

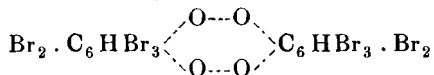
568. Rudolf Benedikt: Zur Kenntniss des Pentabromresorcins.

[Aus dem Laborat. für analyt. Chemie an der k. k. techn. Hochschule in Wien.]

[Vorgelegt der k. Akad. am 21. Juni 1878.]

(Eingegangen am 2. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das von Stenhouse¹⁾ entdeckte und von ihm Pentabromresorcinn genannte Produkt der Einwirkung von Brom auf Resorcinn ist von Liebermann und Dittler²⁾ einer genaueren Untersuchung unterzogen und als Tribromresochinonbromid



bezeichnet worden. Bei der Unklarheit, die noch über die Constitution der Produkte der erschöpfenden Bromirung des Brenzkatechins,³⁾ Pyrogallols,⁴⁾ Phloroglucins⁵⁾ u. s. w. herrscht, schien mir die von Liebermann und Dittler aufgestellte Formel des Pentabromresorcins schon deshalb nicht vollkommen beweisend, weil ihnen die Ueberführung dieses Körpers oder des aus ihm erhaltenen Tribromresochinons in Resorcinn nicht gelungen war. Ich habe nun versucht, diese Lücke auszufüllen und bin, wie ich jetzt gleich bemerken will, zu Resultaten gelangt, welche die Ansicht der genannten Forscher in jeder Weise bestätigen.

Ueber Darstellung und Eigenschaften des Pentabromresorcins habe ich nichts Neues hinzuzufügen.

Einwirkung reducirender Agentien.

Beim Kochen mit Natriumamalgam wird Pentabromresorcinn unter Entwicklung von Bromoform zersetzt, dasselbe beobachtet man auch schon beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge. Eine erfolgreiche Reduction darf deshalb nur in saurer Lösung vorgenommen werden.

Kocht man Pentabromresorcinn mit Zinn und concentrirter Salzsäure, so kann man zwei Phasen des Processes mit Leichtigkeit festhalten. Die Krystalle schmelzen schnell zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, welche bald an die Oberfläche steigt, sich unter heftigem Schäumen nach und nach entfärbt und zuletzt fest wird. Nach einigen Minuten ist dieser erste Theil der Reaction vorüber. Lässt man jetzt erkalten, so scheiden sich aus der Flüssigkeit weisse Nadeln aus, die, mit dem ungelöst Gebliebenen vereinigt, aus sehr viel siedendem Wasser umkrystallisirt werden und nun blendend weisse, weiche, biegsame Nadeln vom Schmelzpunkte 111° C. bilden.

1) Ann. Chem. Pharm. 163, 174.

2) Ann. Chem. Pharm. 169, 252.

3) Ann. Chem. Pharm. 177, 197.

4) Ann. Chem. Pharm. 197, 235.

5) Wien. Akad. Ber. 76. Juniheft.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3Br_3O_2$
C	20.73	20.75
Br	69.40	69.16
H	1.05	0.86
O	—	9.22.

Dieselben stimmen mit den für Tribromresorcin berechneten sehr gut überein. Zur Vergleichung stellte ich noch Tribromresorcin durch directe Bromirung von Resorcin dar und fand beide Körper in sämtlichen Eigenschaften vollkommen übereinstimmend.

Unterbricht man die Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Pentabromresorcin nicht schon bei der Bildung von Tribromresorcin, sondern kocht so lange, bis sich alles klar gelöst hat, verdünnt sodann mit viel Wasser und fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff heraus, so kann man aus der vom Schwefelzinn abfiltrirten Flüssigkeit mit Aether einen in strahligen Krystallen erstarrenden Körper extrahiren, der mit Hilfe der von Weselsky und Baeyer angegebenen Reactionen leicht als Resorcin erkannt werden kann, auch dessen süßsen Geschmack und die rothe Färbung mit Eisenchlorid zeigt.

Verhalten gegen Anilin und Phenol.

Wird Pentabromresorcin (3 Mol.) mit Anilin (2 Mol.) übergossen, und die Reaction durch mässiges Erwärmen eingeleitet, so schmelzen beide Körper unter starker Erhitzung zusammen, ohne dass ein Auftreten von Bromwasserstoffsäure zu bemerken wäre. Die Schmelze enthält nun 2 Körper, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser und Alkohol leicht getrennt werden können. Der eine ist in viel siedendem Wasser löslich und krystallisirt beim Erkalten nahezu vollständig aus. Er wird durch oft wiederholtes Auskochen der Schmelze gewonnen, durch Umkrystallisiren gereinigt und kann dann durch Schmelzpunktbestimmung und Elementaranalyse leicht mit Tribromresorcin identificirt werden.

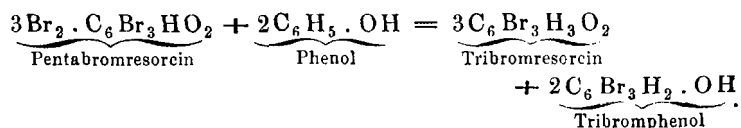
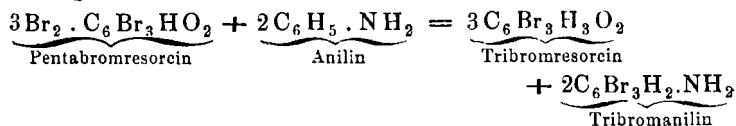
Der mit siedendem Wasser erschöpfte Rückstand wird durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in Form bräunlicher, stark glänzender Nadeln erhalten, die bei 121° C. schmelzen, in verdünnten Alkalien unlöslich und mit Wasserdämpfen flüchtig sind.

Dis Vergleichung mit aus Anilin dargestelltem Tribromanilin und die Resultate der Elementaranalyse stellen es ausser Zweifel, dass diese Verbindung Tribromanilin sei.

	Gefunden	Berechnet für $C_6Br_3H_2.NH_2$
C	21.78	21.82
Br	72.50	72.72
H	1.45	1.21
N	4.35	4.24.

In ähnlicher Weise erhält man beim Zusammenschmelzen von Pentabromresorcin mit Phenol Tribromresorcin und Tribromphenol.

Beide Vorgänge finden ihre Deutung in folgenden Umsetzungs-
gleichungen:



Die beiden lose gebundenen Bromatome wirken hier substituierend wie freies Brom, nur mit dem Unterschiede, dass der austretende Wasserstoff nicht zur Bildung von Bromwasserstoffsäure sondern zur Lösung der Chinonbildung im Pentabromresorcin verwendet wird.

Tribromresochinon.

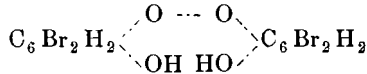
Während es leicht gelungen war, Pentabromresorcin in Resorcin zurückzuführen, scheiterten alle dahin zielenden Versuche bei Liebermann's und Dittler's Tribromresochinon. Ich habe mich durch die sorgfältigste Wiederholung der von diesen Forschern ausgeführten, quantitativen Versuche über die Bromabspaltung bei der Umwandlung von Pentabromresorcin in Tribromresochinon von der Genauigkeit ihrer Angabe überzeugt, dass sich das Letztere nur durch einen Mindergehalt von 2 (bei der Verdoppelung der Formeln von 4) Atomen Brom vom ersteren unterscheidet.

Es wäre nun zu erwarten gewesen, dass Zinn und Salzsäure daraus ebenfalls Resorcin zurückbilden müssen. Statt dessen verwandelten sich die gelben Krystalle des Tribromresochinons unter Einwirkung dieses Reductionsmittels in eine blassröthliche, amorphe Masse, die bei weiterem Kochen nicht mehr verändert wurde. Sie wurde abfiltrirt, gut gewaschen und getrocknet. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig erhält man den neuen Körper in Form langer, rosenrother, seidglänzender Nadeln, welche sich in Alkohol und Aether leicht lösen, in Wasser aber vollständig unlöslich sind. Sie lassen sich bis 230° C. erhitzen, ohne sich zu verändern, dann bräunen sie sich, um sich bei circa 280° unter vorübergehender, theilweiser Schmelzung zu zersetzen.

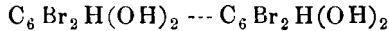
Die Analyse ergab folgende Zahlen, welche sich auf die empirischen Formeln $\text{C}_6\text{Br}_2\text{H}_4\text{O}_2$ und $\text{C}_{12}\text{Br}_4\text{H}_6\text{O}_4$ beziehen lassen.

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_6Br_2H_4O_2$	$C_{12}Br_4H_6O_4$
C	26.70	27.26	26.86	26.96
H	1.34	1.41	1.49	1.13
Br	59.46	50.34	59.70	50.92
O	—	—	11.94	11.99.

Die Formel $C_6Br_2H_4O_2$ käme einem Dibromresorcin zu, $C_{12}Br_4H_6O_4$ könnte Tetrabromresochinhydron



oder Tetrabromdiresorcin



sein.

Es ist bis jetzt nur jenes Dibromresorcin bekannt, welches durch Zersetzung des Tetrabromfluorescëins erhalten wurde. Es schmilzt bei $92^\circ C.$, kann also mit dem neuen Körper nicht identisch sein. Es sprechen aber auch alle Eigenschaften des letzteren und insbesondere sein hoch liegender Schmelzpunkt und die Unlöslichkeit in Wasser dagegen, dass er vielleicht ein neues Dibromresorcin sei.

Den sichersten Aufschluss darüber gewährte die weitere Reduction. Durch mehrstündiges Kochen einer alkalischen Lösung dieses Körpers mit dreiprocentigem Natriumamalgam, nachheriges Ansäuern und Ausschütteln mit Aether konnte nämlich ein bromfreies Reductionsprodukt gewonnen werden. Es hinterblieb nach dem Abreiben des Aethers in Form eines zähen, amorph erstarrenden Rückstandes, welcher in Wasser leicht löslich war und in keiner Weise krystallisirt erhalten werden konnte. Dies, sowie der herbe Geschmack und das Misslingen aller zum Nachweis des Resorcins angegebenen Proben, liessen es leicht als einen vom Resorcin total verschiedenen Körper erkennen.¹⁾

Auch Tetrabromresochinhydron hätte mit Natriumamalgam Resorcin geben müssen, es bleibt also für den neuen Körper nur die Formel des Tetrabromdiresorcins übrig. Das Reductionsprodukt mit Natriumamalgam müsste dann Diresorcin sein. Dafür spricht in der That auch sein Verhalten bei der Destillation mit Zinkstaub, wobei es ausschliesslich Diphenyl gibt, welches durch Geruch, Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse leicht als solches erkannt werden konnte.

¹⁾ Tribromresorcin lässt sich mit Natriumamalgam sehr leicht in Resorcin zurückverwandeln.