

0.1645 g Sbst.: 0.5668 g CO<sub>2</sub>, 0.0905 g H<sub>2</sub>O. — 24.98 g Nitrobenzol.  
 Sbst. I 0.5389 g, Sbst. II 1.1300 g, Depression I 0.653°, Depression II 1.313°.  
 C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 93.91, H 6.09, M 230.  
 Gef. » 93.97, » 6.11, » 232, 242.

Diphenylfulven oxydirt sich in Lösung nicht so leicht wie die obigen beiden Fulvene; Brom giebt ein farbloses Bromid; Kaliumpermanganat wird in alkoholischer Lösung sofort reducirt. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelbbrauner Farbe. Versetzt man die Eisessiglösung mit einer Spur Eisessig-Schwefelsäure, so entsteht beim Kochen eine tiefgrüne Färbung.

#### Diazobenzol und Cyclopentadien.

Löst man Diazobenzolchlorid in sehr wenig Wasser, versetzt mit 1 Mol.-Gew. Cyclopentadien und soviel Alkohol, dass eine klare Lösung entsteht, so tritt auf Zusatz von concentrirtem methylalkoholischem Kali unter Kühlung mit Kältemischung Reaction erst ein, und zwar ohne Gasentwicklung, wenn alles Diazochlorid zersetzt ist. Das nach Zusatz von 2 Mol.-Gew. Kali erhaltene Reactionsproduct ist ein schwarzer, in Wasser und Alkalien unlöslicher, kohlenähnlicher Niederschlag, der beim Erhitzen verpufft. Lässt man umgekehrt die wässrig-alkoholische Lösung der Componenten in stark gekühltes, concentrirtes, methylalkoholisches Kali einlaufen, so wird um so mehr eines mit violetter Farbe wasserlöslichen Körpers gebildet, je mehr Kali man anwendet. Säuren fällen aus der violetten, schnell verharzenden Lösung rothbraune Flocken, die nicht alkalilöslich sind.

Bei vorstehenden Versuchen wurde ich von Hrn. Dr. Winter in dankenswertheater Weise eifrigst unterstützt.

#### 104. Johannes Thiele und Heinrich Eichwede:

##### Zur Constitution des Tribromphenolbroms.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Academie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 27. Februar.)

Mit den meisten Reagentien setzt sich Tribromphenolbrom unter Rückbildung von Tribromphenol um<sup>1)</sup>, durch Behandeln mit Bleiacetat gelingt es aber leicht, zwei Bromatome gegen Sauerstoff auszutauschen.

10 g fein gepulvertes Tribromphenolbrom werden, in Eisessig aufgeschlämmt, mit einer Lösung von ca. 30 g Bleiacetat bei 60–70°

<sup>1)</sup> Benedikt, Ann. d. Chem. 199, 128. Monatsh. f. Chem. 1, 360. Werner, Bull. soc. chim. 43, 273.

etwa  $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn. digerirt (vortheilhaft in einer kleinen Kugelmühle)<sup>1)</sup>. Sobald die Abscheidung des Brombleis beendet ist und die Flüssigkeit sich zu röthen beginnt, lässt man erkalten, verdünnt das Filtrat etwa mit dem 10-fachen Volumen Wasser und äthert aus. Der Aether wird zur Entfernung von Essigsäure sehr vorsichtig so lange mit stark verdünnter Sodalösung geschüttelt, bis dieselbe eben alkalisch bleibt. Der rothbraune Aetherrückstand liefert durch Umkrystallisiren reichlich 2.6-Dibromchinon in gelben Krystallen vom Schmp.  $131^{\circ}$ , welche sich als identisch erwiesen mit dem von Levy und Schultz<sup>2)</sup>, sowie von Heinichen<sup>3)</sup> dargestellten Dibromchinon.

0.1703 g Sbst.: 0.2415 g AgBr.

$C_6H_2Br_2O_2$ . Ber. Br 60.15. Gef. Br 60.36.

Durch Reduction mit schwefliger Säure entstand daraus das von Ling<sup>4)</sup> beschriebene Dibromhydrochinon, Schmp.  $63^{\circ}$ .

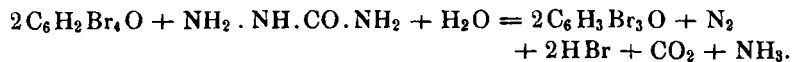
Da das Dibromchinon wegen seiner Bildung aus Dibromsulfanilsäure der *p*-Reihe angehört, ergibt sich für das Tribromphenolbrom die Formel

die Formel  $CO \left\langle \begin{array}{l} CBr : CH \\ CBr : CH \end{array} \right\rangle CBr_2$ , d. h. es ist ein Dibrom-Chinon, in

welchem das Sauerstoffatom durch 2 Atome Brom ersetzt ist, womit auch seine starken Oxydationswirkungen in bestem Einklang stehen.

Seine Bildung aus Tribromphenol ist nur zu erklären, wenn man annimmt, dass dasselbe, wenigstens vorübergehend, auch in der *p*-chinoïden Ketonform reagiren kann; denn dass intermediär ein Ester der unterbromigen Säure sich bilde,  $Br \cdot O \cdot C_6H_2Br_3$ , der sich dann umlagerte, ist doch nicht recht wahrscheinlich.

Da Chinone mit Semicarbazid sich vereinigen, hätte man aus Tribromphenolbrom auch ein Semicarbazou erwarten können. Bei der Reaction zwischen salzsaurem Semicarbazid und Tribromphenolbrom in Eisessig tritt indessen ausschliesslich Oxydation des Semicarbazids ein, unter Rückbildung von Tribromphenol,



Nach obiger Gleichung sollten 3.42 pCt. des Tribromphenolbroms an Stickgas entwickelt werden, der quantitative Versuch ergab 3.77 pCt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 288, 291 Fussnote.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 253, 286.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 210, 158.

<sup>4)</sup> Chem. Soc. 61, 562.