

Durch exacte Untersuchung aller in Frage kommenden Factoren liess sich feststellen, dass die erste Methode nur deshalb keine richtigen Werthe ergibt, weil in Folge der katalytischen Wirkung der Jodionen sich die Oxydation des Sulfits durch den Luftsauerstoff zu stark geltend macht. Die zweite Methode giebt nur dann richtige Werthe, wenn obiger Fehler zufällig durch den weiteren principiellen compensirt wird, dass die Thiosulfatlösung zu alkalischer Jodlösung gegeben wird. In solchem Falle bewirkt die in den Lösungen vorhandene unterjodige Säure eine Oxydation des Natriumthiosulfats zu Schwefelsäure, wie dies vor allen Dingen Topf¹⁾ in seiner schönen Arbeit über diesen Gegenstand ausführlich dargethan hat. Eine zwar nicht bequeme, aber doch gangbare Methode ergibt sich durch Vermeidung beider Fehler, indem erstens die Resttitration möglichst umgangen (ev. lässt sich statt Thiosulfat arsenige Säure anwenden) und zweitens die Wirkung des Luftsauerstoffs durch Zusatz von Manuit zu der zu titirenden Lösung und Arbeiten in einer Kohlensäureatmosphäre möglichst ausgeschlossen wird.

63. C. Loring Jackson und F. W. Russe:
Ueber das Verhalten des Tetrabrom-*o* benzoquinons gegen
Ketone und Aldehyde.

(Eingegangen am 12. December 1904.)

In einer früheren Mittheilung aus dem hiesigen Laboratorium haben H. C. Porter und der Eine von uns²⁾ gezeigt, dass Tetrabrom-*o* benzoquinon, $C_6Br_4O_2$, sich mit Methylalkohol verbindet, wobei zwei isomere Körper der Formel $(C_6Br_4O_2)_2, CH_3.OH$ entstehen; später stellte es sich dann heraus, dass es sich hier um eine für Alkohole allgemein gültige Reaction handelt. Da uns einige vorläufige Versuche gelehrt hatten, dass Tetrabrom-*o*-benzoquinon auch auf solche Verbindungen einwirkt, welche die Ketogruppe enthalten, so studirten wir den Verlauf derartiger Umsetzungen an fünf Ketonen und zwei Aldehyden. Das Resultat der Untersuchung entsprach jedoch nicht den gehegten Erwartungen, denn wir fanden, dass die erwähnten Stoffe sich nicht mit dem Chinon verbinden, sondern es stets in die gleichen drei Verbindungen umwandeln, von welchen zwei bereits im hiesigen Institut untersucht worden sind, und zwar der rothe Hexabrom-*o*-chinonbrenzcatechinäther, $C_6Br_4O_2.C_6Br_2O_2$, und sein Reductionsproduct, der Hexabrom-

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Amer. chem. Journ. 31, 89 [1904].

dioxy-brenzcatechinäther, $C_6Br_4O_2 \cdot C_6Br_2(OH)_2$. Das dritte Reactionsproduct war bisher noch nicht beschrieben. Es bildet nach dem Umkrystallisiren aus Benzol grosse, vierkantige, flache, gelbe Prismen und wird am besten erhalten, wenn man 1 g Tetrabromchinon mit $\frac{1}{2}$ ccm reinem Aceton + 5 ccm trockenem Benzol vermischt und die Lösung im verschlossenen Gefäss bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Nach zwei Wochen ist dann das gelbe Product auskrystallisirt und kann durch Umlösen aus Benzol gereinigt werden. Die Ausbeute beträgt ungefähr 70 pCt. der Theorie.

Bei der geschilderten Versuchsanordnung werden die beiden anderen Producte der Reaction nicht in nennenswerthem Betrage gebildet; wendet man dagegen einen Ueberschuss von Aceton an und lässt das Benzol ganz fort, so wird ihre Menge eine erheblich grössere, und unter gewissen Bedingungen können sie den gelben Körper vollständig ersetzen.

Die gelbe, rasch zwischen Filtrirpapier getrocknete Substanz erwies sich als ein Heptabrom-*o*-chinonbrenzcatechinbemiäther, der mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Benzol krystallisirt:



0.5553 g Sbst.: 0.0735 g Benzol. — 0.5109 g Sbst.: 0.0684 g Benzol.

$C_{12}HO_4Br_7 + 1\frac{1}{2}C_6H_6$. Ber. C_6H_6 13.22. Gef. C_6H_6 13.23, 13.39.

0.4051 g Sbst.: 0.2714 g CO_2 , 0.0148 g H_2O . — 0.3214 g Sbst.: 0.5520 g AgBr. — 0.3155 g Sbst.: 0.5412 g AgBr.

$C_{12}HO_4Br_7$. Ber. C 18.73, H 0.13, Br 72.80.

Gef. » 18.27, » 0.41, » 73.10, 73.02.

Wie schon erwähnt, krystallisirt der Körper in flachen, viereckigen Prismen von sattgelber Farbe. Die der Luft ausgesetzten Krystalle verwittern unter Verlust von Benzol. Sie sind unzersetzt in heissem Benzol oder Chloroform, sowie in Aether und Nitrobenzol löslich, dagegen in Ligroin nahezu unlöslich. Die alkoholische Lösung scheidet, selbst wenn sie nur ganz wenig erwärmt wird, den rothen Hexabrom-*o*-chinonbrenzcatechinäther ab. Die gleiche Umwandlung wird von Essigsäureanhydrid hervorgerufen; Zinkstaub + Essigsäure, sowie Phenylhydrazin führen das Heptabromderivat in Hexabromdioxybrenzcatechinäther über. Durch Behandeln mit Aceton gelangt man zunächst ebenfalls zum Hexabrom-*o*-chinonbrenzcatechinäther, dann aber, in Folge der weitergehenden Reduction, zum Dioxyderivat.

Bei der Darstellung des Heptabrom-*o*-chinonbrenzcatechinbemiäthers wurde stets die Beobachtung gemacht, dass der Dampf der Lösungen die Augen heftig angriff, was auf einen Gehalt an Bromaceton hindeutete. Als die Darstellung mit Acetophenon an Stelle von Aceton wiederholt wurde, liess sich die Gegenwart von ω -Brom-

