

## Notiz über das 2, 3-Dichlorchinon

Von

Erich Gebauer-Fülnegg und Erich Malnič

(Aus dem Laboratorium für Chemische Technologie der Universität Wien)

(Vorgelegt in der Sitzung am 29. April 1926)

Die in der letzten Zeit erschienene Arbeit von Dimroth, Eber und Wehr<sup>1</sup> »Über das Benzochinondichlorid« veranlaßt uns, in aller Kürze über Beobachtungen bezüglich der Entstehung und die Eigenschaften des 2, 3-Dichlorchinons, die im Zusammenhange mit Schwefelfarbstoffen gewidmeten Untersuchungen gemacht wurden, zu berichten.

Dieses Chinon wurde bereits von A. Peratoner und A. Genco<sup>2</sup>, R. Oliveri Tortorici<sup>3</sup>, A. J. den Hollander<sup>4</sup> und A. Eckert und R. Endler<sup>5</sup> untersucht.

Das demselben zugrundeliegende Dichlorhydrochinon erhielten die erstgenannten Autoren I.) bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Hydrochinon in ätherischer Lösung, II.), indem sie das bei dieser Reaktion sich zunächst abscheidende Dichlorid des Chinons mit Schwefeldioxyd behandelten und endlich indem sie III.) auf eine ätherische Lösung von Monochlorchinon Salzsäuregas einwirken ließen.

Der zweitgenannte Autor gibt an, daß er aus dem nach dem letzten Verfahren erhaltenen Gemenge in Übereinstimmung mit den Angaben von Peratoner und Genco das 2, 5- und 2, 6-Dichlorhydrochinon abscheiden konnte. Bei neuerlicher Untersuchung dieses Weges (III.) wurde dagegen von A. J. den Hollander das 2, 3-Dichlorhydrochinon nicht erhalten und der Schluß gezogen, daß diese Verbindung überhaupt noch nicht bekannt sei.

Eckert und Endler konnten dieses Produkt beim Einleiten von Chlor in eine essigsäure Lösung von Hydrochinon isolieren.

Behufs Bereitung des für einen Teil unserer Versuche als Ausgangsmaterial benötigten 2, 3-Dichlorchinons wurden nun alle vier Darstellungsweisen verwendet und hiebei die Beobachtung gemacht, daß nach dem Wege (I.) und (II.) sowie nach dem Verfahren von Eckert und Endler das 2, 3-Dichlorhydrochinon, wenn auch meist nur in mäßiger Ausbeute, entsteht, während nach dem Wege (III.) kein 2, 3-Dichlorhydrochinon, sondern nur 2, 5- und 2, 6-Dichlorhydrochinon gefaßt werden konnte.

<sup>1</sup> Ann. 446; 132 (1925).

<sup>2</sup> G. 24, II., 375 (1894).

<sup>3</sup> G. 27, II., 584 (1897).

<sup>4</sup> R. d. Trav. Chim. 39; 481 (1920).

<sup>5</sup> J. f. Chem. 104; 81 (1922).

Bei diesem Anlasse wurden auch einige Derivate des 2, 3-Dichlorhydrochinons dargestellt. Durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid kann dasselbe in das Diacetylderivat übergeführt werden, welches aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert feine weiße Nadeln vom konst. Schmelzpunkt von  $121^\circ$  darstellt und bei der Acetylbestimmung nach Wenzel mit der Formel  $C_6H_2Cl_2(OAc)_2$  übereinstimmende Werte gab.

0·1366 g Substanz verbrauchten  $10\cdot79\text{ cm}^3$  0·1 norm. Kalilauge.

0·2001 g » »  $15\cdot62\text{ cm}^3$  0·1 » »

Ber. für  $C_6H_2Cl_2(O\text{COCH}_3)_2$ :  $\text{COCH}_3$   $32\cdot72\%$ ;

gef.:  $33\cdot99\%$ ;  $33\cdot59\%$ .

Diese Verbindung wurde nun inzwischen in der einleitend erwähnten Arbeit von Dimroth, Eber und Wehr sowohl aus dem Benzochinondichlorid als auch aus dem nach Eckert und Endler dargestellten 2, 3-Dichlorhydrochinon erhalten.

Das bei der Behandlung des 2, 3-Dichlorhydrochinons mit Dimethylsulfat und Kalilauge entstehende Produkt stellt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schöne rötlich weiße Nadeln vom konst. Schmelzpunkt  $124^\circ$  dar. (Der Dimethyläther des 2, 5-Dichlorhydrochinons schmilzt bei  $125$  bis  $127^\circ$ ,<sup>1</sup> während der Mischschmelzpunkt der beiden isomeren Verbindungen bei  $97^\circ$  lag.) Der Methoxylwert stand mit der Formel  $C_6H_2Cl_2(O\text{CH}_3)_2$  in guter Übereinstimmung.

0·0931 g Substanz gaben 0·2129 g AgJ.

Ber. für  $C_6H_2Cl_2(O\text{CH}_3)_2$ :  $O\text{CH}_3$   $29\cdot97\%$ ;

gef.:  $30\cdot21\%$ .

Da die Bromderivate des 2, 5-, beziehungsweise 2, 6-Dichlorchinons schon bekannt sind,<sup>2</sup> diejenigen des 2, 3-Dichlorchinons jedoch noch nicht, wurde letzteres in essigsaurer Lösung der Bromierung unterworfen. Bei der Behandlung mit überschüssigem Brom schieden sich schöne goldgelbe Blättchen aus, die in Alkohol teilweise löslich sind. Der in Alkohol unlösliche Anteil lieferte beim Umkrystallisieren aus Benzin Blättchen vom konst. Schmelzpunkt von  $294^\circ$ , welche im Hinblick auf die Verbrennung als 2, 3-Dichlor-4, 5-dibrombenzochinon angesprochen werden können.

3·552 mg Substanz gaben 2·885 mg  $\text{CO}_2$  und 0·008 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

4·216 mg » » 3·386 mg  $\text{CO}_2$  » 0·013 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. für  $C_6O_2Cl_2Br_2$ : C  $21\cdot51\%$ , H  $0\cdot00\%$ .

gef.: C  $22\cdot15\%$ ,  $21\cdot90\%$ ; H  $0\cdot03\%$ ,  $0\cdot03\%$ .

<sup>1</sup> J. f. Chem. 104, 84 (1922); Eckert u. Endler.

<sup>2</sup> Soc. 61, 564 (1892); Ling.