

201. Ad. Claus und H. Schweitzer: Ueber gechlorte Kresole und gechlorte Toluchinone.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 15. April.)

Im Anschluss an die früher¹⁾ mitgetheilten Untersuchungen von Claus und Riemann haben wir reines Orthokresol²⁾ nach dem l. c. beschriebenen Verfahren in die Dichlorverbindung übergeführt.

Das Dichlororthokresol besitzt im Allgemeinen die früher für das von Spuren der Paraverbindung verunreinigte Präparat angegebenen Eigenschaften. Es bildet grosse, farblose Nadeln, die bei 54° C. (uncorr.) schmelzen und einen unangenehmen, anhaftenden Geruch besitzen. Es ist in kaltem Wasser nur wenig, in heissem Wasser leichter löslich — in alkoholischen und in ätherischen Lösungsmitteln, sowie in den verschiedenen flüssigen Kohlenwasserstoffen, in Chloroform und in Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Mit Ammoniak bildet es nicht ein krystallisirendes Salz.

Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung erhielten wir ein Gemenge von Dichlortoluchinon und Trichlortoluchinon. Für die durch wiederholte Destillation im Dampfstrom gereinigte, aus glänzenden, goldgelben Blättchen bestehende Krystallmasse ergab die Analyse einen Gehalt von 42.4 pCt. Chlor; während

Dichlortoluchinon einen Gehalt von 37.17 pCt. Chlor,

Trichlortoluchinon einen solchen von 47.22 pCt. Chlor

verlangt.

Dass das Vorhandensein von Dichlortoluchinon früher übersehen wurde, überhaupt übersehen werden konnte, hat darin seinen Grund, dass von Riemann das gelbe Product aus Alkohol umkrystallisirt und nur das beim Erkalten der heissen Lösung direct Auskrystallisirte in Untersuchung gezogen war. Dies ist allerdings fast reines Trichlortoluchinon, während das Dichlortoluchinon in Alkohol leichter löslich ist und also im günstigen Fall vollständig in der Mutterlauge gelöst bleiben kann. Wir haben dieses Dichlortoluchinon, das durch fractionirte Krystallisation nur sehr schwierig ganz frei von der Trichlorverbindung erhalten werden kann, noch nicht näher untersucht. Nur das Eine können wir mit aller Bestimmtheit sagen, dass es nämlich nicht identisch ist mit einem derjenigen Dichlortoluchinone, welche bei der Behandlung von Ortho- oder Metakresol mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erhalten werden. Wenn man

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1600.

²⁾ Aus Orthotoluidin dargestellt. Siedepunkt 187—189° C. Schmelzpunkt 31° C. (uncorr.).

nämlich das bei der Oxydation des Dichlororthokresols mit Chromsäure erhaltene Gemisch von zweifach- und dreifach-gechlortem Tolu-chinon durch Reduction mit schwefliger Säure in die Hydroverbindungen überführt, so kann man diese beiden letzteren nicht durch Destillation mit Wasserdampf trennen, vielmehr geht immer das sich gleich bleibende Gemenge mit dem Schmelzpunkt 184—190° C. über, und dieses liess bei der Analyse 40.4 pCt. Chlor finden.

Berechnet für Dichlortoluhydrochinon: 36.7 pCt. Chlor,
für Trichlortoluhydrochinon: 46.8 pCt. Chlor.

Das hier erhaltene Dichlorhydrochinon ist also mit Wasserdämpfen flüchtig.

Wenn man dagegen das mittelst chlorsaurem Kali und Salzsäure aus dem Orthokresol erhaltene Gemenge in die Hydroverbindungen überführt, so lassen sich diese durch Destillation im Dampfstrom trennen. Nur das bei 212° C. (uncorr.) schmelzende Trichlorhydrochinon destillirt über — das unter diesen Umständen erhaltene Dichlorhydrotoluchinon ist nicht mit Wasserdämpfen flüchtig, sondern bleibt in Form von farblosen Krystallnadelchen, welche bei 120° C. (uncorr.) schmelzen, im Destillationsgefäss zurück. — Danach sind die früher erwähnten Widersprüche in den Angaben Southworth's und Borgmann's zu berichtigen (vergl. diese Berichte XVI, 1602).

Die Ausbeuten an dem Gemenge von Dichlor- und Trichlor-toluchinon bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung aus dem Dichlor-*o*-kresol sind, übereinstimmend mit den früheren Angaben (vide diese Berichte XVI, 1602), immer verhältnissmässig geringe, und nachdem wir nun die Reaction mit dem reinen Dichlor-*o*-kresol bestätigt haben, bleibt in der That für die Entstehung des Trichlortoluchinons keine andere Erklärung als die früher gegebene: dass nämlich die weitergehende Chlorirung zu einem Trichlorproduct durch dasjenige Chlor bewirkt werde, welches in Folge der tiefergebenden Oxydation eines Theiles des Dichlorkresols in Freiheit gesetzt wird und mit der Chromsäure in der wasserfreien Oxydationslösung wohl zunächst Chromoxychlorid gebildet hat. — Wenn diese Ansicht richtig ist, dann muss sich aber die weitergehende Chlorirung verhindern lassen, wenn man die Oxydation in wässriger Reactionsflüssigkeit ausführt, und in dieser Ueberlegung wurde nun die Oxydation des Dichlor-*o*-kresols mit gewöhnlicher Chromsäuremischung, aus dichromsaurem Kali, Schwefelsäure und Wasser bestehend, vorgenommen. Wenn man diesen Process vorsichtig ausführt — nämlich mit reichlicher Menge Wasser verdünnt, Ueberschuss an Schwefelsäure vermeidet, nicht zu stark und nur so lange erhitzt, bis die Reactionsflüssigkeit rein grün

geworden ist — dann erhält man eine reichliche Ausbeute an Oxydationsproduct, welches nach einmaliger Destillation mit Dampf sofort schön rein in gelben, langen Nadeln gewonnen wird. Allein dieses Product ist kein Dichlortoluchinon, sondern

Monochlortoluchinon. Diese Verbindung ist in kaltem Wasser nicht unlöslich, löst sich etwas reichlicher in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform etc.; sie ist unzersetzt sublimirbar und mit Wasserdämpfen flüchtig; sie krystallisirt in gelben Nadeln, die bei 90° C. (uncorr.) schmelzen — von alkalischen Lösungen wird sie mit dunkel weinrother Farbe gelöst. — Die Analysen führten zu folgenden Ergebnissen:

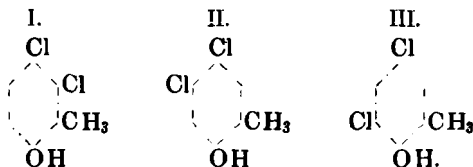
	Gefunden		Berechnet für $C_7H_5ClO_2$
C	53.4	53.58	53.67 pCt.
H	3.2	3.4	3.19 >
Cl	22.6	22.6	22.68 >

Uebergießt man das Monochlortoluchinon mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von schwefliger Säure, so tritt zunächst eine dunkelgrüne, fast schwarze Färbung ein, die sich nach öfterem Erneuern der schwefligen Säure nach und nach wieder verliert, indem nun weisse Nadeln des Hydrochinons entstehen. — Dieses

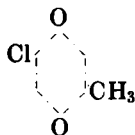
Monochlortolhydrochinon erhält man am besten, wenn man das Chinon im zugeschmolzenen Rohr mit wässriger, schwefliger Säure 2—3 Stunden im Wasserbade erhitzt. Man krystallisirt aus Aether um und erhält farblose, lange Krystallnadeln, die bei 115° C. (uncorr.) schmelzen, unzersetzt sich sublimiren lassen und mit Wasserdämpfen unverändert flüchtig sind, aber am Licht sich allmählich dunkel färben. Ihre Analyse liess finden:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7ClO_2$
C	52.6	52.9 pCt.
H	4.2	4.4 >
Cl	22.0	22.4 >

Diese Entstehung eines Monochlortoluchinons bei der Oxydation des Dichlororthokresols beweist ganz unzweifelhaft, dass in der letzteren Verbindung das eine Chloratom in Parastellung zur Hydroxylgruppe, also in Metastellung zur Methylgruppe steht; für die Stellung des zweiten Chloratoms bleiben demnach noch drei Möglichkeiten, so dass für das Dichlor-*o*-kresol zwischen den 3 folgenden Formeln zu entscheiden wäre:



Nach dem, was sich heute aus analogen Fällen schliessen lässt, sollte die Formel II als die wahrscheinlichste erscheinen, so dass das eine Chlor zum Hydroxyl, das andere zum Methyl in Parastellung orientirt wäre; dann würde natürlich auch die Structur



für das Monochlortoluchinon zu folgern sein. — Allein diese Schlussfolgerungen sind doch im Ganzen noch so unsicher, dass es mehr als wünschenswerth erscheinen muss, diestellungsfrage für die beschriebenen Verbindungen experimentell zu entscheiden. Und darauf bezügliche Versuche habe ich bereits in Gemeinschaft mit Hrn. Morris in Angriff genommen.

Auch bei der Chlorirung des Metakresols nach der von uns immer angewandten Methode entsteht nur ein

Dichlormetakresol, das bei der Destillation mit Wasserdampf in schönen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 46° C. (uncorr.) erhalten wird. — In kaltem Wasser fast unlöslich, wird es von kochendem Wasser etwas leichter, von Alkohol, Aether, Chloroform, Petroläther u. s. w. sehr leicht gelöst und krystallisirt aus allen diesen Lösungsmitteln immer in farblosen, meist büschelförmig gruppirten Nadeln, die stets constant bei 46° C. schmelzen. — Wir haben es im Gegensatz zum Dichlorparakresol, ebenso wie das Dichlororthokresol, immer nur in dieser einen Form erhalten. Eine Chlorbestimmung liess finden:

	Gefunden	Berechnet
Cl	40.2	40.1 pCt.

In der Fähigkeit, mit Ammoniak ein krystallisirendes Salz zu bilden, steht das Dichlormetakresol, wenn ich so sagen darf, in der Mitte zwischen seinen beiden Isomeren. Man erhält solche Krystalle wohl, jedoch nur, wenn man dieses Chlorid mit concentrirter, alkoholischer Ammoniaklösung im geschlossenen Rohr mehrere Stunden auf 100° C. erhitzt, und auch dann geht nur ein kleiner Theil in diese krystallisirte Verbindung über. Giesst man von diesen nach dem Erkalten des Rohres in demselben ausgeschiedenen Krystallen die Mutterlauge ab und lässt dieselbe langsam eindunsten, so hinterlässt sie nur unverändertes Dichlormetakresol und zwar den weitaus grössten Theil des zur Reaction gebrachten Materials. Die in geringer Menge erhaltenen Krystalle entwickeln beim Uebergiessen mit Kali lebhaft Ammoniak; sie sind also das gewünschte Ammoniumsalz — sie schmelzen bei 127° C., sind jedoch so unbeständig, dass

sie nicht umkrystallisirt werden können, sondern nach dem Auflösen, auch in Alkohol, wieder freies Dichlorkresol liefern. Ebenso tritt bei der Sublimation Dissociation ein.

Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung wird das Dichlormetakresol, wie es scheint, ziemlich glatt oxydirt, wenigstens bildeten sich fast gar keine harzigen Nebenproducte, und ebenso ist die Ausbeute an gelbem Chinon eine bedeutend reichlichere, als bei der Oxydation des Dichlororthokresols. Dennoch ist auch hierbei das Product kein einheitlicher Körper, vielmehr nach der Analyse ein Gemenge von Dichlortoluchinon und Trichlortoluchinon, letzteres allerdings in untergeordneter Menge. Die Chlorbestimmungen ergaben:

40.99 — 41.02 pCt. Chlor;

während sich berechnen

für Dichlortoluchinon: 37.17 pCt. Chlor und

für Trichlortoluchinon: 47.22 „ „

Wir haben die beiden Chinone noch nicht von einander trennen können; durch Reduction mit schwefliger Säure liefert das in schönen, gelben Blättchen krystallisirte Gemisch ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Gemisch von Dichlor- und Trichlortoluhydrochinon, welches bei 174° C. (uncorr.) schmilzt und beim Sublimiren sowohl, wie bei der Destillation mit Wasserdampf ziemlich unentmischt übergeht.

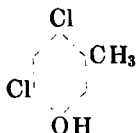
Durch chromsaures Kali und Schwefelsäure in wässriger Lösung geht die Oxydation unter Einhaltung der oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln glatt vor sich. Das erhaltene Product bildet sowohl bei der Destillation mit Wasserdampf, wie beim Umkrystallisiren aus Alkohol gelbe, glänzende Krystallblättchen, welche bei 103° C. (uncorr.), allerdings unter theilweiser Sublimation, schmelzen. Die Analysen constatirten diese Verbindung als ein reines Dichlortoluchinon:

	Gefunden		Ber. für $C_7H_4Cl_2O_2$
C	43.8	43.91	43.97 pCt.
H	2.3	2.3	2.09 •
Cl	36.8	37.3	37.17 „

Das entsprechende Dichlortoluhydrochinon wird durch Einwirkung von schwefliger Säure leicht in Form von farblosen Krystallnadeln erhalten, die wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser und sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform etc. löslich sind, bei 171° C. (uncorr.) schmelzen und unverändert sublimiren. Die Chlorbestimmung ergab: 36.3 pCt. Chlor, berechnet: 36.7 pCt. Chlor.

Die Thatsache, dass aus dem Dichlormetakresol durch Oxydation mit Chromsäuregemisch in wässriger Lösung glatt ein Dichlortoluchinon entsteht, beweist, dass in dem ersteren kein Chloratom zu der Hydroxylgruppe in Parastellung steht. Dies ist jeden-

falls auffallend, insofern man nach Analogieschlüssen erwarten sollte, dass beim Dichloriren des Metakresols ein Chloratom in Parastellung zum Hydroxyl, das andere in Parastellung zum Methyl treten würde, da beide am Benzolkern enthaltenen Substituenten (Hydroxyl und Methyl) gleichmässig in diese Stellen orientiren:



Eingehendere Untersuchungen zur Entscheidung derstellungsfrage sowohl für das Dichlormetakresol, wie für das aus ihm bei der Oxydation mit Chromsäure entstehende Dichlortoluchinon sind von Neuem aufgenommen. Jedenfalls hege ich keinen Zweifel, dass das letztere mit dem von Southworth aus dem Metakresol durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure erhaltenen Dichlortoluchinon identisch ist, wenn seine Angaben¹⁾ in Betreff der Eigenschaften — er konnte für das Chinon keinen Schmelzpunkt constatiren und giebt für das Hydrochinon den Schmelzpunkt zu 167 bis 169° C. an — auch nicht ganz mit unserem Befund übereinstimmen.

Freiburg, im April 1886.

202. L. Dulk: Ueber Gravitation und Atomgewicht.

(Eingegangen am 31. März.)

In einer früheren Mittheilung²⁾ hatte ich die Wahrscheinlichkeit einer neuen Hypothese über das Wesen der Atome besprochen, indem ich zeigte, dass Zahlenwerthe, welche mit den Atomgewichten der Alkalimetalle übereinstimmen, sich ergeben, wenn man zwei oder vier materielle Punkte von der Masse = 1 nach dem Gravitationsprincip auf einander einwirken lässt, — in Entfernungen, welche in den denkbar einfachsten Beziehungen zu einander stehen.

In Folgendem glaube ich zu Resultaten gelangt zu sein, welche den Schluss rechtfertigen dürften, dass die Atome nicht aus verschiedenen Quantitäten gleichartiger Materie bestehen, — dass vielmehr

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 168, 270 u. 271.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 432.