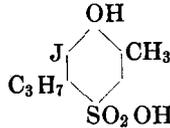


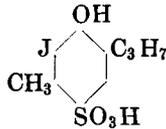
580. Fr. Kehrman: Ueber die Isomerie der Monohalogen-thymochinone.

(Eingegangen am 16. December.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> habe ich mitgetheilt, dass die Carvacrolparasulfonsäure sich glatt jodiren lässt; die erhaltene Jodsulfosäure, welcher die Structur



zugeschrieben werden muss, geht durch Oxydation quantitativ in ein Jodthymochinon vom Schmp. 65—66° über, welches von dem früher beschriebenen, aus Jodthymolparasulfosäure von der Formel



in entsprechender Weise erhaltenen Jodthymochinon vom Schmp. 61° verschieden ist.

Diese Verschiedenheit wurde damals aus der Verschiedenheit der Schmelzpunkte, der Löslichkeitsverhältnisse, der Krystallform, sowie aus dem verschiedenen Verhalten bei der Oximierung gefolgert und hat sich durch weitere Versuche lediglich bestätigt. Die beiden Oxime unterscheiden sich ebenso deutlich wie die beiden Chinone; während z. B. das früher beschriebene Oxim des Chinons vom Schmp. 61° in langen gelben Nadeln krystallisirt und durch Salpetersäure zu Dinitrothymol oxydirt wird, krystallisirt das Oxim des aus Carvacrol erhaltenen Chinons in kurzen, dicken, spitzen, rhomboëdrischen Tafeln und wird durch Salpetersäure in Dinitrocarvacrol verwandelt.

Aus diesen Thatsachen folgt also die durch die Theorie vorausgesehene Ungleichwerthigkeit der beiden Kernwasserstoffatome des Thymochinons.

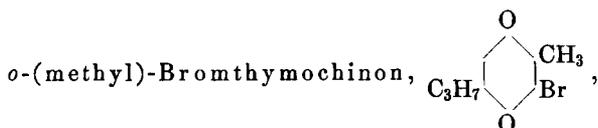
Im Widerspruch mit meinen Beobachtungen glaubt nun Mazzara<sup>2)</sup> aus seinen Versuchen über Bromthymochinone die Möglichkeit der Gleichwerthigkeit beider Kernwasserstoffatome im Thymochinon folgern zu dürfen, und zwar aus dem Grunde, weil die aus Bromnitrothymol und Bromnitrocarvacrol erhaltenen Bromthymo-

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 40, 188.

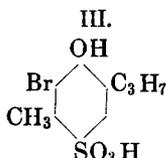
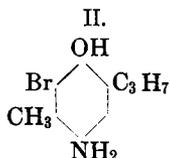
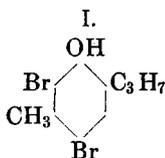
<sup>2)</sup> Gazz. chim. 19, 337.

chinone, sowie die aus Dinitrothymol und Dinitrocarvacrol erhaltenen Oxythymochinone identisch seien.

Diese Ansicht des Hrn. Mazzara musste mir nach dem Befunde der Jodthymochinone sehr unwahrscheinlich vorkommen, und dies um so mehr, als ich, wie im Folgenden bewiesen wird, aus Bromthymolparasulfosäure und aus Bromcarvacrolparasulfosäure genau so, wie aus den entsprechenden Jodderivaten zwei ohne allen Zweifel verschiedene Bromthymochinone erhalten habe. Ich möchte deshalb beinahe glauben, dass Hr. Mazzara mit seiner Annahme der Identität im Irrthum ist, und erwarte daher von ihm eine Revision seiner diesbezüglichen Beobachtungen.



entsteht nach Versuchen von Hrn. stud. Hömberg durch Oxydation von (durch Bromiren des Thymols in Eisessiglösung erhaltenem) Bibromthymol der Formel I mit Chromsäure, sowie durch Oxydation von *o*-Brom-*p*-amidothymol II mit Eisenchlorid, ferner nach Versuchen des Hrn. Dr. Krause durch Chromsäureoxydation der von ihm erhaltenen *o*-Bromthymolparasulfosäure III.



Eine genaue Vergleichung von 3 nach den genannten Methoden dargestellten reinen Präparaten ergab die Identität.

#### Bromthymochinon aus Bibromthymol.

Da sich diese Methode sehr zur raschen Darstellung grösserer Mengen des Chinons eignet, soll dieselbe hier beschrieben werden.

Eine Eisessiglösung von einem Molekül Thymol wird unter gutem Umschwenken und Kühlen portionenweise mit 2 Molekülen Brom versetzt, welches Letztere mit dem gleichen Volumen Eisessig verdünnt ist. Sodann wird ohne Weiteres mit viel Wasser verdünnt, die durch den Scheidetrichter von der wässrigen Lösung getrennte Oelschicht in wenig Eisessig gelöst und unter gutem Kühlen mit einer Eisessiglösung von Chromsäure so lange versetzt, bis weiterer Zusatz keine Erwärmung mehr bedingt und ein deutlicher Ueberschuss der Chromsäure vorhanden ist. Die durch starkes Verdünnen mit Wasser aus-

geschiedene, durch den Scheidetrichter getrennte gelbe Oelschicht wird mit Wasserdampf destillirt und das bisweilen krystallinisch erstarrende Destillat in wenig heissem Alkohol gelöst. Nach einiger Zeit, besonders schnell beim Stehen im Eisschrank oder bei Winterkälte, erhält man eine prachtvolle Krystallisation zollanger, dicker, sechseckiger Prismen, seltener tafelförmig ausgebildeter Krystalle von dunkel orangegelber Farbe, deren Schmelzpunkt bei 47—48°, niemals höher gefunden wurde.

Dieses Bromthymochinon ist isomorph mit dem aus Jodthymolparasulfosäure erhaltenen Jodthymochinon vom Schmp. 60—61<sup>1)</sup>. Die Krystalle zeigen den gleichen Habitus, und aus gemischten Lösungen erhält man Mischkrystalle in jedem Verhältnisse.

Dasselbe Bromthymochinon hat Hr. Dr. Krause, wie bereits erwähnt, aus Bromthymolparasulfosäure erhalten, worüber derselbe später berichten wird.

Dieses Bromthymochinon ist zweifellos identisch mit dem von Mazzara<sup>2)</sup> durch Oxydation von *o*-Bromparaamidothymol mit Salpetrigsäure dargestellten Bromthymochinon vom Schmp. 48°, sowie mit dem von Schniter<sup>3)</sup> durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Thymochinon und nachfolgende Oxydation mit Eisenchlorid erhaltenen sogen.  $\beta$ -Bromthymochinon vom Schmp. 45°. Schniter giebt zwar den Schmp. 45° an und beschreibt sein Chinon als in Blättern krystallisirend; ich kann diese Angabe jedoch nur für nicht genügend durch Krystallisation aus Alkohol gereinigtes Chinon bestätigen. Nach der Angabe von Schniter dargestelltes Chinon besass nach zweimaligem Umkrystallisiren den constanten Schmp. 47—48°, dieselbe Krystallform und lieferte mit salzsaurem Hydroxylamin das gleiche Oxim, wie das vorstehend beschriebene *o*-(methyl)-Bromthymochinon.

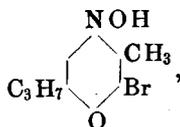
Bei der Anlagerung von Halogenwasserstoff an Thymochinon wird somit das dem Methyl benachbarte Wasserstoffatom durch Halogen ersetzt. Die Erklärung hierfür liegt darin, dass die Methylgruppe erstens als die positivere eine stärkere Anziehung auf das Halogen ausübt, wie die Propylgruppe, und zweitens wegen ihrer geringeren Molekulargrösse ein geringeres Hinderniss für den Austausch des benachbarten Wasserstoffs durch Halogen bildet<sup>4)</sup>.

1) Journ. für prakt. Chem. [2] 39, 392.

2) Mazzara und Discalzo, Gazz. chim. 16, 197.

3) Diese Berichte XX, 1318.

4) Ueber Zulässigkeit dieser Erklärung vergl. Journ. für prakt. Chem. 40, 189 und diese Berichte XXII, 1233.

*o*-(methyl)-Bromthymochinonmonoxim,

bildet sich nach Versuchen des Hrn. stud. Hömberg glatt bei halbstündigem Kochen der alkoholischen Chinonlösung mit einem deutlichen Ueberschuss von salzsaurem Hydroxylamin. Beim Erkalten der hinreichend concentrirten Lösung krystallisirt dasselbe in langen, hell citronengelben Nadeln vom Zersetzungspunkt 148—152°, der Rest wird aus den Mutterlaugen durch Wasser vollkommen gefällt. Nach einmaligem Umkrystallisiren ist der Körper analysenrein.

Die Analyse der exsiccatorgetrockenen Substanz ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{BrNO}_2$	Gefunden
C	46.51	46.20 pCt.
H	4.65	4.98 »
Br	31.00	30.86 »

Das Oxim ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Aether, wenig löslich in siedendem, unlöslich in kaltem Wasser und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln immer in Nadeln, oder bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels in gut ausgebildeten, vierseitigen Prismen. Ob dieses Oxim mit dem von Mazzara und Discalzo<sup>1)</sup> durch Bromiren von Thymochinonoxim aus Thymol d. h. von Nitrosothymol erhaltenen Bromnitrosothymol identisch ist, wurde noch nicht festgestellt, ist jedoch wahrscheinlich.

Die Constitution des beschriebenen Oxims ergibt sich daraus, dass es durch kurzes Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure vom spec. Gew. 1.42 unter Entwicklung von Bromdämpfen gelöst wird und in gewöhnliches Dinitrothymol, über dessen Constitution kein Zweifel mehr besteht, übergeführt wird. Dasselbe wurde nach dem Verdünnen der salpetersauren Lösung des Oxims mit Wasser in Aether aufgenommen und durch Verwandlung des Aetherrückstandes in das Ammoniumsalz und Ausfällen mit verdünnter Säure gereinigt. Schmelzpunkt 54—55°.

Die Darstellung eines Dioxims gelang nicht, wie dies nach den bisherigen Erfahrungen nicht anders erwartet werden konnte. Das

## Acetylderivat des Oxims

entsteht bei längerem Digeriren desselben mit Essigsäureanhydrid und

<sup>1)</sup> Gazz. chim. 16, 196.

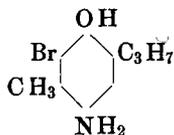
Natriumacetat in gelinder Wärme auf dem Wasserbade. Nach erfolgter Umwandlung wird in Wasser gegossen und das als Oel ausgeschiedene Product behufs Zersetzung des überschüssigen Essigsäureanhydrids so lange mit Wasser geschüttelt, bis es krystallinisch geworden. Sodann wird in ganz wenig Alkohol gelöst und bis zur Trübung mit Wasser vermischt. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen hellgelben Krystalle schmolzen bei  $83^{\circ}$  und gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

Ber. für $C_{12}H_{14}BrNO_3$		Gefunden
C	48.00	48.34 pCt.
H	4.66	4.84 »

Hellgelbe, glänzende, blättrige Krystalle, leicht löslich in sämtlichen organischen Lösungsmitteln.

Das Natriumsalz des Oxims bildet in Wasser mit gelbrother Farbe leicht lösliche violettbraune Nadelchen oder grünliche Blättchen und wird durch starke Lauge aus der wässrigen Lösung gefällt. Das in gleicher Weise zu erhaltende Kaliumsalz bildet feine, grünlich-braune Nadeln, das Ammonsalz leicht verwitternde, kleine rothbraune Prismen.

*o*-Brom-*p*-amidothymol,

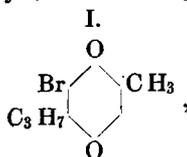


Das Zinndoppelsalz bildet sich beim Auflösen des Oxims in einer Lösung der berechneten Menge Zinnchlorür in alkoholischer Salzsäure und scheidet sich beim Verdunsten des Alkohols in Gestalt gut ausgebildeter, farbloser, prismatischer Krystalle fast vollständig ab. Die Krystalle färben sich an der Luft sehr schnell violett. Das salzsaure Salz und die freie Base wurden nicht isolirt, dagegen wurde festgestellt, dass durch Oxydation des Zinnchloriddoppelsalzes mit salpetriger Säure, Eisenchlorid oder Chromsäure ganz glatt das bei  $47-48^{\circ}$  schmelzende oben beschriebene Bromthymochinon gebildet wird. Das Bromamidothymol ist zweifellos identisch mit dem von Mazzara und Discalzo <sup>1)</sup> durch Reduction von *o*-Brom-*p*-nitrothymol erhaltenen Amidokörper, sowie auch mit dem von Andresen <sup>2)</sup> durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Thymochinonchlorimid erhaltenen Präparat.

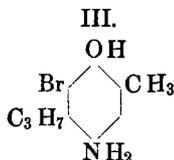
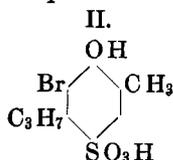
<sup>1)</sup> Gazz. chim. 16, 196.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. II, 23, 175.

## Meta-(methyl)-bromthymochinon,



wurde durch Oxydation der *o*-Bromcarvacrolparasulfosäure II und aus dem *o*-Brom-*p*-amidocarvacrol III erhalten:



es muss demnach Formel I entsprechend constituirt sein.

Die zur Darstellung dienende *o*-Bromcarvacrol-*p*-sulfosäure hat Hr. stud. Baum durch Bromiren der Carvacrol-*p*-sulfosäure erhalten und wird später darüber berichten. Zur Darstellung des Chinons löst man das in grossen, farblosen Tafeln krystallisirende Kaliumsalz der Sulfosäure in verdünnter Schwefelsäure und vermischt mit einem geringen Ueberschuss von ebenfalls verdünnter Chromsäurelösung. Sofort trübt sich die Flüssigkeit milchig und nach Verlauf einer halben Stunde ist die Ausscheidung des Chinons beendet. Die Krystallmasse wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zweimal aus Alkohol umkrystallisirt.

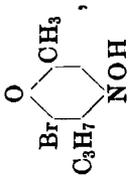
Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> BrO <sub>2</sub>	Gefunden
C	49.38	48.85 pCt.
H	4.52	4.63 „
Br	32.92	— „

Meta-(methyl)-bromthymochinon krystallisirt aus Alkohol in grossen, etwas gestreckten, dunkelorange gelben, achtseitigen Tafeln von durchaus anderem Aussehen wie das Isomere, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aether, Benzol, sublimirbar, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Die Krystalle zeigen denselben Habitus, wie das früher beschriebene structuranaloge Meta-(methyl)-jodthymochinon (Schmelzpunkt 65—66) und sind damit vollkommen isomorph, was das Zusammenkrystallisiren gemischter Lösungen in jedem Verhältnisse, ohne wesentliche Aenderung der Krystallform beweist. Der Schmelzpunkt mehrmals umkrystallisirter Substanz blieb constant bei 54—55°, also 7° höher wie der des Isomeren, welches bei 47—48° constant schmilzt. Ein ganz entsprechender Schmelzpunktsunterschied ist früher bei den beiden Jodthymochinonen gefunden worden<sup>1)</sup>.

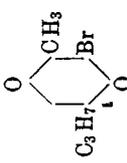
<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. II, 40, 188.

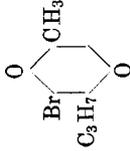
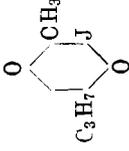
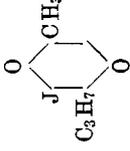
Gegenüber salzsaurem Hydroxylamin verhält sich dieses Chinon wie das entsprechende Jodderivat ebenfalls viel resistenter wie sein Isomeres. Das



bildet sich sehr allmählich bei längerem Sieden einer alkoholischen Chinonlösung mit stark überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin am Rückflusskühler. Seine Bildung wird beschleunigt, wenn ein Theil der Salzsäure des Hydroxylaminsalzes durch Soda neutralisirt wird. Freies Hydroxylamin darf dagegen nicht angewendet werden, da es unter Stickstoffentwicklung Reduction zu Hydrochinon bewirkt, sobald die saure Reaction durch zu weit gehende Neutralisation verschwindet. Nach 4—5 tägigem Kochen ist gewöhnlich die Umwandlung in das Oxim so gut wie beendet. Dasselbe krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in grossen, citronengelben, spitzen Rhomboëdern vom Schmelzpunkt 148° unter Zersetzung, welche von dem Isomeren durchaus verschieden sind, aber vollkommen isomorph mit dem loc. cit. erwähnten Jodthymochinonoxim von der entsprechenden Structur. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig u. s. w. Vorstehend beschriebenes Oxim ist wohl identisch mit dem von Mazzara (Gazz. chim. 19, 337—343) durch Bromiren des Nitrosocarvacrols in Eisessiglösung erhaltenen Bromnitrosocarvacrol. Ein directer Vergleich soll demnächst darüber Auskunft geben.

Zum Schlusse sei eine übersichtliche Zusammenstellung der Eigenschaften der 4 in dieser Abhandlung beschriebenen Monohalogen-Thymochinone gegeben.

	Schmelzpunkt	Krystallform	Verhalten gegen $\text{NH}_4\text{OCl}$
1. $\alpha$ -Bromthymochinon, 	47—48°	Sechsheitige goldgelbe Prismen	Wird leicht in ein hellgelbe Nadeln bildendes Oxim verwandelt.

	Schmelzpunkt	Krystallform	Verhalten gegen $\text{NH}_4\text{OCl}$
2. $\beta$ -Bromthymochinon, 	54 — 55°	Achtseitige goldgelbe Tafeln	Wird sehr langsam in ein in hellgelben spitzen Rhomboëdern krystallisirendes Oxim verwandelt.
3. $\alpha$ -Jodthymochinon, 	60 — 61°	Sechseitige gelblich granatrothe Prismen, isomorph mit $\alpha$ -Bromthymochinon	Wird leicht in ein schwefelgelbe Nadeln bildendes Oxim verwandelt, isomorph mit $\alpha$ -Bromthymoxim.
4. $\beta$ -Jodthymochinon, 	65 — 66°	Achtseitige granatrothe Tafeln, isomorph mit $\beta$ -Bromthymochinon	Wird sehr langsam in ein schwefelgelbe Rhomboëder bildendes Oxim verwandelt, isomorph mit $\beta$ -Bromthymoxim.

Hiermit halte ich die Verschiedenwerthigkeit der beiden Kernwasserstoffatome des Thymochinons für erwiesen.

Coblentz und Freiburg i/Br., August 1889.