

713. C. Loring Jackson und R. D. Mac Laurin: Ueber einige Derivate des Tetrachlor-*o*-benzochinons.

(Eingegangen am 10. November 1905.)

Bei der Fortführung der Studien über substituirte *o*-Benzochinone, die seit einigen Jahren im hiesigen Laboratorium ausgeführt werden, haben wir auch das Verhalten von Zincke's Tetrachlor-*o*-benzochinon, $C_2O_2Cl_4$ ¹⁾, untersucht. In der vorliegenden Mittheilung möchten wir über einige der bisher gewonnenen Resultate kurz berichten.

Hexachlor-*o*-chinobrenzcatechinäther, $C_6O_2Cl_2 \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6Cl_4$, wird bei der Umsetzung von Tetrachlorbrenzcatechin mit Tetrachlor-*o*-benzochinon in Eisessig gewonnen, dem die Hälfte seines Gewichtes Wasser zugesetzt wurde.

0.1666 g Sbst.: 0.3392 g AgCl.

$C_{12}O_4Cl_6$. Ber. Cl 50.59. Gef. Cl 50.34.

Ebenso wie das analoge Bromderivat²⁾ besitzt dieser Aether eine tief rothe Farbe, die allerdings von etwas hellerer Nuance ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 300°, während die Bromverbindung innerhalb der Thermometergrenze nicht flüssig wird. Die neue Verbindung kann aus Benzol umkrystallisirt werden; sie ist im allgemeinen leichter löslich als das Bromderivat, wird aber immerhin von organischen Solventien mit Ausnahme des Nitrobenzols recht schwer aufgenommen.

Mittels Natriumamalgam lässt sich der Hexachloräther zum

Hexachlor-dioxy-brenzcatechinäther, $(HO)_2C_6Cl_2 \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6Cl_4$, reduciren, der aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 290° gewonnen wurde.

0.1986 g Sbst.: 0.4019 g AgCl.

$C_{12}H_2O_4Cl_6$. Ber. Cl 50.36. Gef. Cl 50.03.

Werden 2.5 g Tetrachlor-*o*-chinon in 50 ccm Alkohol aufgenommen und eine Lösung von 7.5 g Anilin in 100 ccm Alkohol hinzugefügt, so scheidet sich ein voluminöser, hellbrauner Niederschlag aus, der aus

Anilin-Dichlor-dianilino-*o*-benzochinon,

$(C_6H_5 \cdot NH)_2C_6O_2Cl_2, C_6H_5 \cdot NH_2$,

besteht und nach dem Umkrystallisiren aus Benzol hellbraune, lange und dünne Nadeln bildet, die bei 164—165° unter Zersetzung schmelzen.

0.1413 g Sbst.: 0.093 g AgCl.

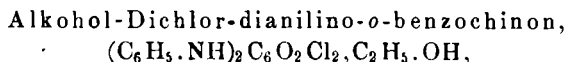
$C_{21}H_{19}O_2N_3Cl_2$. Ber. Cl 15.71. Gef. Cl 16.28.

Fügt man zu dem Filtrat von dem braunen Niederschlag eine Lösung von 2.5 g Tetrachlor-*o*-benzochinon in 50 ccm Alkohol hinzu, so entsteht

¹⁾ Diese Berichte 20, 1777 [1887].

²⁾ Jackson und Koch, Am. chem. Journ. 26, 10 [1901].

eine gelbe Fällung, deren Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren aus warmem Alkohol bei 140—141° liegt. Die Substanz erwies sich als



und krystallisirte in glänzenden, gelben Platten.

0.1032 g Sbst.: 0.0734 g AgCl.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. Cl 17.53. Gef. Cl 17.58.

Das

Dichlor-dianilino-*o*-benzochinon, $(\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH})_2\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_2$, selbst wurde aus dem oben erwähnten Anilin-Additionsproduct durch so oft wiederholtes Umkrystallisiren aus einem siedenden Gemisch von Benzol und Ligroin (5 : 1) gewonnen, bis der Schmelzpunkt die constante Höhe von 194—195° erreicht hatte. Die hierbei in röthlich purpurfarbenen, spitz zulaufenden Nadeln erhaltene Substanz wird auch von siedendem Benzol allein nicht zersetzt.

0.1891 g Sbst.: 0.1491 g AgCl.

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. Cl 19.77. Gef. Cl 19.49.

Chlor-dianilin-*δ-p*-chinon-anil, $(\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH})_2\text{C}_6\text{HCl}(\text{O})(\text{N}.\text{C}_6\text{H}_5)$, scheidet sich aus dem Filtrat vom oben erwähnten Alkohol-Additionsproduct aus, wenn man es einige Stunden stehen lässt, und bildet sich ferner, wenn man die Dianilino-*o*-chinonderivate mit Anilin und Alkohol kurze Zeit kocht. Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol und Alkohol stellt es glänzende, breite, schwarze Nadeln dar, die bei 180° schmelzen.

0.1368 g Sbst.: 0.0484 g AgCl.

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{ON}_3\text{Cl}$. Ber. Cl 8.88. Gef. Cl 8.75.

Eine ätherische Lösung von Schwefligsäureanhydrid verwandelte diesen Körper in Dianilino-*p*-chinon-anil, das auch entstand, sobald eines der Dianilino-*o*-chinone einige Zeit mit Anilin und Alkohol gekocht wurde.

In der folgenden Uebersicht sind die Schmelzpunkte der Chlor- und Brom-Derivate zum Zwecke des Vergleichs zusammengestellt.

| | Cl | Br |
|---|----------|----------|
| | Schmp. | Schmp. |
| $\text{C}_6\text{Hlg}_2(\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}_2$ | 194—195° | 160° |
| $\text{C}_6\text{Hlg}_2(\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}_2$ | 164—165° | 121—124° |
| $\text{C}_6\text{Hlg}_2(\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}_2, \text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$ | 140—141° | 142° |
| $\text{C}_6\text{H}(\text{Hlg})(\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{O})(\text{N}.\text{C}_6\text{H}_5)$ | 180° | 173° |

Das Tetrachlor-*o*-benzochinon verhält sich gegen Anilin genau so wie das Tetrabrom-*o*-benzochinon, aber die Einwirkung beider Körper

auf Methylalkohol ist eine ganz verschiedene. Tetrabrom-*o*-benzoquinon liefert mit Methylalkohol nur drei Verbindungen, während es uns gelungen ist, von den Producten der Umsetzung zwischen Tetrachlor-*o*-benzoquinon und Methylalkohol nicht weniger als sieben zu isoliren und zur Analyse zu bringen. Der complicirte Reactionsverlauf ist im letzteren Fall auf den Umstand zurückzuführen, dass eines der Chloratome leicht durch Methoxyl ersetzt wird, während bei der Bromverbindung kein derartiger Austausch festzustellen war. Bezüglich der Constitution dieser Methylalkohol-Derivate sollen erst einige zur Zeit noch unaufgeklärte Punkte klargestellt werden, bevor wir eine Beschreibung der betreffenden Verbindungen, sowie einen ausführlichen Bericht über diese ganze Untersuchung an anderer Stelle veröffentlichen.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

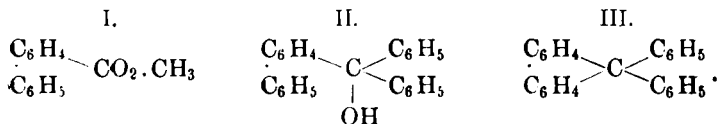
Harvard-University, Cambridge (U. S. A.), 26. October 1905.

714. Fritz Ullmann und R. von Wurstemberger: Untersuchungen in der Fluoreniereihe.

[Aus dem Techn.-chem. Institut der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.]
(Eingegangen am 2. December 1905.)

Vor einiger Zeit¹⁾ haben wir gezeigt, dass sich Fluorenon mit Bromphenylmagnesium in Biphenylenphenylcarbinol verwandeln lässt, das weiter durch Behandeln mit primären oder tertiären, aromatischen Aminen in Derivate des Biphenyldiphenylmethans übergeführt werden kann.

In Gemeinschaft mit Hrn. J. Tcherniack hat der Eine von uns beobachtet, dass die Muttersubstanz dieser Körperklasse, das Biphenylen-diphenyl-methan (Formel III), in guter Ausbeute entsteht, wenn man den Biphenyl *o*-carbonsäureester (Formel I) auf bekannte Weise in Biphenyl-*o*-diphenylcarbinol (Formel II) überführt und daraus durch Behandeln mit Schwefelsäure Wasser abspaltet.



Es sind ferner im experimentellen Theil eine Anzahl von Carbinolen beschrieben, welche durch Behandeln von Fluorenon mit

¹⁾ Diese Berichte 37, 73 [1904].