

mit hübschem, wenn auch schwachem Blau. Endlich sind von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik¹⁾ auch schon beizenfärbende blaue Farbstoffe der Bittermandelölgruppe, allerdings auf einem anderen als dem von mir eingeschlagenen Wege, nämlich durch Condensation von Tetramethylamidobenzophenon mit Pyrogallol und Dioxynaphtalin, erhalten worden.

373. G. Teichner: Ueber Dibromxylochinhydron.

(Eingegangen am 10. Juni 1902.)

Gelegentlich ihrer kürzlich veröffentlichten Arbeit über die Oxydationsproducte halogenirter Pseudophenole²⁾ geben Auwers und Sigel an, dass das von ihnen auf diesem Wege erhaltene Dibromxylochinon zwar nach Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und den übrigen Eigenschaften mit dem von dem Entdecker der Verbindung, Carstanjen³⁾, dargestellten Product übereinstimmt, dass es aber statt der von Carstanjen angegebenen gelben eine röthlich-schwarze Farbe besitzt, und statt bei 184° bei 169—170° schmilzt. Da der Körper auch bei weiterer Reinigung seine Farbe und seinen Schmelzpunkt nicht ändert und bei der Reduction in das farblose Dibromxylochinon übergeht, nehmen Auwers und Sigel an, dass er eine besondere Modification des Dibromxylochinons sei. In dieser Ansicht werden sie noch dadurch bestärkt, dass sie beim directen Bromiren von Xylochinon in Eisessig ebenfalls ihr röthlich-schwarzes Product vom Schmp. 169° erhielten.

Auch ich bin vor Kurzem beim Studium des Dibromxylochinons nach anderer Richtung wiederholt auf den erwähnten dunklen Körper gestossen. Ich habe jedoch alsbald feststellen können, dass derselbe keineswegs eine besondere Modification des Dibromxylochinons ist; er erwies sich vielmehr als nichts Anderes als Dibromxylochinhydron. Diese Verbindung erhielt ich beim Umkrystallisiren aus Essigester in schönen, tiefschwarzen, in durchfallendem Licht rothbraun erscheinenden, stark glänzenden Nadeln vom Schmp. 171—172°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.2013 g Sbst.: 0.2430 g CO₂, 0.0463 g H₂O. — 0.1990 g Sbst.: 0.2520 g AgBr.

C₁₆H₁₄O₄Br₂. Ber. C 32.54, H 2.37, Br 54.23.

Gef. » 32.92, » 2.55, » 53.87.

Die Verbindung krystallisirt aus Essigester oder Eisessig in schwarzen Nadeln, aus Alkohol in schwarzbraunen Blättchen vom

¹⁾ D. R.-P. 59 868 [1891].

²⁾ Diese Berichte 35, 425 [1902]. ³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 23, 434.

gleichen Schmelzpunkt. Sie sublimirt scheinbar unzersetzt (siehe unten). Sie ist in kaltem Alkohol, Aether, Essigester, Benzol, Eisessig sehr schwer, in denselben Lösungsmitteln heiss ziemlich leicht löslich. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung geht sie quantitativ in das rein gelbe Dibromxylochinon vom Schmp. 184^o, bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in das zugehörige Hydrochinon vom Schmp. 174—175^o über. Beim Oxydiren des Hydrochinons wie auch beim Reduciren des Chinons kann man die vorübergehende Entstehung der violetschwarzen Zwischenstufe deutlich wahrnehmen. Natürlich weichen die Analysenzahlen des dunklen Chinhydrons von denen des gelben Dibromxylochinons in Folge der geringen Zusammensetzungsdifferenz von nur zwei Wasserstoffen im Molekül äusserst wenig ab, und ich habe daher den Beweis für die Natur der violetten Verbindung auf anderem Wege beigebracht. Da nach Liebermann¹⁾ die Chinhydrone aus einem Molekül Chinon und einem Molekül Hydrochinon bestehen, habe ich durch Zusammenmischen alkoholischer oder essigsaurer Lösungen gleicher Mengen von reinem Dibromxylochinon und Dibromxylohydrochinon das zugehörige Chinhydron dargestellt. Dasselbe entsteht dabei quantitativ und ist in allen Stücken mit dem vorbeschriebenen dunklen Product identisch. Alle von Auwers und Sigel hervorgehobenen Eigenthümlichkeiten ihrer Verbindung, wie z. B. die, dass die heissen eisessigsaurer oder alkoholischen Lösungen ihrer dunklen Chinonmodification fast farblos erscheinen, erklären sich sofort durch das längst von Liebermann²⁾ festgestellte Verhalten der Chinhydrone, in heissen Lösungen in die Componenten dissociirt zu sein, wodurch die Lösungen statt dunkel hell erscheinen müssen. Aus demselben Grunde der fast völligen Dissociation bildet auch das schwarze Dibromxylochinhydron beim Schmelzen eine gelbe Flüssigkeit und ist beim Destilliren und Sublimiren sein Dampf gelb, obwohl er beim Erkalten aus demselben wieder schwarzes Chinhydron fast quantitativ regenerirt. Nimmt man die Sublimation in einem hohen Gefäss, z. B. in einem auf dem Sandbade stehenden Reagensglas, vor, so kann man sehr schön alle drei Producte über einander sich abscheiden sehen.

Ebenso erklärt sich die von Auwers und Sigel beobachtete Thatsache, dass beim directen Bromiren des Xylochinons das dunkel gefärbte Product mit entsteht, einfach dadurch, dass die bei der Substitution frei werdende Bromwasserstoffsäure einen Theil des gebromten Chinons reducirt; durch Anwendung eines Bromüberschusses kann man diesem Uebelstand leicht abhelfen.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Diese Berichte 10, 1614 [1877]. ²⁾ Diese Berichte 10, 1614 [1877].