

335. Adolf Baeyer und C. Schraube: Ueber Bromrosochinon. aus Phenolphthaleïn.

[Mittheilung aus d. chem. Institut der Akademie der Wissenschaft. in München.]
(Eingegangen am 16. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

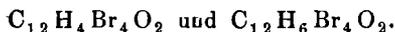
Das Tetrabromphtaleïn des Phenols wird in Schwefelsäurelösung durch Salpetersäure oder Chromsäure in eigenthümlicher Weise zersetzt, indem ein chinonartiger Körper entsteht, das Bromrosochinon, welches aller Wahrscheinlichkeit nach ein Chinon des Tetrabromdiphenyls ist. Es entspricht diese Substanz offenbar dem kürzlich von Kämmerer und Benzinger¹⁾ bei der Behandlung von Phenol mit Jod in alkalischer Lösung erhaltenen Chinon des Tetrajoddiphenyls.

Bromrosochinon.

5 Gr. amorphes Tetrabromphtaleïn werden in 250 Gr. conc. Schwefelsäure gelöst und hierzu eine Lösung von 5 Gr. Salpeter in 50 Gr. Schwefelsäure schnell hinzugefügt. Die Masse wird unter Abkühlung umgeschüttelt und etwa $\frac{1}{4}$ Stude stehen gelassen. Der durch Vermischen der intensiv violetten Flüssigkeit mit Wasser erhaltene Niederschlag wird erst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen und dann mit einem Gemisch von Alkohol und Chloroform gekocht, wodurch er ohne sich erheblich zu lösen, krystallinisch wird. Das Bromrosochinon ist im krystallisirten Zustande ausserordentlich schön und erscheint im durchfallenden Licht roth, im auffallenden stahlblau. Es löst sich ohne Zersetzung mit violetter Farbe in conc. Schwefelsäure in anderen Lösungsmitteln ist es so gut wie unlöslich.

Bromrosohydrochinon.

Alkoholisches Kali, alkoholische schwefelige Säure oder saures schwefeligsaurer Kali führen das rothe Chinon in ein farbloses Hydrochinon über, welches in Eisessig gelöst, durch Zusatz der nöthigen Menge rauchender Salpetersäure wieder in das Chinon zurückgeführt wird. Das Hydrochinon zeigt den Schmelzpunkt 264° C. und sublimirt bei hoher Temperatur unter geringer Zersetzung. In Alkalien ist es farblos ohne Zersetzung löslich. Bei der Analyse beider Verbindungen wurde stets der Kohlenstoffgehalt etwas zu hoch gefunden; indessen führen die erhaltene Zahl doch mit Bestimmtheit zu den Formeln:



Für das Chinon berechnet C 28.8; H 0.8; Br 64. Gef. C 29.4; H 0.98; Br 64.24.

Für das Hydrochinon berechnet C 28.7; H 1.2; Br 63.7. Gef. C 29.2; H 1.4; Br 64.2.

¹⁾ Diese Berichte XI, 755.

Es ist also keinem Zweifel unterworfen, dass der erste Körper das Tetrobromchinon des Diphenyls ist und der zweite das dazu gehörige Hydrochinon. Bei der Entstehung des Chinons aus dem Tetrobromphtalein muss demnach Phtalsäure abgespalten werden, welche sich in der That auch in der von der Darstellung herrührende Mutterlauge nachweisen liess.

336. E. Demole und Henri Dürr: Oxydationsversuche verschiedener ungesättigter Brom-, Chlor- und Chlorbrom-Kohlenwasserstoffe mittelst freiem Sauerstoff.

(Eingegangen am 17. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Letzthin hat einer von uns gezeigt, dass beim Schütteln von Di- und Tibromäthylen mit trockenem Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur letzterer unter Wärmeerzeugung absorbiert wird und dass hiebei Brom- und Dibromätylbromid¹⁾ entstehen. Es schien uns daher interessant diese Reaction zu verallgemeinern zu suchen und zwar von dem doppelten Gesichtspunkte aus, nämlich einerseits den statthabenden Mechanismus zu erklären und andererseits zugleich die Constitution mehrerer Bromsäuren festzustellen.



Bekanntlich oxydirt der aus Chromsäure nascirende Sauerstoff bei 120° C. einige Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} bald unter Aldehydbildung, bald unter Bildung der entsprechenden Ketone (Berthelot, Comptes rendus LXVIII, 334), während freier Sauerstoff wirkungslos auf genannte Kohlenwasserstoffe bleibt. Es handelte sich nun darum, zu wissen, ob sich dieser Indifferentismus ebenfalls bei dem ersten Bromsubstitutionsgliede und zwar bei dessen Siedepunkte vorfinden würde. Die Verbindung C₂H₃Br wurde auf 23° C. erhitzt und durch dieselbe während mehrerer Stunden ein langsamer Strom von trockenem Sauerstoff bei Gegenwart von Platinmohr geleitet, ohne dabei die geringste Oxydation wahrzunehmen war; indessen ist es wahrscheinlich, dass eine solche unter Druck und bei höherer Temperatur stattfinden würde. Der Körper C₂Cl₄ wurde auf gleiche Weise während 1 Std. und bei einer Temperatur von 121° C. behandelt, ohne dass nach dieser Zeit eine Oxydationserscheinung bemerkbar geworden wäre. Schliesslich wurde die auf 216° C. (Spkt.) erhitzte Verbindung C₂Br₄ während 1 Stunde bei Gegenwart von Platinmohr mit trockenem Sauerstoff durchströmt, ohne dass bei ihr wie

¹⁾ Diese Berichte XI, 315.