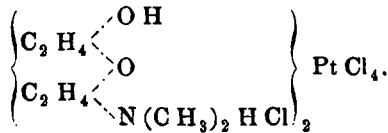


Platinsalz ausgefällt wird, welches sich aus heissem, verdünnten Alkohol in kleinen, gelben Krystallen ausscheidet.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{12}H_{22}N_2O_4PtCl_6$	Gefunden
Pt	29.05 pCt.	28.71 pCt.
C	21.24 -	20.99 -
H	4.72 -	4.95 -
N	4.13 -	4.42 -

Der Körper ist also Dimethyldioxäthylenchloroplatinat:

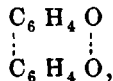


### 57. G. Magatti: Ueber die Oxydation substituierter Phenole.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXVII.]

(Eingegangen am 12. Januar 1880; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Gelegentlich meiner Mittheilung über die Aethylenäther der Pyrogallussäure <sup>1)</sup> führte ich an, dass ich durch die Oxydation des Paradienols einen Körper von der Zusammensetzung:



also das einfachste Cediret erwartete.

Schon damals erwähnte ich, dass durch die Oxydation des genannten Diphenols eine braune, amorphe Substanz entsteht, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön blauer Farbe auflöst. Jedoch war es mir nicht möglich, den Körper in einem zur Analyse geeigneten Zustand zu erhalten, auch zeigte es sich, dass die Oxydationsmittel nicht immer dieselbe Wirkung hatten: so zum Beispiel wirkt Kaliumbichromat auf eine kalte Lösung von Diphenol in Eisessig anders als auf eine warme; im ersteren Falle entsteht die oben erwähnte Substanz, im zweiten ein ebenfalls amorpher, brauner Körper, der indess von concentrirter Schwefelsäure nicht gelöst, sondern geschwärzt wird. Bei der Oxydation mit Ferricyankalium giebt eine alkoholische Lösung von Diphenol einen amorphen, violetten Niederschlag, der sich in Schwefelsäure mit blauer Farbe auflöst. Ein Ueberschuss des Oxydationsmittels verwandelt die violette Substanz in einen gelben, eben-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1860.

falls amorphen Körper. Salpetersäure wirkt auf eine Diphenollösung in Eisessig nicht oxydirend ein.

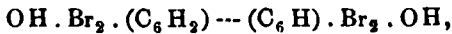
Hiernach erschien es mir zweifelhaft, ob die Untersuchung der Oxydationsprodukte des Diphenols zu befriedigenden Resultaten führen würden, und ich versuchte desshalb die Oxydation eines substituirten Diphenols.

Zur Darstellung eines gebromten Diphenols wurde eine warme Lösung von Paradiphenol in viel Eisessig solange mit Brom versetzt, bis die Farbe des Broms nicht mehr verschwand. Die Reaction wird durch stärkeres Erwärmen unterstützt. Schon beim Kochen trübt sich die Lösung und scheidet eine bromhaltige Verbindung in verfilzten Nadeln aus, welche mit Eisessig ausgewaschen, zwischen Papier gepresst und wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wird. So gereinigt, besitzt der neue Körper den Schmelzpunkt  $264^{\circ}$  (uncorr.) und erwies sich durch die folgende Analyse als Tetrabromdiphenol.

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{12}H_8Br_4O_2$	I.	II.	III.
C	28.68	29.17	29.26	—
H	1.19	1.29	1.35	—
Br	63.71	—	—	63.87
O	6.39	—	—	—
	100.00.			

Tetrabromdiphenol ist schwierig in Aether, Alkohol und Eisessig, nicht in Wasser, leicht in Alkalien löslich.

Unter der Annahme, dass sich das Brom auf beide Benzolreste im Diphenyl gleichmässig vertheilt habe, würde dem Tetrabromdiphenol folgende Formel:



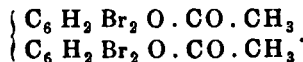
zukommen.

Wird ein Gemisch von Tetrabromdiphenol, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, 24 Stunden digerirt und das Reactionsprodukt mit verdünnter Natronlauge behandelt, so hinterbleibt eine weisse Substanz, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig, (in denen sie schwer löslich ist) in schönen, weissen, bei  $245^{\circ}$  (uncorr.), schmelzenden Nadeln auftritt.

Der Bromgehalt des neuen Körpers ergab sich zu

	Berechnet für $C_{16}H_{10}O_4Br_4$
Br	54.91      54.61 pCt.

Der berechnete Werth entspricht einer Acetylverbindung von der Formel:



Unter dem Einflusse verschiedener Oxydationsmittel zeigt auch das Tetrabromdiphenol ein meist verschiedenes Verhalten. Eine Lösung von

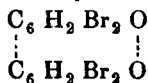
Tetrabromdiphenol in Eisessig giebt mit Kaliumbichromat versetzt einen amorphen, röthlichen Niederschlag; eine ähnliche Fällung entsteht in derselben Lösung auf Zusatz von concentrirter Salpetersäure; eine alkalische Lösung von Tetrabromdiphenol giebt mit Ferricyankalium eine blaue, amorphe Fällung. Bromwasser ruft einen schmutzig-braunen Niederschlag hervor, und ein ähnlicher Körper wurde bei der Bromirung von Diphenol in verdünnter Essigsäure beobachtet. Alle diese Niederschläge zeigen dasselbe Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, indem sie sich mit schön violetter, bald ins Braune übergehender Färbung auflösen, konnten aber insgesamt nicht in analysirfähigem Zustand erhalten werden; dagegen gelangte man in folgender Weise zu einem wohlcharakterisirten Produkt: eine 95° heisse Lösung von 3g Tetrabromdiphenol in 100 g Eisessig wurde mit einigen Tropfen rother, rauchender Salpetersäure versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich sogleich tiefroth und schied beim Erkalten Krystalschuppen aus, die im durchfallenden Lichte dunkelrothbraun, im auffallenden schön stahlblau erscheinen und bei 100° getrocknet die folgenden analytischen Werthe lieferten:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{12}H_4Br_4O_2$
C	28.81	—	28.80
H	1.35	—	0.80
Br	—	64.44	64.60
O	—	—	5.80
			100.00.

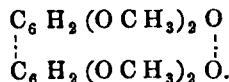
Der Körper ist unschmelzbar, verbrennt schwer auf dem Platinblech, giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine schön violette Lösung, welche auf Wasserzusatz einen ziegelrothen Niederschlag abscheidet, der bis jetzt nicht näher untersucht wurde. Die Verbindung  $C_{12}H_4Br_4O_2$  ist unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln; mit einer concentrirten, wässerigen Lösung von schwefliger Säure einige Stunden bei 100° digerirt, entfärbt er sich und verwandelt sich schliesslich in das bei 264° (uncorr.) schmelzende Tetrabromdiphenol zurück, während eine Oxydation der schwefligen Säure stattfindet.

Dem Verhalten des Körpers  $C_{12}H_4Br_4O_2$ , giebt die folgende Constitutionsformel Ausdruck, welcher die Formel des Cedrrets als Analogon an die Seite gestellt ist:

Tetrabromdiphenolchinon



Cedrret



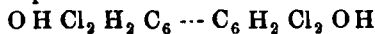
Ob der Bromkörper und das Cedrret hinsichtlich der Stellung der substituirtten Gruppen am Benzolrest völlige Analogie aufweisen, bleibt noch dahingestellt. Als eine dem beschriebenen Bromkörper

ähnliche Verbindung ist vielleicht die von Kämmerer und Benzinger<sup>1)</sup> aus Trijodphenol erhaltene Substanz anzusprechen, doch liegt keine weitere Mittheilung über die Constitution dieses Körpers vor.

Die Darstellung und Oxydation eines gechlorten Diphenols gelingt ebenfalls sehr leicht. Wird Diphenol in viel Eisessig suspendirt, der Einwirkung eines Chlorstroms unterworfen, so löst es sich nach kurzer Zeit, und alsbald scheidet sich, unter Temperaturerhöhung, ein chlorhaltiger Körper in reichlicher Menge aus. Die nach dem Abfiltriren des neuen Körpers hinterbleibenden Mutterlaugen geben, mit Chlor behandelt, weitere Mengen der in Rede stehenden Substanz. Letztere erhält man durch Auswaschen mit Eisessig und durch Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol, in Gestalt schöner, durchsichtiger Nadeln, die bei 233° (uncorr.) schmelzen. Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab Werthe, die ihn als Tetrachlordiphenols erkennen lassen:

	Berechnet für $C_{12}H_6Cl_4O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	44.71	45.43	—
H	1.86	1.96	—
Cl	43.47	—	43.59
O	9.96	—	—
	<hr/> 100.00.		

In Analogie der für das Tetrabromdiphenol aufgestellten Formel würde dem Chlorkörper die Constitution



zukommen.

Die Oxydation des Tetrachlordiphenols wird ebenso ausgeführt, wie die der entsprechenden Bromverbindung. Die mit wenig rauchender Salpetersäure versetzte Lösung von Tetrachlordiphenol in Eisessig scheidet sogleich Krystalschuppen aus, die im durchfallenden Licht dunkelroth, im auffallenden schön violett erscheinen. Die bei 100° getrocknete Substanz ergab folgende Werthe:

	Gefunden	Berechnet
C	45.19	45.00
H	1.17	1.25
Cl	—	43.75
O	—	10.00
		<hr/> 100.00.

Den berechneten Werthen liegt die Formel  $C_{12}H_4Cl_4O_2$  zu Grunde, so dass die Verbindung als ein Tetrachlordiphenylchinon aufgefasst werden kann. Sie ist unschmelzbar und unlöslich in den ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 557.

wöhnlichen Lösungsmitteln. In concentrirter Schwefelsäure dagegen löst sie sich mit schmutzig blutrother Farbe auf; erwärmt man diese Lösung langsam bis  $110^{\circ}$ , so tritt Entfärbung ein, und es scheidet sich eine in Nadeln krystallisirende Substanz ans. Das Tetrabromdiphenylchinon zeigt gegen concentrirte Schwefelsäure ein ähnliches Verhalten.

Ueber weitere Versuche, das Diphenol und Substitutionsprodukte desselben in ihrem Verhalten gegen Oxydationsmittel, resp. das Verhalten dieser Oxydationsprodukte gegen concentrirte Schwefelsäure zu prüfen, hoffe ich der Gesellschaft in einer späteren Mittheilung berichten zu können.

### 58. M. Dennstedt: Einige Derivate des Parabromanilins.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXVIII.)

Folgende Derivate des bei  $63^{\circ}$  schmelzenden Bromanilins sind von mir im Laufe des letzten Semester dargestellt und näher untersucht worden:

Bromphenylurethan, erhalten durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf Bromanilin in einer Lösung von wasserfreiem Aether. Die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigte Substanz stellte weisse, verfilzte Krystallnadeln vom Schmelzpunkt  $84-85^{\circ}$  dar, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Theorie		Gefunden
C <sub>9</sub>	108	44.26	44.29
H <sub>10</sub>	10	4.10	4.19
N	14	5.74	—
O <sub>2</sub>	32	13.11	—
Br	80	32.79	—
	244	100.00.	

Bromphenylcyanat, erhalten durch Destillation des Bromphenylurethans mit wasserfreier Phosphorsäure aus dem Oelbade. Die Reinigung der Substanz erfolgt am leichtesten durch Destillation. Sie schmilzt bei  $39^{\circ}$ , siedet bei  $226^{\circ}$  und ist leicht löslich in Aether. Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

	Theorie		Gefunden
C <sub>7</sub>	84	42.42	42.35
H <sub>4</sub>	4	2.02	2.13
N	14	7.07	—
O	16	8.08	—
Br	80	40.40	—
	198	99.99.	