

bestimmt worden. Ferner sei gegenüber der Ansicht Hewitts, wonach »mit Ausnahme der Verschiedenheit des Helianthinspektrums kein Beweis für die Richtigkeit der von Hantzsch vermuteten (!) Umlagerung existiert«, darauf aufmerksam gemacht, daß ein zwar indirekter, aber sehr wichtiger Stützpunkt für diese Auffassung auf der von mir entdeckten Existenz gelber und violetter Salze aus Aminozobenzolen beruht — wovon Hr. Hewitt aber anscheinend nicht Kenntnis genommen hat.

Schließlich möchte ich nur noch dem Bedauern Ausdruck geben, daß ich zu diesen Berichtigungen, die durch privaten Meinungsaustausch hätten vermieden werden können, durch Hrn. Hewitts Veröffentlichung genötigt worden bin, um so mehr, als Hr. Hewitt in seinen übrigen bemerkenswerten Arbeiten, z. B. über die farbigen Salze aus Nitrokörpern, sich ebenfalls zur Umlagerungstheorie der Indicatoren bekennt.

414. Richard Meyer und Kurt Desamari: Über das Tribrom-resochinon.

(Eingeg. am 22. Juni 1908; mitget. in der Sitzg. von Hrn. J. Meisenheimer.)

Die Untersuchungen der letzten Jahre, durch welche die früher anscheinend erledigte Frage nach der Konstitution der Phthaleinsalze wieder aufgenommen wurde, waren veranlaßt durch die besonderen Verhältnisse des Hydrochinon-phthaleins¹⁾. Wollte man seinen Salzen die damals für die Phenolphthaleinsalze angenommene chinoiden Konstitution zuschreiben, so gelangte man zu einer metachinoiden Formulierung, welche zunächst wenig plausibel erschien. — Inzwischen ist durch die Ergebnisse weiterer Forschungen die chinoiden Natur der Phthaleinsalze wieder wahrscheinlicher geworden²⁾. Andererseits hat Hantzsch im Laufe seiner Untersuchungen über die isomeren Nitrophenoläther die Ansicht ausgesprochen, daß »einfache Metachinone« vielleicht nicht existenzfähig seien, daß dagegen der metachinoide Zustand bei Elektrolyten unter dem Zwang eines positiven Metalles (bezw.

¹⁾ R. Meyer und O. Spengler, diese Berichte **36**, 2950 [1903]; **38**, 1318 [1905].

²⁾ A. G. Green und P. E. King, diese Berichte **39**, 2356 [1906]; R. Meyer und K. Marx, diese Berichte **40**, 1437, 3603 [1907] und die folgende Abhandlung.

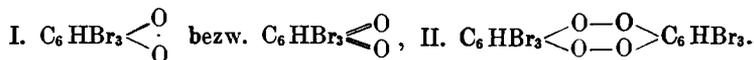
eines negativen Radikals) oder unter Aufnahme elektrolytischer Ladungen stabilisiert werden könne¹⁾).

Bei dieser Sachlage erschien es nicht überflüssig, einige Versuche anzustellen, um bestimmtere Anhaltspunkte zur Beurteilung der Frage nach der Existenzfähigkeit »einfacher«, d. h. auch elektrisch neutraler Metachinone zu gewinnen. Da in der Naphthalinreihe eine größere Neigung zur Bildung von Chinonen besteht, welche nicht der Parareihe angehören, als in der Benzolreihe; so lag es nahe, zu versuchen, ob nicht Naphthoresorcin oder 1.3-Aminonaphthol oder deren Substitutionsprodukte sich in Chinon oder chinoide Verbindungen überführen lassen. Eine dahin zielende Untersuchung ist im hiesigen Laboratorium in Angriff genommen.

Andererseits ist schon seit langer Zeit ein Körper bekannt, welcher möglicherweise ein Metachinon sein könnte: das von C. Liebermann und A. Dittler²⁾ entdeckte »Tribrom-resochinon«. Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Orcin und Resorcin hatte J. Stenhouse die eigentümlichen Verbindungen erhalten, deren Analysen zu den Formeln $C_6HX_5O_2$ und $C_7H_3X_5O_2$ ³⁾ führten, und welche als Pentachlor- bzw. Pentabromorcin und -resorcin bezeichnet wurden⁴⁾. Ihrer Zusammensetzung nach konnten diese Körper keine einfachen Substitutionsprodukte sein, und ihr Entdecker meinte, daß sie mit Kekulé's Ansicht von der Konstitution der Orcine als Dihydroxylderivate des Benzols nicht vereinbar seien. Liebermann und Dittler haben nun zunächst die von Stenhouse festgestellte empirische Formel dieser Körper bestätigt, dann aber weiter den Nachweis geführt, daß von den 5 Halogenatomen 2 leicht abgespalten werden, während die 3 anderen fest gebunden sind. Versetzt man eine kalte, alkoholische Lösung von Pentabromresorcin mit einer solchen von Silbernitrat, so wird die 2 Atomen Brom entsprechende Menge Bromsilber abgeschieden. — Durch Erhitzen auf 157—160° zerfällt Pentabromresorcin glatt im Sinne der Gleichung:



Das so gewonnene »Tribromresochinon« könnte hiernach ein wahres Chinon I sein; Liebermann und Dittler zogen aber auch die polymere Formel II in Betracht:



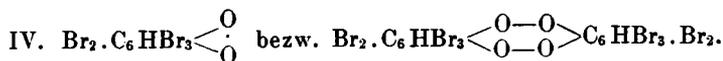
¹⁾ Diese Berichte **40**, 339 [1907].

²⁾ Ann. d. Chem. **169**, 252 [1873].

³⁾ X = Cl bzw. Br.

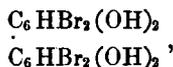
⁴⁾ Ann. d. Chem. **163**, 174 [1872].

Für das Pentabromresorcin diskutierten sie die Formeln III und IV.



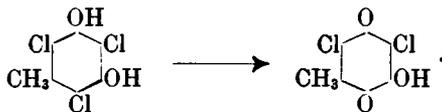
III wäre zu vergleichen mit Schützenbergers »essigsäurem Chlor«; nach IV wären die überschüssigen Bromatome im Sinne der Benzol-Additionsprodukte angelagert, was die Verfasser für das wahrscheinlichere hielten. Die Pentabromverbindung könnte dann als Tribrom-resochinon-dibromid bezeichnet werden.

Die merkwürdigen Halogenverbindungen sind später noch von verschiedenen anderen Seiten bearbeitet worden, ohne daß die Frage nach ihrer Konstitution eine sichere Lösung gefunden hätte¹⁾. Bemerkenswert ist, daß Pentabromorcin und Pentabromresorcin sich leicht zu Tribromorcin und Tribromresorcin reduzieren lassen, daß dies aber bei den beiden Tribromverbindungen nicht gelingt. Dagegen erhielt R. Benedikt durch Reduktion des Tribromresochinons einen Körper $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_4\text{Br}_4$, den er für ein Tetrabrom-biresorcin,



ansah, und den er durch weitere Reduktion auch schließlich in Biphenyl überführen konnte.

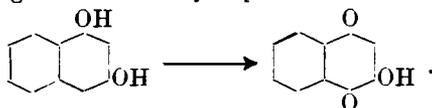
Um die Frage zu entscheiden, ob das Tribromresochinon die ihm von Liebermann und Dittler erteilte Formel besitzt, suchten Stenhouse und Groves es durch Oxydation aus dem Tribromresorcin zu gewinnen. Der Versuch wurde mit dem Trichlororcin angestellt, lieferte aber nicht eine dem Tribromresochinon analoge Verbindung, sondern einen Körper $\text{C}_7\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_4$. Sie faßten ihn als ein Dichloroxytoluchinon auf.



Diese Deutung dürfte richtig sein, sie beweist aber nichts gegen die Formel von Liebermann und Dittler. Bei Versuchen, Naphtho-

¹⁾ H. Claasen, diese Berichte **11**, 1438 [1878]; R. Benedikt, *ibid.* 1559, 2168; **12**, 1005 [1879]; *Monatsh. für Chem.* **1**, 349 [1880]; J. Stenhouse und Ch. E. Groves, diese Berichte **13**, 1305 [1880].

resorcin durch sehr gemäßigte Oxydation in Chinon überzuführen, erhielten wir das gewöhnliche Oxynaphthochinon:



Die Tendenz zur Bildung eines Parachinons ist so groß, daß sie bei unbesetzter Parastellung auch da eintritt, wo man die Entstehung eines Metachinons erwarten könnte. Bei dem Trichlororcin erfolgt sie sogar unter Abspaltung des in der Parastellung befindlichen Halogens.

Um der Lösung der uns beschäftigenden Frage näher zu kommen, haben wir das Tribromresochinon dargestellt, wobei wir die Angaben von Liebermann und Dittler nur bestätigen konnten. Da die bisher vorliegenden Analysen des Körpers hinsichtlich des Wasserstoffgehaltes nicht ganz befriedigten, so haben wir sie wiederholt und dadurch jeden etwa möglichen Zweifel an der Formel $C_6H_2Br_3O_2$ beseitigt.

Dann aber war es vor allem notwendig, das Molekulargewicht der Tri- und der Pentabromverbindung zu bestimmen, was früher nicht möglich war. Die nach der Siedemethode erhaltenen Werte bestätigten für beide Körper die monomolekulare Formel. Damit waren die von Liebermann und Dittler in Betracht gezogenen dimolekularen Formeln beseitigt. Ebenso findet dadurch eine von Benedikt vorgeschlagene dimolekulare Formel für das Tribromresochinon ihre Erledigung. Unsere Molekulargewichtsbestimmungen wurden in Benzol ausgeführt, eine an sich schon unwahrscheinliche elektrolytische Dissoziation ist also wohl ausgeschlossen.

Wir wünschten dann das Verhalten des Tribromresochinons bei der Reduktion, welche von Benedikt studiert wurde, durch eigene Anschauung kennen zu lernen. Mit Zinn und Salzsäure wurde ein Körper erhalten, dessen Zusammensetzung und Eigenschaften keinen Zweifel ließen, daß wir das von Benedikt beschriebene Reduktionsprodukt in Händen hatten. Auch von diesem Körper wurde das Molekulargewicht bestimmt und der Formel $C_{12}H_6O_4Br_4$ entsprechend gefunden. Wir sind mit der näheren Untersuchung dieser Verbindung beschäftigt. Hat sie die von Benedikt angenommene Konstitution eines Tetrabrom-biorescins, so wäre das mit der Annahme, daß das Tribromresochinon ein wirkliches Chinon ist, in guter Übereinstimmung. Bei der Reduktion würde die O_2 -Gruppe zu $(OH)_2$ reduziert, gleichzeitig aber 1 Bromatom eliminiert und an der dadurch frei werdenden Stelle eine Biphenylbindung zustande kommen.

Es war nun weiter zu prüfen, ob das Tribromresochinon die für Chinone bzw. Diketone charakteristischen Reaktionen gibt. In dieser Hinsicht wurde zunächst festgestellt, daß es aus Jodkalium energisch

sondern durch beide Reagenzien reduziert wird, so spricht das wohl nur für den weniger beständigen Charakter der metachinoiden Atomlagerung gegenüber den para- und orthochinoiden Gebilden.

Doch sind wir noch mit weiterer Untersuchung der Verbindung nach verschiedenen Richtungen beschäftigt, um ihre Natur als erstes und bisher einziges Metachinon möglichst sicher zu stellen.

Pentabromresorcin.

Die Darstellung geschah nach der Vorschrift von Stenhouse. Wir haben seinen Angaben und denen von Liebermann und Dittler nichts hinzuzufügen. Nur haben wir, da von dem Körper bisher nur die Brombestimmung vorlag, eine vollständige Analyse ausgeführt.

0.5880 g Sbst.: 0.2894 g CO₂, 0.0214 g H₂O. — 0.2689 g Sbst.: 0.1433 g CO₂, 0.0099 g H₂O. — 0.1854 g Sbst.: 0.3455 g AgBr.

C₆H₂O₂Br₅. Ber. C 14.25, H 0.20, Br 79.21.
Gef. » 14.67, 14.53, » 0.44, 0.40, » 79.30.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in Benzol.

0.3036 g Sbst.: 13.19 g Benzol, $d = 0.125^\circ$. — 0.6978 g Sbst.: 14.67 g Benzol, $d = 0.250^\circ$. — 1.2300 g Sbst.: 15.39 g Benzol, $d = 0.4125^\circ$. — 1.2719 g Sbst.: 13.33 g Benzol, $d = 0.475^\circ$.

C₆H₂O₂Br₅. Ber. M. 505. Gef. M. 481, 496, 506, 524.

Tribromresochinon.

Zur Darstellung des Tribromresochinons wurden bei den ersten Versuchen je 5 g ganz trocknes, fein gepulvertes Pentabromresorcin im Ölbade auf 157—160° erwärmt, während ein langsamer Kohlen säurestrom durch den Apparat ging. Es erwies sich als zweckmäßig, einen möglichst weit- und kurzhalsigen Kolben als Zersetzungsgefäß anzuwenden, damit die Bromdämpfe schnell entweichen können; anderenfalls trat mehr oder weniger weitgehende Verharzung ein. Das Auswaschen des Rückstandes mit Äther wurde sehr erleichtert, wenn man ihm etwas Aceton zugab. So wurde schon nach zwei- bis dreimaligem Waschen ein nahezu reines Produkt erhalten. Nach oftmaliger Wiederholung der Operation und entsprechend erlangter Übung konnte die Menge des Pentabromresorcins ohne Nachteil bedeutend gesteigert werden; schließlich bis 50, ja sogar 70 g. Die Empfindlichkeit der Substanz gegen Lösungsmittel ist außerordentlich groß. Zum Umkrystallisieren wurde schließlich reines, thiophenfreies Benzol benutzt, mit dem der Körper ohne Zersetzung gekocht werden kann. Er schießt daraus in gelbroten Nadelchen an.

Wird Tribromresochinon im Capillarröhrchen langsam erhitzt, so färbt es sich bei 190° dunkel und schmilzt schließlich bei 220° unter Zersetzung.

0.4612 g Sbst.: 0.3593 g CO₂, 0.0161 g H₂O. — 0.4074 g Sbst.: 0.3183 g CO₂, 0.0168 g H₂O. — 0.2262 g Sbst.: 0.3705 g AgBr. — 0.3325 g Sbst.: 0.5468 g AgBr.

C₆HO₂Br₃. Ber. C 20.88, H 0.30, Br 69.56.
Gef. » 21.24, 21.30, » 0.38, 0.45, » 69.70, 69.97.

Molekulargewicht. Wegen der bereits erwähnten Empfindlichkeit des Tribromresochinons gegen Lösungsmittel stieß die Bestimmung des Molekulargewichts auf erhebliche Schwierigkeiten. Beispielsweise wird es durch Aceton völlig verharzt. Reines Benzol, welches in dieser Hinsicht unfähig ist, löst den Körper nur schwer. Trotzdem mußte die Bestimmung in Benzol ausgeführt werden. Sie gelang aber nur, indem die Substanz zuerst auf dem Wasserbade vollständig gelöst und darauf der äußere Mantel des Landsbergerschen Apparats in ein Wasserbad gestellt wurde, welches während des Versuchs auf der Temperatur des siedenden Benzols erhalten wurde.

0.2189 g Sbst.: 27.88 g Benzol, demnach in 100 g Benzol gelöst: 0.785 g, $\Delta = 0.065^\circ$.

0.3140 g Sbst.: 31.84 g Benzol, demnach in 100 g Benzol: 0.986 g, $\Delta = 0.070^\circ$.

0.2979 g Sbst.: 29.80 g Benzol, demnach in 100 g Benzol: 0.9997 g, $\Delta = 0.075^\circ$.

0.3536 g Sbst.: 34.40 g Benzol, demnach in 100 g Benzol: 1.025 g, $\Delta = 0.069^\circ$.

C₆HO₂Br₃. Ber. M. 345. Gef. M. 315, 367, 348, 388.

Reduktion¹⁾. Tribromresochinon wurde in verdünnter Salzsäure suspendiert, Stanniol hinzugegeben und einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die gelben Nadeln des Tribromresochinons verwandeln sich dabei in eine schwach rot gefärbte Substanz. Sie wurde abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und mehrere Male aus Eisessig umkrystallisiert. So wurden lange, schwach rötliche Nadeln erhalten, welche bei 280° schmolzen.

0.2427 g Sbst.: 0.2425 g CO₂, 0.0328 g H₂O. — 0.2527 g Sbst.: 0.2522 g CO₂, 0.0239 g H₂O.

0.2672 g Sbst.: 17.50 g Alkohol, demnach in 100 g Lösungsmittel: 1.52 g Sbst. $\Delta = 0.035^\circ$.

0.3164 g Sbst.: 14.05 g Alkohol, demnach in 100 g Lösungsmittel: 2.25 g Sbst. $\Delta = 0.050^\circ$.

0.6289 g Sbst.: 14.24 g Alkohol, demnach in 100 g Lösungsmittel: 4.42 g Sbst. $\Delta = 0.100^\circ$.

C₁₂H₆O₄Br₄. Ber. C 27.00, H 1.13.
Gef. » 27.25, 27.21, » 1.50, 1.05.
Ber. M. 534. Gef. M. 511, 527, 517.

¹⁾ Vergl. Benedikt, diese Berichte 11, 2170 [1878].

Das Tetrabrom-biresorcin — dessen Zusammensetzung übrigens noch durch ein, von Benedikt untersuchtes Acetat bestätigt wird — löst sich in Alkali unter Dunkelfärbung; Säuren fallen aber aus dieser Lösung den Körper unverändert wieder aus. Gegen Soda-lösung verhält er sich ebenso. In Ammoniak löst er sich farblos.

Einwirkung von Hydroxylamin.

Versetzt man eine kalte Eisessiglösung von Tribromresochinon mit einer solchen von salzsaurem Hydroxylamin, so scheidet sich nach längerem Stehen ein krystallinischer Körper ab, der abgesaugt und mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Man erhielt ihn so in feinen, etwas grau gefärbten Nadeln. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Tetrabrom-biresorcins. Hiermit stimmten auch die Löslichkeitsverhältnisse und der Schmelzpunkt. Die Nadeln boten im Polarisationsmikroskop genau denselben Anblick dar, wie die mittels Zinn und Salzsäure erhaltenen. Die etwas graue Farbe, welche sich durch Umkrystallisieren nicht beseitigen ließ, rührt offenbar — ebenso wie die rötliche des obigen Präparates — von Spuren einer Beimengung her, welche auf die Analyse und den Schmelzpunkt ohne Einfluß sind.

0.1502 g Sbst.: 0.1497 g CO₂, 0.0181 g H₂O. — 0.1616 g Sbst.: 0.1594 g CO₂, 0.0158 g H₂O. — 0.1341 g Sbst.: 0.1877 g AgBr. — 0.2090 g Sbst.: 0.2943 g AgBr.

C₁₂H₆O₄Br₄. Ber. C 27.0, H 1.13, Br 59.9.
Gef. » 27.2, 26.9, » 1.33, 1.09, » 59.6, 59.9.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

1 Mol. Tribromresochinon und 2 Mol. Phenylhydrazin wurden in Benzol gelöst und die Lösungen vermischt. Es fiel ein braunroter Niederschlag, welcher abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Man erhielt so feine, etwas rötliche Nadeln, welche bei 280° schmolzen. Dies und das Verhalten gegen Lösungsmittel wies auf das, mittels Zinn und Salzsäure, sowie mit salzsaurem Hydroxylamin erhaltene Reduktionsprodukt, was durch die Analyse bestätigt wurde.

0.2373 g Sbst.: 0.3323 g AgBr. — 0.2918 g Sbst.: 0.4110 g AgBr.

C₁₂H₆O₄Br₄. Ber. Br 59.9. Gef. Br 59.6, 59.9.

Es wurde nun noch versucht, unter veränderten Bedingungen zu einem Hydrazon zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurden kalte Eisessiglösungen von je 1 Mol. Tribromresochinon und 2 Mol. Phenylhydrazin zusammengegeben. Nach einiger Zeit schieden sich perlmutterglänzende Blättchen ab, die sich jedoch nach der Reinigung durch ihre Reaktionen als bromwasserstoffsäures Phenylhydrazin erwiesen.

0.2590 g Sbst.: 0.2623 g AgBr. — 0.3159 g Sbst.: 0.3162 g AgBr. — 0.1168 g Sbst.: 15.6 ccm N (über Kalilauge 1:2) (25°, 763 mm). — 0.0839 g Sbst.: 11.6 ccm N (23°, 754 mm).

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden nach der Siedemethode ausgeführt. Zuerst wurde Alkohol als Lösungsmittel angewandt, dabei aber zu niedere und untereinander nicht über einstimmende Werte erhalten. Offenbar war hier partielle Ionisation eingetreten. Bessere Ergebnisse wurden mit Aceton erzielt.

0.1495 g Sbst.: 26.75 g Aceton, also in 100 g Aceton 0.55 g Sbst.
 $\Delta = 0.050^\circ$.

0.1764 g Sbst.: 21.32 g Aceton, also in 100 g Aceton 0.83 g Sbst.
 $\Delta = 0.070^\circ$.

0.2998 g Sbst.: 24.70 g Aceton, also in 100 g Aceton 1.22 g Sbst.
 $\Delta = 0.1095^\circ$.

$C_6H_5.NH.NH_2.HBr$. Ber. Br 42.3, N 14.8.
 Gef. » 43.1, 42.6, » 14.9, 15.4.

Mol.-Gew. Ber. 189. Gef. 189, 204, 191.

Zum Vergleich aus Phenylhydrazin und Bromwasserstoffsäure dargestelltes Bromhydrat krystallisierte aus Eisessig in genau denselben glänzenden Blättern, wie unser Präparat. Beide Präparate schmolzen am selben Thermometer zugleich bei 225° unter stürmischer Gasentwicklung und bräunlicher Färbung.

Somit war aus dem Tribromresochinon nur 1 Atom Brom in die Substanz übergegangen, welches offenbar durch die reduzierende Wirkung des Phenylhydrazins als Bromwasserstoff abgespalten wurde. Danach mußte in den Mutterlaugen der Blättchen das Reduktionsprodukt enthalten sein, welche Vermutung der Versuch bestätigte. Die Eisessiglösung, aus welcher das Bromhydrat auskrystallisiert war, wurde mit Wasser versetzt. Es fiel ein rötlicher Niederschlag, der aus Eisessig umkrystallisiert wurde. So resultierten wieder die bekannten Nadeln des Tetrabrom-biresorcins, welche durch ihren Habitus, die Löslichkeitsverhältnisse und den Schmp. 280° leicht identifiziert werden konnten.

Braunschweig, Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule.