, wobei käsiges Bromsilber entstand. Schwefelkohlenstofflösungen, welche nur Bromanil enthalten, werden durch Silbersolution nicht afficirt, wie dies ein besonderer Versuch zeigte.

Die Reaktionsmasse wurde so lange erhitzt, bis ein Entweichen von Brom nicht mehr nachzuweisen war. Bei lebhaftem Kochen dauert der Versuch nur wenige Minuten. Die concentrirte Eisessiglösung schied beim Erkalten eine reichliche Menge von Tetrabromhydrochinon aus; eine weitere Partie konnte aus der Mutterlauge entweder durch Eindampfen oder durch starke Verdünnung mit Wasser erhalten werden. Das Tetrabromhydrochinon wurde durch den Schmelzpunkt bei 244° , wie auch durch eine Verbrennung zweifellos als solches festgestellt.

0,189 Gr. Substanz gaben 0,12 Gr. Kohlendioxyd
und 0,014 Gr. Wasser

entsprechend 0,03272 Gr. Kohlenstoff
und 0,00155 Gr. Wasserstoff

berechnet für $C^6 Br^4 (OH)^2$. efunden.

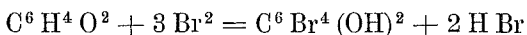
Kohlenstoff	16,9 %	17,3 %
Wasserstoff	0,47 %	0,82 %

Ein Theil des so erhaltenen Bromhydranils in Eisessiglösung mit Eisenchlorid versetzt liess wieder Bromanil entstehen.

Wie das Bromanil, so liess sich auch das Chloranil durch concentrirte Bromwasserstoffsäure sehr leicht in Chlorhydranil überführen.

Bei weitem schwieriger gelingt indessen die Ueberführung von Chlor- und Bromanil in die entsprechenden Halogenhydrochinone durch conc. Chlorwasserstoffsäure.

Schliesslich erhielt ich Tetrabromhydrochinon auch bei der Reaktion von einem Molekül Hydrochinon auf 4 Moleküle Brom; zudem bei der Einwirkung von 3 Molekülen Brom auf 1 Molekül Chinon.



Da die bezüglichen Versuche in ganz gleicher Weise ausgeführt wurden wie die Versuche behufs Darstellung von Di- und Tribromhydrochinon und diese schon eingehend beschrieben sind, so will ich hier nur noch bemerken, dass die Ingredientien mehrere Wochen lang an einem kühlen Platz sich selbst überlassen wurden und dass in beiden Fällen (v. o.) neben Tetrabromhydrochinon auch Spuren von Tetrabromchinon entstanden waren, was vielleicht dem Umstande zuzuschreiben ist, dass das Brom nur schwer genau conform der berechneten Menge abgewogen werden kann und ich wohl eher einen geringen Ueberschuss angewendet habe.

Das Bromanil, $\text{C}^6\text{Br}^4\text{O}^2$

Es ist ebenfalls zuerst von Stenhouse ¹⁾ beim längern Erhitzen von Pikrinsäure mit Brom und Wasser erhalten worden. Stenhouse beschreibt dasselbe folgendermassen: « Aus Alkohol umkristallisirt bildet es goldglänzende Kristallschuppen, erhitzt schmilzt es zu einer braunen Flüssigkeit und sublimirt leicht zu schwefelgelben Kristallen. Es ist fast unlöslich in Wasser, wenig löslich

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie, XCI, pag. 307.

in kaltem Alkohol oder Aether, ziemlich löslich in siedendem Alkohol. Mittels Schwefeldioxyd kann es leicht, wie schon erwähnt, in Bromhydranil umgewandelt werden; auch wird das Bromanil mit grösster Leichtigkeit aus dem Tetrabromhydrochinon durch Oxydation erhalten. Man führt die Oxydation zweckmässig in Eisessiglösung aus.»

Das Bromanil entsteht ferner durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf Hydrochinon.

Schliesslich erhielt ich es auch noch durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf Chinon. In eine auf dem Wasserbad oder direkt über der Flamme erhitzte Chinoneisessiglösung liess ich allmählig aus einem Hahnenrichter, zuletzt bis zum Ueberfluss Brom einfliessen, worauf nach wenigen Minuten, besonders in der über einer Flamme erhitzten Lösung eine sehr heftige Reaktion erfolgte. Schon in der Wärme schied sich ein goldgelber Körper ab. Nach dem Erkalten sammelte ich den sehr erheblichen, aus goldgelben Blättchen bestehenden Niederschlag auf einem Filter und wusch ihn mit kaltem Eisessig gut aus. Die Analysen der so erhaltenen Substanz ergaben Zahlen, welche zur Formel des Bromanils passen.

I. 0,2875 Gr. Substanz gaben 0,512 Gr. Bromsilber
entsprechend 0,21788 Gr. Brom

II. 0,1545 Gr. Substanz gaben 0,2735 Gr. Bromsilber
entsprechend 0,11638 Gr. Brom

berechnet

gefunden.

	gefunden.	
	I.	II.
75,47% Brom	75,7%	75,33% Brom.

Aus der Mutterlauge von den Kristallen erhielt ich beim Eindampfen neben Bromanil wenig Tetrabromhydro-

chinon vom Schmelzpunkt 244° , welches wahrscheinlich durch Einwirkung der bei dieser Reaktion entstandenen Bromwasserstoffsäure auf Bromanil sich gebildet hat.

Das Bromanil entsteht ferner durch Einwirkung von überschüssigem Brom bei gewöhnlicher Temperatur auf eine Chinon-Eisessiglösung. 2 Gramm Chinon wurden in Eisessig gelöst und allmählig mit ungefähr 8 Gramm Brom versetzt, worauf ich den verkorkten Kolben während einiger Monate an einem kühlen Orte stehen liess. Nach Ablauf dieser Zeit hatten sich in reichlicher Menge gelbe Kristalle (meistens Täfelchen) ausgeschieden, welche, nachdem sie mit kaltem Eisessig gut ausgewaschen und aus Alkohol-Benzol umkristallisirt worden waren, reines Bromanil lieferten.

Beim Eindampfen der Mutterlauge erhielt ich wiederum (wenn auch nur theilweise) Tetrabromhydrochinon.

Die Einwirkung alkalischer Laugen auf Bromanil ist bereits vom Entdecker desselben näher untersucht worden. Tetrabromchinon verhält sich gegen Kali- und Natronlauge vollständig analog wie Tetrachlorchinon; es werden 2 Bromatome mit Leichtigkeit durch eben so viele Hydroxylgruppen ersetzt.

III. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chinon.

Es war denkbar, dass bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Chinon (Perkins Methode)

eine aromatische Fettsäure, vielleicht $C^6H^4 \begin{cases} CH-COOH \\ CH-COOH \end{cases}$ entstehen würde. Wie ich aus einigen Versuchen sah, wirkt Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat schon beim mässigen Erwärmen auf das gewöhnliche Chinon ein; die anfangs hellgelbe Lösung wird bald dunkel gefärbt und erstarrt beim Erkalten zu einer dunkelbraunen Masse. Da eine Reaktion so leicht stattfand, erschien es mir geboten, auf dem Wasserbad zu operiren; ich löste das Chinon in Essigsäureanhydrid und fügte dann wasserfreies Natriumacetat hinzu. Aus einer Reihe von Versuchen, welche ich auf diese Weise sowohl mit sublimirtem als auch mit unreinem Chinon ausführte und bei denen ich Chinon und Essigsäureanhydrid in verschiedenen Mengenverhältnissen auf einander einwirken liess, ergab sich, dass die Reaktion am Besten verläuft, wenn das Chinon mit dem doppelten Gewicht an Essigsäureanhydrid ungefähr eine Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt wird. Ich extrahirte das erstarrte Reaktionsprodukt nach dem Erkalten mit Aether und trennte die Lösung durch Filtration von einem schwarzen humusartigen Rückstand. (Obgleich dieser den grössten Theil der Masse bildete, gelang es mir nicht, aus demselben irgend welche gut charakterisirte Substanz zu isoliren.) Beim Verdunsten des ätherischen Auszugs schossen noch bräunlich gefärbte Kristalle an, welche jedoch beim Erhitzen zu prachtvollen, weissen Nadeln sublimirten. Die Nadeln schmolzen bei 121° , waren in Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich, schwieriger in Alkohol und heissem Wasser. Ihre Verbrennung lieferte Zahlen, welche das Vorliegen des Diacetylhydrochinons annehmen lassen.

I. 0,214 Gr. Substanz gaben 0,4845 Gr. Kohlendioxyd
und 0,0983 Gr. Wasser,
entsprechend 0,13213 Gr. Kohlenstoff
und 0,01092 Gr. Wasserstoff.

II. 0,2223 Gr. Substanz gaben 0,5035 Gr. Kohlendioxyd
und 0,1080 Gr. Wasser,
entsprechend 0,13731 Gr. Kohlenstoff
und 0,01200 Gr. Wasserstoff.

		berechnet für	gefunden.	
		$C^6 H^4 (O C^2 H^3 O)^2$	I.	II.
Kohlenstoff	120	61,86 %	61,75 %	61,77 %
Wasserstoff	10	5,15 %	5,1 %	5,4 %
Sauerstoff	64	32,49 %		

194

Reaktionen. Durch Erhitzen des Acetylkörpers mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 226° , gelang es mir, ihn in Eisessig und Hydrochinon zu zerlegen. Um das Hydrochinon zu isoliren, wurde der Röhreninhalt mit verdünnter Soda versetzt und dann sofort mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des überschüssigen Aethers erhielt ich das Hydrochinon als eine weisslich-gelbe Kristallmasse vom Schmelzpunkt 170° . Sie ging durch Eisenchlorid in Chinon über.

Diacetylhydrochinon entsteht auch beim Erhitzen von Chinon allein mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr. Als die Ingredientien einige Stunden auf circa 160° erhitzt worden waren, konnte noch keine Einwirkung beobachtet werden; erst nach mehrstündigem Erhitzen auf 260° hatte eine Reaktion stattgefunden. Der

Röhreninhalt, eine dickflüssige, dunkle Masse, wurde, wie vorhin eingehend beschrieben, weiter verarbeitet und so Diacetylhydrochinon daraus isolirt.

R é s u m é.

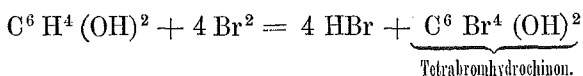
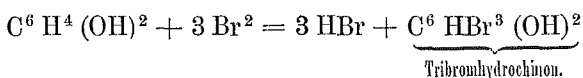
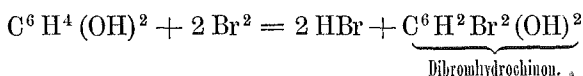
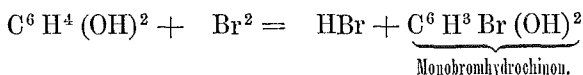
Meine Untersuchung ergibt, kurz gefasst, die folgenden Resultate:

1) Chinon und concentrirte Salzsäure liefern zunächst Chinhydron, welches schliesslich in Monochlorhydrochinon übergeht. — Wird Chinon mit concentrirter Bromwasserstoffsäure zusammengebracht, so entsteht gleichfalls Chinhydron, später Monobromhydrochinon, sowie auch etwas Dibromhydrochinon.

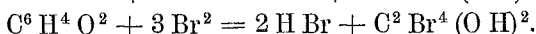
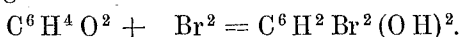
Wie schon bekannt, geht das Chinon durch Jodwasserstoffsäure in Hydrochinon über.

Die eben angeführten Daten zeigen, dass das Chinon auf Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure gleichartig bzgl. oxydirend wirkt. — Die Reaktion von Chinon und concentrirter Jodwasserstoffsäure (Hervorgehen von Hydrochinon) lässt sich nicht in anderer Weise interpretiren; ebenso kann die Bildung von Chinhydron aus Chinon durch Chlor- oder Bromwasserstoffsäure ohne eine gleichzeitige Abspaltung von Chlor oder Brom nicht wohl gedacht werden; sie ist also gleichfalls auf die oxydirende Wirkung des Chinons zurückzuführen.

2) Die gebromten Hydrochinone entstehen insgesamt mit grösster Leichtigkeit bei Einwirkung der im Sinne der folgenden Gleichungen genommenen Brommengen auf Hydrochinon:

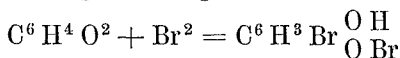


Man erhält ferner das Di-, Tri- und Tetrabromhydrochinon bei der Wechselwirkung von Brom und Chinon, wie folgt:



Es sei noch erwähnt, dass die Ingredientien immer in Lösung zusammengebracht wurden (gewöhnlich Eisessiglösung); ferner, dass bei den 2 angeführten Darstellungsmethoden für das Tribromhydrochinon (aus Hydrochinon und Chinon) neben der Tribromverbindung stets auch Tetrabromhydrochinon entstand. Mono- und Dibromhydrochinon werden, wie schon erwähnt, auch noch bei der Einwirkung von concentrirter Bromwasserstoffsäure auf Chinon erhalten.

Ein isomeres Dibromhydrochinon von der Formel $\text{C}^6 \text{H}^3 \text{Br} \begin{smallmatrix} \text{O H} \\ \text{O Br} \end{smallmatrix}$ entsteht, wenn die nach folgender Gleichung berechnete Menge Brom auf Chinon in Eisessig- oder Chloroformlösung wirken gelassen wird:



Dieses Dibromhydrochinon muss jedoch sofort nach Vermischen der Ingredientien isolirt werden, da es sonst allmählig in die normale Dibromhydrochinonverbindung $C^6 H^2 Br^2 (O H)^2$ übergeht. Auch schon durch viel Wasser zerfällt der isomere Dibromkörper, wobei Bromwasserstoff und Monobromchinon sich bilden.

3) Werden die Lösungen der gebromten Hydrochinone mit Wasserstoff entziehenden Substanzen z. B. Eisenchlorid vermischt, so entstehen immer die entsprechenden gebromten Chinone.

4) Auf concentrirte Bromwasserstoffsäure wirken auch die gebromten Chinone wie Oxydationsmittel; dieses folgt am deutlichsten aus dem Verhalten des Di- und Tetrabromchinons zu concentrirter Bromwasserstoffsäure; im ersten Fall erhält man schliesslich Tri- und Tetrabromhydrochinon, im zweiten Fall hingegen neben freiem Brom Tetrabromhydrochinon. — Bei der Einwirkung von concentrirter Bromwasserstoffsäure auf Monobromchinon entsteht Dibromhydrochinon; Tribromchinon liefert c. p. neben Spuren von Tribromhydrochinon Tetrabromhydrochinon.

Wie das Bromanil verhält sich zur concentrirten Bromwasserstoffsäure auch das Chloranil. Durch concentrirte Salzsäure gehen das Chlor- und Bromanil ebenfalls in die entsprechenden Hydrochinone über, jedoch weit schwieriger.

5) Durch Lauge wird nicht nur das Bromanil, sondern ebenso das Di- und Tribromchinon unter Bildung von Bromanilsäuresalz afficirt; die Di- und Tribromverbindungen liefern zugleich die ihnen entsprechenden Hydrochinone.

Die Umsetzung von Monobromchinon und Laugen war leider nicht genau festzustellen.

