**286. Richard Willstätter und Hans Eduard Müller:
Über Chlorderivate des Brenzcatechins und des *o*-Chinons.**

(XXVII. Mitteilung über Chinoide.)

[Aus dem Chem. Laboratorium der Eidgenöss. Techn. Hochschule in Zürich.]

(Eingegangen am 27. Juni 1911.)

1. Chlorierung von Brenzcatechin¹⁾.

Nach den Untersuchungen von A. Peratoner²⁾ soll bei der Chlorierung der Phenole durch Sulfurylchlorid nur *para*-Substitution erfolgen. Wir haben indessen bei der Einwirkung auf Brenzcatechin neben dem von Peratoner³⁾ erhaltenen *p*-Chlorderivat stets einige Prozente des noch nicht beschriebenen *o*-Chlorbrenzcatechins beobachtet. Es ist leichter löslich und siedet niedriger als die *para*-Verbindung; man isoliert es am besten durch Umkrystallisieren des Rohprodukts der Chlorierung aus Benzol und fraktionierte Destillation des in den letzten Mutterlaugen hinterbleibenden Anteils. Da diese Isolierung Verluste bedingte, betrug unsere Ausbeute von reiner *ortho*-Verbindung nur etwa 1 % vom Ausgangsmaterial.

1 kg Brenzcatechin wurde in 2 Portionen von 500 g in je 1500 g gewöhnlichen Äthers gelöst und mit je 620 g Sulfurylchlorid behandelt, das wir unter Kühlung mit Wasser durch den Frankensteinischen Rührer einlaufen ließen. Beim Abdampfen der vereinigten Lösungen im Vakuum hinterblieben 1492 g Rohprodukt. (Ber. 1320 g für $C_6H_5O_2Cl$, 1489 g für $C_6H_5O_2Cl + \frac{1}{2} H_2O$.)

Das *p*-Chlorbrenzcatechin ist schwierig ganz rein darzustellen, und es ist in den Händen der früheren Autoren nicht rein gewesen. Statt des berechneten Chlorgehaltes von 24.57 % finden Peratoner und Vitale 23.9, Jackson und Koch (siehe unten) bei einem aus der rohen Lösung von *o*-Chinon dargestellten Präparat 23.0 % Chlor. Die chlosubstituierten Brenzcatechine verbinden sich mit Wasser zu recht beständigen Hydraten, mehrere verbinden sich ähnlich mit Eis-

¹⁾ Ausführliche Angaben enthält die Dissertation von Hans Eduard Müller: Zur Kenntnis des Brenzcatechins und des Orthochinons [1908].

²⁾ Peratoner und Finocchiaro, G. 24, I, 23 [1894]; Peratoner und Genco, G. 24, II, 375 [1894]; Peratoner, G. 28, I, 197 [1898].

³⁾ Peratoner und Vitale, G. 28, I, 221 [1898].

essig. Das *p*-Chlorderivat entsteht immer als Hydrat mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, wenn die Chlorierung in gewöhnlichem (wasserhaltigem) Äther ausgeführt wird, und es hält das Wasser sehr hartnäckig zurück. Für die Darstellung der wasserfreien Substanz ist es daher zweckmäßig, unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit zu arbeiten.

Umkryst. aus Benzol. 0.1862 g Sbst.: 0.1755 g AgCl. — 0.2123 g Sbst.: 0.1990 g AgCl.

Umkryst. aus Benzol, dann aus Chloroform. 0.1902 g Sbst.: 0.1801 g AgCl.

$C_6H_5O_2Cl \cdot \frac{1}{2}H_2O$. Ber. Cl 23.13. Gef. Cl 23.30, 23.18, 23.41.

Auch nach Umkrystallisieren aus 4 verschiedenen Lösungsmitteln (Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff) betrug der Chlorgehalt unverändert 23.4 %. Daß derselbe nicht etwa durch eine Beimischung von Brenzcatechin herabgedrückt wird, zeigte sich beim teilweisen Neutralisieren des Chlorbrenzcatechins mit Kalilauge und Ausäthern der alkalischen, dann der angesäuerten Lösung. Beide Fraktionen stimmten im Chlorgehalt von 23.3—23.5 % überein.

Entwässert wird das Chlorbrenzcatechin durch wiederholte Destillation im Vakuum; die Vorläufe enthielten Hydrat, die Hauptfraktionen die wasserfreie reine Verbindung.

Hauptfraktion. 0.1829 g Sbst.: 0.1800 g AgCl.

Dieselbe, umkryst. aus ganz trockenem Benzol. 0.1876 g Sbst.: 0.1863 g AgCl.

$C_6H_5O_2Cl$. Ber. Cl 24.57. Gef. Cl 24.34, 24.56.

Das *p*-Chlorbrenzcatechin siedet unter 8.5 mm Druck bei 136—136.5° und unter 10.5 mm bei 139—139.5°. Es läßt sich aus Benzol und Chloroform, worin es in der Kälte ziemlich schwer, jedoch viel leichter als Brenzcatechin löslich ist, sowie aus Schwefelkohlenstoff gut umkrystallisieren; hingegen ist es in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig spielend löslich, sehr wenig löslich in kaltem Ligroin. Die Substanz bildet schuppenförmige Blättchen, aus Schwefelkohlenstoff krystallisiert sie öfters in Prismen. Sie zeigt doppelten Schmelzpunkt. Die Krystalle schmelzen scharf bei 90—91°, nach dem Wiedererstarren aber bei 59—61°; erhitzt man dann die Schmelze über diese Temperatur hinaus, so krystallisiert sie meistens wieder und schmilzt von neuem bei 90°. Peratoner und Vitale haben als Schmp. 80—81° angegeben, Jackson und Koch 84—85°.

Mit Eisenchlorid gibt das *p*-Chlorbrenzcatechin eine smaragdgrüne Färbung, die mit Soda in dunkelrot, mit Natriumacetat in blau und mit einem Überschuß davon in rotviolett übergeht.

Diacetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz einer Spur Schwefelsäure dargestellt; farbloses, stark lichtbrechendes Öl von schwachem

Geruch, in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Äther mischbar. Sdp. 145—147° unter 7.5 mm Druck.

0.1788 g Sbst.: 0.1104 g AgCl.

$C_{10}H_9O_4Cl$. Ber. Cl 15.54. Gef. Cl 15.27.

Dibenzoat. Mit Benzoylchlorid in Pyridin entsteht die Benzoylverbindung, welche aus Äther in feinen Nadelchen vom Schmp. 96—97° krystallisiert. Sie ist in Benzol sehr leicht, in Alkohol und Äther ziemlich leicht löslich.

0.2053 g Sbst.: 0.0849 g AgCl.

$C_{20}H_{13}O_4Cl$. Ber. Cl 10.07. Gef. Cl 10.22.

Das *o*-Chlor-brenzcatechin destilliert unter 11 mm Druck zwischen 110° und 111°, also fast 30° niedriger wie das Isomere.

0.1547 g Sbst.: 0.1517 g AgCl.

$C_6H_5O_3Cl$. Ber. Cl 24.57. Gef. Cl 24.25.

Es ist in fast allen Lösungsmitteln spielend löslich, etwas weniger leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, in Petroläther und Ligroin in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich. Daraus scheidet sich die Verbindung in kleinen Krystallschuppen ab, die bei 46—48° schmelzen. An der Luft zerfließen sie unter Hydratbildung; die Analysen der im Vakuum destillierten wasserhaltigen Substanz stimmen für ein Halbydrat.

Mit Eisenchlorid gibt das *o*-Chlorbrenzcatechin eine mehr blaugrüne Färbung, die auf Zusatz von Soda in helles Rot umschlägt; Natriumacetat bewirkt die gleiche Farbänderung wie bei der *para*-Verbindung.

Dibenzoat. Nadelchen vom Schmp. 108—109°, leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Äther, schwer in Alkohol in der Kälte, sehr leicht in der Wärme.

0.1906 g Sbst.: 0.0764 g AgCl.

$C_{20}H_{13}O_4Cl$. Ber. Cl 10.07. Gef. Cl 9.91.

4.5-Dichlor-brenzcatechin¹⁾, $C_6H_2Cl_2(OH)_2$.

Das Ausgangsmaterial für das Dichlor-*o*-chinon gewannen wir nach Peratoner aus Brenzcatechin mit 2 Molen, aus 4-Chlorbrenzcatechin mit 1 Mol. Sulfurylchlorid²⁾. Das Eindunsten der ätherischen Lösung muß bei niedriger Temperatur geschehen, da sich das

¹⁾ Das isomere 3.5-Dichlorbrenzcatechin hat H. D. Dakin kürzlich nach seiner originellen Methode der Oxydation von Oxyaldehyden mit Hydroperoxyd erhalten (Am. 42, 477 [1910]).

²⁾ Auch bei dieser Chlorierung haben wir Nebenprodukte beobachtet, die beim Umkrystallisieren in der Mutterlauge blieben; aber wir haben dieselben noch nicht untersucht.

Dichlorbrenzcatechin leicht in Lösung wie auch beim Erwärmen der festen Substanz unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zersetzt. Daher läßt sich die Substanz auch nicht im Vakuum der Wasserstrahlpumpe destillieren.

Während nach Peratoner und Vitale das Dichlorbrenzcatechin bei 105—106° schmilzt, beobachten wir den Schmp. konstant bei 116—117°. Auch sonst erfordern die Angaben manche Ergänzung.

Dichlorbrenzcatechin krystallisiert, am besten aus Chloroform und Schwefelkohlenstoff, in luftbeständigen undurchsichtigen Prismen.

0.1748 g Sbst.: 0.2791 g AgCl. — 0.1997 g Sbst.: 0.3184 g AgCl.

$C_6H_4O_2Cl_2$. Ber. Cl 39.66. Gef. Cl 39.48, 39.43.

Bei der Titration mit $\frac{1}{10}$ -KOH reagiert die Substanz wie eine einbasische Säure, doch gibt Phenolphthalein nur einen allmählichen Umschlag mit einer rötlich-gelben Übergangsfarbe. Gegen Eisenchlorid verhält sich das Dichlorderivat wie *p*-Chlorbrenzcatechin.

Das Dichlorbrenzcatechin ist in den meisten Solventien leicht löslich, in dessen weniger leicht als die Monochlorverbindungen. In kaltem Wasser löst es sich ziemlich leicht. Es krystallisiert daraus mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser in glänzenden rhomboederförmigen Krystallen, die im Vakuumexsiccator das Wasser nicht abgeben und bei höherer Temperatur nicht ohne Zersetzung entwässert werden können.

0.1870 g Sbst.: 0.2850 g AgCl.

$C_6H_4O_2Cl_2 \cdot \frac{1}{2} H_2O$. Ber. Cl 37.76. Gef. Cl 37.68.

Auch mit 1 Mol. Essigsäure krystallisiert das Dichlorbrenzcatechin, wenn man die Lösung in Eisessig über Kali verdunsten läßt. Dabei entstehen fast würfelförmige Prismen, die an der Luft unter Abgabe der Essigsäure verwittern.

0.1562 g Sbst. erforderten zur Neutralisation 12.44 cem $\frac{1}{10}$ -KOH.

$C_6H_2Cl_2(OH)_2 \cdot C_2H_4O_2$. Ber. Äquivalentgew. 119.5. Gef. 125.0.

Dibenzoat. Glänzende, rhombenförmige Tafeln oder Prismen vom Schmp. 140—140.5°; wenig löslich in kaltem, leicht in warmem Alkohol, ziemlich leicht in Äther.

0.1835 g Sbst.: 0.1848 g AgCl.

$C_{30}H_{12}O_4Cl_2$. Ber. Cl 18.34. Gef. Cl 18.17.

Aus dem 4.5-Dichlorbrenzcatechin erhielten wir durch Einwirkung der molekularen Menge von Chlor in Eisessig das von H. Cousin¹⁾ beschriebene Trichlorbrenzcatechin. Seine Konstitution wird dadurch bestimmt als 3.4.5-Trichlorderivat:

¹⁾ A. ch. [7] 13, 480 [1898].

Der Schmelzpunkt der mit 1 Mol. H_2O krystallisierten Substanz liegt nach Cousin bei $104-105^\circ$, nach Jackson und Boswell¹⁾ bei 115° ; wir finden ihn etwas schwankend, von der Art des Erhitzens abhängig, gewöhnlich bei $106-109^\circ$.

Tetrachlor-brenzcatechin.

Außer der von Jackson und Boswell²⁾ sowie von Jackson und Mc Laurin³⁾ beschriebenen Verbindung mit 1 Mol. H_2O — diese verliert über Chlorcalcium die Hälfte des Wassers, den Rest erst bei $70-80^\circ$ — haben wir ein noch nicht beschriebenes Hydrat mit 3 Mol. H_2O erhalten, das besonders charakteristisch ist. Es entsteht beim Umkrystallisieren der Essigsäureverbindung oder am einfachsten beim Auflösen von Tetrachlorbrenzcatechin in Alkohol und Versetzen mit viel Wasser. Es krystallisiert in feinen Nadeln vom Schmp. 94° . Im Vakuum über Schwefelsäure wird das ganze Krystallwasser abgegeben; beim Umkrystallisieren aus Wasser, Alkohol und Aceton bleibt das Trihydrat unverändert, aus Benzol und Ligroin krystallisiert das wasserfreie Tetrachlorbrenzcatechin.

1.5013 g Sbst. verloren 0.2689 g. — 1.2635 g Sbst. verloren 0.2260 g.

$\text{C}_6\text{Cl}_4(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. 3 H_2O 17.88. Gef. 3 H_2O 17.91, 17.89.

Tetrachlor-brenzcatechin läßt sich unter Anwendung von Phenolphthalein scharf titrieren und erfordert 1 Äquivalent Alkali. Außer den Verbindungen mit Wasser in verschiedenen Verhältnissen existiert eine Verbindung mit Essigsäure, die schwerer dissoziiert als die Additionsprodukte der niedrigeren Chlorierungsstufen. Zincke und Küster⁴⁾ haben erwähnt, daß das Tetrachlorbrenzcatechin, aus Eisessig umkrystallisiert, Essigsäure enthielt. Die Verbindung entspricht der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{Cl}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$; sie schmilzt bei $123-124^\circ$. Sie wird sogar beim Umkrystallisieren aus Ligroin unverändert wieder erhalten; an der Luft, schneller über Ätzkali, verwittern die Krystalle.

0.1629 g Sbst.: 0.3080 g AgCl . — 0.1779 g Sbst.: 0.3351 g AgCl . — 0.1658 g Sbst. erforderten zur Neutralisation 10.7 ccm, 0.1249 g erforderten 8.2 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH.

$\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Ber. C 46.10, Äquivalentgew. 154.
Gef. » 46.75, 46.57, » 155, 152.

2. Addition von Chlorwasserstoff an o-Chinon.

Die Reaktion des p-Chinons mit Chlorwasserstoff ist nicht geeignet, um über die von Thiele⁴⁾ gegebene Formulierung des Vorgangs zu

¹⁾ Am. 35, 519 [1906].

²⁾ Am. 38, 127 [1907].

³⁾ B. 21, 2729 [1888].

⁴⁾ A. 306, 132 [1899].

entscheiden. Denn sei es, daß nach der Annahme von Thiele die Addition in 1.4-Stellung erfolgt (Schema I), oder daß einfach die

Äthylenbindung (Schema II) gesättigt wird, es gibt eben nur ein Chlorhydrochinon. Bei dem *ortho*-Chinon läßt die Anschauung von Thiele über die Partialaffinität der Chinone die ausschließliche Bildung von *o*-Chlorbrenzcatechin bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff erwarten (III $\rightarrow$ IV), während aus der Sättigung einer für sich

allein reagierenden Äthylenbindung *p*-Chlorbrenzcatechin hervorgehen würde (V $\rightarrow$ VI).

Das letztere sollte auch ganz überwiegend entstehen, wenn gemäß der älteren Erklärung der Reaktion das Chinon den Chlorwasserstoff oxydieren und das entstehende Chlor auf das Brenzcatechin substituierend einwirken würde.

Der Versuch ergibt, daß aus *o*-Chinon mit Chlorwasserstoff die beiden Chlorbrenzcatechine entstehen und zwar mehr von der *ortho*-Verbindung.

C. L. Jackson und W. Koch¹⁾ haben bereits in der aus Brenzcatechinblei mit Jod erhaltenen Lösung *o*-Chinon durch die Reaktion mit Chlorwasserstoff nachgewiesen, aber ihre Angaben müssen vervollständigt werden. Sie vermochten als Additionsprodukt das *p*-Chlorbrenzcatechin, wenn auch nicht rein, zu isolieren; die Bildung der *ortho*-Verbindung ist ihnen entgangen.

Feingepulvertes *o*-Chinon löst sich in zweiprozentiger ätherischer Salzsäure schnell unter Entfärbung; ein Chinhydron entsteht dabei nicht. Wenn in dem für den Versuch angewandten Chinon ein wenig Polymeres enthalten war (mitunter kam dies vor), so setzte es sich als unlösliches gelbes Pulver zu Boden.

¹⁾ B. 81, 1457 [1898]; Proc. Americ. Acad. of Arts and Sciences 36, Nr. 12, 197 [1900].

0.2066 g Subst.: 0.5041 CO₂, 0.0705 g H₂O.

(C₆H₄O₂)_x. Ber. C 66.55, H 3.73.

Gef. » 66.53, » 3.81.

Es besaß also die Zusammensetzung des Chinons, aber es zeigte nicht seine charakteristischen Reaktionen. Wahrscheinlich war die gelbe Verbindung ein ähnliches Dimeres, wie die in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen schöneren Produkte aus den homologen *o*-Chinonen.

Beim Eindampfen der salzsauren ätherischen Lösung hinterblieb das Additionsprodukt in quantitativer Ausbeute als farbloses Öl. Durch wiederholtes Fraktionieren unter 10–11 mm Druck erhielten wir aus 5.7 g *o*-Chinon:

2.8 g Chlorbrenzcatechin vom Sdp. 110–111°, d. i. 37% der Theorie,

2.1 g » » » 136–140°, » » 27% » »

Das höher siedende *p*-Chlorbrenzcatechin ist durch seinen Schmp. 90–91° und durch den Schmp. 96–97° seines Dibenzoylderivats identifiziert worden, die niedriger siedende *ortho*-Verbindung durch den Schmp. 46–48° und die Analyse.

0.1590 g Subst.: 0.1575 g AgCl.

C₆H₃O₂Cl. Ber. Cl 24.57. Gef. Cl 24.49.

3. Chlorierte *o*-Chinone.

Th. Zincke¹⁾ hat in seiner grundlegenden Arbeit über die ersten *o*-Chinone das Tetrachlor- und Tetrabrombrenzcatechin in Eisessiglösung mit Salpetersäure oder mit Halogenen oxydiert; auf diese Weise lassen sich die niedriger halogenierten *o*-Chinone nicht gewinnen, da sie ähnlich wie *o*-Chinon selbst, wenn auch nicht in ganz gleichem Maße, gegen Säuren empfindlich sind.

Die Oxydation des *p*-Chlorbrenzcatechins erfordert dieselbe Vorsicht hinsichtlich der Trockenheit und Reinheit der Reagenzien wie die Bereitung des nicht substituierten *o*-Chinons. Wir oxydierten 2–3 g 4-Chlorbrenzcatechin, gelöst in 400–500 ccm absolutem Äther, unter Zusatz von Natriumsulfat mit 15 g Silberoxyd; die nach 20–30 Minuten langem Schütteln abfiltrierte Lösung zeigte ähnliche Farberscheinungen wie die von *o*-Chinon und ließ bei starkem Einengen

¹⁾ B. 20, 1776 [1887].

auf dem Wasserbad leuchtend dunkelrote Tafeln auskrystallisieren. Mitunter waren den Krystallen von Chlor-*o*-chinon gelbliche Krusten beigemischt, die anscheinend aus polymerem Chinon bestanden.

Das Chlorchinon läßt sich aus Hexan umkrystallisieren; wir erhielten es in langen, oft gekrümmten Nadeln, die in dünner Schicht hellgelb, in dicker dunkelrot erschienen.

0.2288 g Sbst.: 0.4215 g CO₂, 0.0509 g H₂O. — 0.1626 g Sbst.: 0.1628 g Ag Cl.

C₆H₄O₂Cl. Ber. C 50.52, H 2.10, Cl 24.91.

Gef. » 50.24, » 2.44, » 24.75.

Das *p*-Chlor-*o*-chinon schmilzt bei ca. 78° und zersetzt sich dann vollständig. Beim Aufbewahren halten sich die Krystalle nur einen bis zwei Tage, sie werden trüb, dann braun und schwarz. Noch weniger haltbar ist die ätherische Lösung. In Wasser löst sich die Substanz beträchtlich, und man kann sie durch rasches Ausäthern unverändert isolieren; aber nach kurzer Zeit, sofort beim Erwärmen, trübt und zersetzt sich die wäßrige Lösung. Auch in Alkohol, worin sich das Chinon ziemlich leicht löst, ist es nicht beständig. Leicht löslich ist es in Aceton, sehr leicht in Äther und Benzol.

Das Chinon ist nicht merklich flüchtig, auch nicht mit Ätherdämpfen, dennoch ist ihm ein schwacher Geruch eigen, der an rohes Iuglon erinnert. Die Haut wird durch die Substanz dunkelbraun gefärbt.

Das *o*-Chlorbrenzcatechin läßt sich nach dem gleichen Verfahren wie sein Isomeres und ebenso gut mit Bleisuperoxyd zum Chinon oxydieren. Wir lösten 0.25 g Substanz unter Zufügen von einem Tropfen Äther in 100 ccm niedrig siedendem Petroläther und fügten die Flüssigkeit zur petrolätherischen Suspension von 4 g entwässertem Bleisuperoxyd; nach kurzem Schütteln wurde schnell filtriert. Die hellgelbe Lösung schied nach dem Konzentrieren und starken Abkühlen Prismen ab, deren Farbe je nach der Dicke sich von hellgelb bis zu leuchtendem Rot vertiefte. Die Pulverfarbe war rötlich gelb. Die Ausbeute betrug 12%. Für die Bestimmung I diente das so auskrystallisierte, für II ein umkrystallisiertes Präparat.

0.1003 g Sbst.: 0.1849 g CO₂, 0.0214 g H₂O. — 0.1066 g Sbst.: 0.1067 g Ag Cl.

C₆H₄O₂Cl. Ber. C 50.52, H 2.10, Cl 24.91.

Gef. » 50.28, » 2.38, » 24.75.

Das *o*-Chlorchinon zeigt keinen Schmelzpunkt, es verfärbt sich bei 63° und zersetzt sich bei etwa 68°. Es ist nicht flüchtig und zeigt keinen Geruch. Es löst sich in Wasser ziemlich leicht, die Lösung zersetzt sich noch viel rascher wie die von 4-Chlorchinon. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Substanz mit violetter Farbe, die in Schwarz übergeht, die *p*-Verbindung mit grüner Farbe.

Das Dichlorchinon erhält man wie die beiden Monochlorverbindungen. Die Lösung von 2–4 g Dichlorbrenzcatechin in trockenem Äther (250 ccm) wurde mit 10 g Silberoxyd zwanzig Minuten lang geschüttelt; das hellgrüne, in dicker Schicht rote Filtrat mußte im Vakuum zur Krystallisation eingeengt werden, da es beim Eindampfen auf dem Wasserbad leicht ein gelbes Umwandlungsprodukt des Chinons lieferte.

Das Dichlorchinon krystallisiert in seidenglänzenden, hellgelben bis gelbroten Prismen und flachen Tafeln; bei manchen Krystallisationen (auch der monochlorierten *o*-Chinone) war die helle Farbe auffallend, sie schien wie bei dem in der voranstehenden Arbeit beschriebenen Homo-*o*-chinon auf Mischkrystalle einer farblosen und einer farbigen Form hinzudeuten.

Das Dichlor-*o*-chinon ist erheblich beständiger als die Monochlorverbindungen, die Krystalle zeigen noch nach mehreren Tagen unveränderte Farbe. Indessen gab die Titration mit schwelliger Säure nach Nietzki¹⁾ nur bei frischen Präparaten gute Werte.

Die Substanz schmilzt scharf bei 94°, aber sie zersetzt sich dabei und entwickelt lebhaft Chlorwasserstoff. Die Abspaltung von Salzsäure findet überhaupt leicht statt, auch in den Lösungen. Darauf mag es beruhen, daß der Chlorgehalt zu niedrig gefunden wurde.

0.1895 g Sbst.: 0.2843 g CO₂, 0.0160 H₂O. — 0.1421 g Sbst.: 0.2135 g CO₂, 0.0156 g H₂O. — 0.1076 g Sbst.: 0.1682 g AgCl. — 0.1873 g Sbst.: 0.2975 g AgCl.

C₆H₂O₂Cl₂. Ber. C 40.68, H 1.13, Cl 40.11.

Gef. » 40.92, 40.98, » 0.94, 1.23, » 38.65, 39.28.

Das Dichlorchinon bläut Guajak tinktur und wirkt sofort auf angesäuertes Jodkalium, es verpufft mit Phenylhydrazin. In Wasser und in Alkohol löst es sich beträchtlich mit gelber Farbe, die Lösungen sind nicht haltbar. In Benzol zerfließen die Krystalle.

¹⁾ A. 213, 128 [1882].

Bei den halogenfreien und bei den monochlorierten *o*-Chinonen ist Chinhydronbildung¹⁾ nicht beobachtet worden. Hingegen gibt das Dichlor-*o*-chinon mit dem zugehörigen Brenzcatechin ein Chinhydron, das sofort auskrystallisiert, wenn man die gesättigten benzolischen Lösungen der Komponenten vermischt; in ätherischer Lösung verbinden sich dieselben nicht.

Das Chinhydron bildet metallglänzende schwarze Prismen, die oft sichelförmig gebogen sind. Durch Äther wird es zerlegt; in Benzol löst es sich sehr wenig und zwar mit grünlich gelber Farbe, mit ähnlicher Farbe in Wasser. Das *o*-Chinhydron verändert sich leicht, indem seine Komponenten sich unter Entwicklung von Chlorwasserstoff kondensieren. Bei 85° zersetzt sich die Substanz, in konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit smaragdgrüner Farbe.

0.1329 g und 0.1513 g Sbst. erforderten schwellige Säure entsprechend 7.20 und 8.22 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung. Für $C_{12}H_6O_4Cl_4$ wurden statt berechneter 2 Atome Wasserstoff verbraucht 1.93 und 1.93 Atome Wasserstoff.

0.1687 g Sbst.: 0.2518 g CO_2 , 0.0259 g H_2O .

$C_{12}H_6O_4Cl_4$. Ber. C 40.45, H 1.68.

Gef. » 40.71, » 1.71.

287. Richard Willstätter und Alessandro Brossa: Über α - β -Dimethylävalinsäure.

[Mitteil. aus dem Chem. Laborat. d. Eidgenöss. Techn. Hochschule in Zürich.]

(Eingegangen am 27. Juni 1911.)

Für den Vergleich mit Verbindungen, die beim Abbau des Phytols entstehen, war es erforderlich, die noch nicht dargestellte α - β -Dimethylävalinsäure kennen zu lernen. Wir haben sie nach dem Vorbild anderer Alphyllävalinsäuren²⁾ durch die Ketonspaltung des entsprechenden Dimethyl-acetbernsteinsäureesters gewonnen:

¹⁾ Nur bei den perhalogenierten *o*-Chinonen liegen schon Beobachtungen über Chinhydronbildung vor, nämlich beim Tetrabrom-*o*-chinon von Th. Zincke (B. 20, 1778 [1887]), bei der Chlorverbindung von C. L. Jackson und P. W. Carleton (Am. 39, 493 [1908]).

²⁾ α - und β -Methylävalinsäure s. C. Bischoff, A. 206, 319, 331 [1881].