

86. C. Loring Jackson und Horace C. Porter:
Ueber additionelle Verbindungen des Tetrabrom-*o*-benzochinons.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. December 1902.)

In einer vorangehenden Mittheilung¹⁾ lenkten wir die Aufmerksamkeit der Leser dieser »Berichte« auf die Thatsache, dass das Dibrom-dianilino-*o*-benzochinon, $C_6O_2Br_2(NH.C_6H_5)_2$, leicht mit Alkoholen und Anilin zu additionellen Verbindungen zusammentritt. Bei der Fortsetzung dieser Studien beschäftigten wir uns mit der Einwirkung des Methylalkohols auf Tetrabrom-*o*-benzochinon; wir fanden, dass sich diese beiden Substanzen, wenn man sie 8 Tage hindurch bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken lässt, zu einer weissen, in rhombischen Platten krystallisirenden Verbindung vereinigen, die das einzige Product der Reaction zu sein scheint. Nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol und Benzol schmolz die Substanz constant bei 261°.

0.5152 g Subst.: 0.3377 g CO_2 , 0.0254 g H_2O . — 0.2158 g Subst.: 0.3697 g AgBr. — 0.1957 g Subst.: 0.3342 g AgBr.

$C_{13}H_4O_5Br_8$. Ber. C 17.72, H 0.45, Br 72.73.

Gef. » 17.87, » 0.55, » 72.91, 72.67.

Das Molekulargewicht liess sich nach der Siedemethode in Benzol bestimmen:

0.6245 g Subst.; 15 g Benzol; $\Delta = 0.123^{\circ}$.

$C_{13}H_4O_5Br_8$. Ber. Mol.-Gew. 880. Gef. Mol.-Gew. 883

Nach diesen Ergebnissen kann kein Zweifel bestehen, dass die neue Verbindung durch Vereinigung von 2 Mol. Tetrabrom-*o*-benzochinon mit 1 Mol. Methylalkohol entstanden ist, also die Formel $2C_6O_2Br_4, CH_3.OH$ besitzt. In dieser Zusammensetzung unterscheidet sie sich von dem Methylalkohol-Derivat $C_6O_2Br_2(NH.C_6H_5)_2.CH_3.OH$ des Dibrom-dianilino-*o*-benzochinons, welches aus molekularen Mengen der Componenten hervorgegangen ist. Die Tetrabromverbindung unterscheidet sich ferner auch in den Eigenschaften von dem Dianilinderivat; denn während Letzteres so wenig beständig ist, dass es schon beim Erwärmen mit Benzol zerfällt, kann diese selbst auf 260° erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden und ist auch gegen Reagentien — im Vergleich mit anderen Gliedern dieser Klasse von Verbindungen — von bemerkenswerther Beständigkeit. In letzterer Hinsicht erinnert sie an die Substanz, welche von Koch und dem Einen von uns²⁾ aus Tetrabrom-*o*-benzochinon und Eisessig gewonnen worden ist.

¹⁾ Diese Berichte 35, 3851 [1902]. ²⁾ Amer. chem. Journ. 26, 42.

Kocht man die Verbindung $2\text{C}_6\text{O}_2\text{Br}_4$, $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$ mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so entsteht eine Acetylverbindung, welche nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol und Benzol constant bei 249° schmilzt.

0.1350 g Sbst.: 0.2224 g AgBr. — 0.1795 g Sbst.: 0.2926 g AgBr.

$\text{C}_{15}\text{H}_6\text{O}_6\text{Br}_8$. Ber. Br 69.42. Gef. Br 70.12, 69.37.

Der neue Körper verdankt seine Entstehung demnach dem Ersatz eines Wasserstoffatoms durch eine Acetylgruppe. Er krystallisirt in monoklinen Prismen.

Auch der Benzylalkohol reagirt mit dem Tetrabrom-*o*-benzochinon in der Weise, dass sich 2 Mol. Chinon mit 1 Mol. Alkohol vereinigen. Andere Alkohole scheinen sich analog zu verhalten, doch wird hier der Verlauf des Processes durch die gleichzeitige Reduction complicirt.

Bei dem Versuch, diese Umsetzung auch auf andere Substanzen auszudehnen, liessen wir eine Lösung des Tetrabrom-*o*-benzochinons in gewöhnlichem Toluol eine Woche stehen. In dieser Zeit hatte sich ein gelblich-weisser Körper gebildet, der nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform und Ligroïn, bezw. aus Benzol und Ligroïn die folgenden Analysenresultate ergab:

0.2683 g Sbst.: 0.1650 g CO_2 , 0.0080 g H_2O . — 0.2325 g Sbst.: 0.4042 g AgBr. — 0.2993 g Sbst.: 0.5202 g AgBr.

$\text{C}_{12}\text{H}_2\text{O}_5\text{Br}_8$. Ber. C 16.63, H 0.23, Br 73.91.

Gef. » 16.78, » 0.34, » 73.99, 73.98.

Diese Zahlen weisen darauf hin, dass die Substanz durch Vereinigung von 2 Mol. Tetrabrom-*o*-benzochinon mit 1 Mol. Wasser entstanden ist, also die Zusammensetzung $2\text{C}_6\text{O}_2\text{Br}_4$, H_2O besitzt. Das von dem Chinon aufgenommene Wasser entstammt der Feuchtigkeit, welche das gewöhnliche Toluol zu enthalten pflegt; doch sind wir der Ansicht, dass noch weitere Versuche erforderlich sein dürften, bevor die Zusammensetzung dieser Substanz als sichergestellt anzusehen ist. Dieser Körper ist weniger stabil als das Methylalkohol-Derivat; er beginnt schon bei 180° , sich zu zersetzen. Hierauf deutet das Auftreten einer rothen Färbung hin, welche mit dem Steigen der Temperatur immer deutlicher sichtbar wird, bis bei etwa 210° die Substanz glänzend roth gefärbt erscheint und theilweise geschmolzen ist. Unsere vorläufigen Versuche haben demnach gezeigt, dass das Tetrabrom-*o*-benzochinon weisse oder hellgefärbte Producte mit einer grossen Anzahl verschiedener Substanzen ergiebt. Die aus dem Versuch mit dem Toluol erkennbare starke Neigung des Chirons, sich mit Wasser zu verbinden, macht zwar die Wiederholung der betreffenden Versuche unter Anwendung sorgfältigst getrockneter Reagentien

erforderlich, doch konnten wir wenigstens in einem Fall nachweisen, dass die Reaction nicht in der Aufnahme von Wasser besteht. Da die gründliche Untersuchung aller dieser Körper lange Zeit beanspruchen dürfte, so haben wir uns entschlossen, diese vorläufige Notiz zu veröffentlichen, um unsere Arbeit vor Unterbrechungen zu schützen.

Harvard University, Cambridge, Mass., 30. November 1902.

87. Joh. Howitz und M. Bärlocher: Ueber *p*-Alkyloxy- und *p*-Oxy-Chinolone.

(Eingegangen am 27. Januar 1903).

Wie die Untersuchungen von Claus und Howitz¹⁾ ergeben haben, bilden die Halogenalkylate des *p*-Oxychinolins im Gegensatz zu denjenigen der meisten anderen substituirten Chinoline bei der Verseifung mit Alkalien oder Silberoxyd wirkliche, in Aether unlösliche quartäre Ammoniumoxydhydrate, welche gut krystallisiren und ziemlich beständig sind. Weitere Versuche haben gelehrt, dass diese Halogenalkylate sich auch noch in anderer Beziehung wesentlich von denen unterscheiden, welche bei der Zerlegung mit Kali oder Silberoxyd sogenannte ätherlösliche Chinoliniumbasen geben. Während nämlich die Letzteren, resp. deren Basen, wie H. Decker²⁾ nachgewiesen hat, theilweise schon an der Luft oder glatt und quantitativ durch Oxydation mittels Ferricyankalium in alkalischer Lösung in die entsprechenden Chinolone oder Carbostryllactamäther übergeführt werden, lässt sich bei den Halogenalkylaten des *p*- und auch des *o*-Oxychinolins nach den Versuchen von Claus und Howitz³⁾, sowie Claus und Mohl⁴⁾ unter keinen Umständen — weder mit Ferricyankalium noch durch den Sauerstoff der Luft — eine solche Oxydation erreichen.

Dieses abweichende Verhalten der genannten Alkylate findet in der Constitution der aus ihnen bei der Zerlegung entstehenden Basen seine einfache Erklärung; denn im Gegensatz zu den ätherlöslichen Chinoliniumbasen, welche nach den Untersuchungen von H. Decker wohl zweifellos die Hydroxylgruppe am Kohlenstoff enthalten, ist in den quartären Ammoniumhydroxyden das Hydroxyl an Stickstoff

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. (2) 43, 505.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. (2) 45, 161.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. (2) 46, 117.

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. (2) 54, 15.