

2) 0.8846 g Sbst.: 15.31 g Benzol; in 100 g Benzol 5.778 g Sbst.  $\delta = 0.310^\circ$ ;  $d b = 0$ .  $A = 0.310^\circ$ .  $M = 487$  ( $m = 487$ ).

3) 0.4946 g Sbst.: 16.68 g Benzol; in 100 g Benzol 2.965 g Sbst.  $\delta = 0.165^\circ$ ;  $d b = + 0.20$  mm.  $A = 0.1565^\circ$ .  $M = 495$  ( $m = 469$ ).

#### VI. Tetrabrom-phenolphthalein in Aceton<sup>1)</sup>.

$C_{20}H_{10}O_4Br_4$ . Ber. M 634.

1) 0.3873 g Sbst.: 11.51 g Aceton; in 100 g Aceton 3.365 g Sbst.  $\delta = 0.085^\circ$ ;  $d b = - 0.03$  mm.  $A = 0.0863^\circ$ .  $M = 667$  ( $m = 677$ ).

2) 0.4264 g Sbst.: 14.45 g Aceton; in 100 g Aceton 2.948 g Sbst.  $\delta = 0.090^\circ$ ;  $d b = + 0.20$  mm.  $A = 0.0816^\circ$ .  $M = 618$  ( $m = 561$ ).

3) 0.6305 g Sbst.: 13.49 g Aceton; in 100 g Aceton 4.674 g Sbst.  $\delta = 0.135^\circ$ ;  $d b = + 0.05$  mm.  $A = 0.1329^\circ$ .  $M = 601$  ( $m = 592$ ).

4) 0.3266 g Sbst.: 10.79 g Aceton; in 100 g Aceton 3.027 g Sbst.  $\delta = 0.075^\circ$ ;  $d b = - 0.10$  mm.  $A = 0.0792^\circ$ .  $M = 654$  ( $m = 690$ ).

5) 0.3457 g Sbst.: 13.57 g Aceton; in 100 g Aceton 2.547 g Sbst.  $\delta = 0.065^\circ$ ;  $d b = - 0.10$  mm.  $A = 0.0692^\circ$ .  $M = 630$  ( $m = 671$ ).

Wie man sieht, ist in allen Fällen das Ergebnis durch die Berücksichtigung des Barometerstandes verbessert worden, einzelne Bestimmungen wurden dadurch geradezu erst brauchbar. Besonders auffallend ist dies bei den Bestimmungen des Tetrabrom-phenolphthalein-diäthyläthers und bei der ersten Bestimmung des Tetrabrom-biresorcins. Aus letzterer würde sich ohne die barometrische Korrektur das Doppelte des wahren Molekulargewichtes ergeben.

Braunschweig, Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule.

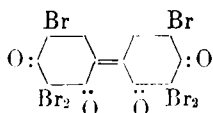
#### 420. Richard Meyer und Kurt Desamari: Über das „Tribromresochinon“.

(Eingegangen am 12. Juli 1909.)

Wie in der vorstehenden Abhandlung gezeigt ist, kommt dem sogenannten Tribromresochinon nicht die von uns früher angenommene einfache Molekularformel  $C_6H_3O_2Br_3$  zu, sondern die doppelte Formel  $C_{12}H_2O_4Br_6$ . Dadurch ist die *m*-chinoide Konstitution des Körpers

<sup>1)</sup>  $K = 17.1$  (Beckmann a. a. O.). Die Substanz ist in Benzol so gut wie unlöslich. — Nach Regnault (Landolt-Börnstein, 3. Aufl., S. 138) beträgt die Spannung des Aceton-Dampfes bei  $60^\circ$ : 860.48 mm; bei  $50^\circ$ : 620.86 mm. Daraus berechnet sich für 1 mm Druckänderung eine Siedepunktsänderung von  $0.0417^\circ$ .

beseitigt, und die ihm von Th. Zincke und F. Schwabe<sup>1)</sup> erteilte Formel



dürfte die richtige sein<sup>2)</sup>.

Seit der Veröffentlichung unserer ersten Abhandlung haben wir die Untersuchung fortgesetzt und dabei einige Ergebnisse erhalten, über welche nachfolgend berichtet werden soll<sup>3)</sup>.

Vielfach haben wir uns bemüht, die Anwesenheit der CO-Gruppen im Tribromresochinon nachzuweisen. Aber eine Anzahl substituierter Hydrazine wirkte stets, ebenso wie das Phenylhydrazin nur reduzierend: es entstand immer dasselbe Tetrabrom-biresorcin,  $C_{12}H_8O_4Br_4$ . Der Grund, daß wir Hydrazone nicht erhalten konnten, liegt wohl in der sterischen Behinderung durch die Nachbarschaft der Bromatome und des zweiten Sechsrings, wie ähnliches schon von F. Kehrman bei der Oximierung an echten Chinonen beobachtet worden ist<sup>4)</sup>. Dementsprechend erhielten wir bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Pentabromresorcin nur Tribromresorcin.

Wie durch die Hydrazine, so wurde das Tribrom-resochinon auch durch Jodwasserstoff und Jodkalium zu Tetrabrombiresorcin reduziert; ja auch bei der Behandlung mit Chloroform entstand derselbe Körper. Desgleichen bei der Einwirkung von Semicarbazid.

Weiter haben wir Versuche angestellt, um das Tetrabrombiresorcin zu entbromen. Wir hofften dadurch, zu einem der bekannten Bire-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 797 [1909].

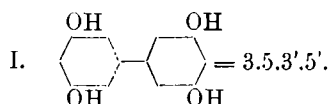
<sup>2)</sup> Auch die Natur der Stenhouseschen Pentahalogenvverbindungen aus Orcin und Resorcin ist von Zincke, und zwar schon vor längerer Zeit festgestellt worden. Leider hatte ich das übersehen. Veranlassung dazu war der Umstand, daß Zincke nur die Chlorverbindungen untersucht hat, nicht aber die Bromverbindungen. Dazu ist das Pentachlorresorcin im »Beilstein« nicht unter diesem Namen, sondern nur als Pentachlordiketo-R-hexen, und zwar im ersten Bande unter den Diketonen aufgeführt. Dadurch ist es mir entgangen, daß Zincke im Verlaufe seiner bekannten Untersuchungen über die Einwirkung der Halogene auf die Phenole auch schon die Stenhouseschen Verbindungen bearbeitet hat. R. Meyer.

<sup>3)</sup> Die meisten dieser Versuche wurden schon vor dem Erscheinen der Abhandlung von Zincke und Schwabe ausgeführt.

<sup>4)</sup> S. besonders diese Berichte **21**, 3315 [1888]; **41**, 4357 [1908]

sorcine zu gelangen, um auf diesem Wege die Stellung der Hydroxylgruppen zu bestimmen. Daraus sollte sich auch die nähere Konstitution des Tribromresochinons ergeben, bei dessen Bildung Atomverschiebungen nicht unmöglich erscheinen. Aber das Tetrabrombiresorcin hält das Brom sehr fest. Schließlich gelang es, 2 Bromatome zu entfernen, wodurch ein Dibrom-biresorcin,  $C_{12}H_8O_4Br_2$  erhalten wurde. Die völlige Entbromung gelang nicht.

Es wurde daher der entgegengesetzte Weg eingeschlagen: Bromierung der bekannten Biresorcine. Von den 6 der Theorie nach möglichen Biresorcinen kennt man bisher 3. Durch Schmelzen von Resorcin mit Ätznatron erhielten L. Barth und J. Schreder<sup>1)</sup>, neben Phloroglucin als Hauptprodukt und kleinen Mengen Brenzkatechin, ein Biresorcin, dem sie die Formel I erteilten:



Dieser Körper ist später von R. Benedikt und P. Julius<sup>2)</sup> untersucht worden. Sie stellten ein Tetraacetat dar, ferner ein Hexabrom-, ein Dekabrom- und ein Hexanitroderivat. Die Dekabromverbindung ist offenbar ein Additionsprodukt; die Bildung des Hexabrom-Körpers kann dagegen, auf Grund der allgemeinen Substitutionsgesetze, als Bestätigung der von Barth und Schreder angenommenen Formel gelten.

Ein zweites Biresorcin ist das von J. Schreder<sup>3)</sup> beim Schmelzen des Sappanholzextraktes mit Ätznatron erhaltene Sappanin. Barth und Schreder vermuten, daß es unsymmetrisch konstituiert ist. Es liefert gleichfalls ein Tetraacetat; ferner ein Pentabromderivat,  $C_{12}H_5Br_5O_4$ <sup>4)</sup>. Letzterer Umstand bestätigt die unsymmetrische Verteilung der Hydroxylgruppen. Dem Sappanin könnte danach — wenn es wirklich ein Biresorcin ist<sup>5)</sup> — die Konstitution 3.5.2'.4' oder 2.6.2'.4' zukommen.

Drittens haben die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld<sup>6)</sup> durch Alkalischemelze der 4.4'-Biphenol-2.2'-disulfo-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **12**, 503 [1879].

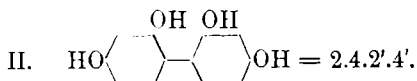
<sup>2)</sup> Monatsh. für Chem. **1**, 355 [1880]; **5**, 177 [1884].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **5**, 572 [1872]. <sup>4)</sup> R. Benedikt, a. a. O.

<sup>5)</sup> Es gibt mit Salpetersäure Trinitroresorcin, und bei der Zinkstaubdestillation Biphenyl.

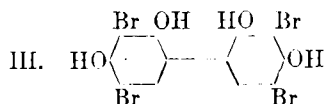
<sup>6)</sup> D. R. P. 90341, 7. Februar 1896.

säure ein Biresorcin erhalten, welchem nach dieser Bildungsweise wahrscheinlich die Formel II zu erteilen ist:



Wir haben zunächst das Biresorcin I (3.5.3'.5') unter verschiedenen Bedingungen bromiert. Die ersten Versuche lieferten uns die schon von Benedikt untersuchten Verbindungen: Dekabrom- und Hexabrombiresorcin. Schließlich erhielten wir unter abgeänderten Bedingungen auch ein Tetrabromderivat,  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_4\text{Br}_4$ . Dieses war aber von dem, durch Reduktion des Tribromresochinons entstehenden verschieden.

Es wurden dann Bromierungsversuche mit dem Biresorcin II (2.4.2'.4') ausgeführt<sup>1)</sup>. Durch Einwirkung von Brom in Eisessig-Lösung erhielten wir so in der Tat ein Tetrabromderivat,  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_4\text{Br}_4$ , welches sich mit dem Reduktionsprodukt des Tribromresochinons identisch erwies. Hierdurch ist die Konstitution dieses Körpers im Sinne der Formel III bewiesen



und damit zugleich die des Tribromresochinons. Die Bildung einer Tetrabromverbindung aus dem Bayerschen Biresorcin bestätigt zugleich die oben als wahrscheinlich bezeichnete Formel dieses Körpers. Diese läßt kein höheres Bromierungsprodukt zu als ein Tetraderivat.

Durch Bromierung in verdünnter Essigsäure wurde schließlich aus dem 2.4.2'.4'-Biresorcin auch noch das Tribromresochinon selbst gewonnen.

#### Tetrabrom-biresorcin aus Tribrom-resochinon.

Über das nach R. Benedikt mittels Zinn und Salzsäure erhaltene Reduktionsprodukt ist schon in der früheren Abhandlung berichtet. Nachzutragen ist noch die Brombestimmung:

0.1254 g Sbst.: 0.1758 g AgBr. — 0.1020 g Sbst.: 0.1435 g AgBr.

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_4\text{Br}_4$ . Ber. Br 59.92 Gef. Br 59.65, 59.87.

#### Tetraacetat, $\text{C}_{12}\text{H}_2\text{O}_4\text{Br}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4$ <sup>2)</sup>.

Tetrabrombiresorcin wurde mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure eine halbe Stunde auf dem

<sup>1)</sup> Dieses Präparat war uns von den Farbenfabriken Fr. Bayer & Co. freundlichst zur Verfügung gestellt worden, wofür wir auch an dieser Stelle verbindlichsten Dank sagen,

<sup>2)</sup> Schon von R. Benedikt (a. a. O.) dargestellt.

Wasserbade erwärmt. Die Substanz ging in Lösung; durch langsames Zuffließenlassen von Wasser wurde das Acetat gefällt und durch Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten. Farblose Nadeln: Schmp. 195°.

0.1218 g Sbst.: 0.1514 g CO<sub>2</sub>, 0.0252 g H<sub>2</sub>O. — 0.2312 g Sbst.: 0.2468 g AgBr.

C<sub>12</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>4</sub>. Ber. C 34.19, H 1.99, Br 45.58.

Gef. » 33.90, » 2.30, » 45.42.

Tetrabenzoat, C<sub>12</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>. Die Darstellung nach Schotten-Baumann gelang nicht: Die Substanz wurde durch die Natronlauge verharzt. Es wurde deshalb das Tetrabrombiresorcin mit dem Doppelten der berechneten Menge Benzoylchlorid und etwas Chlorzink im Ölbad auf 150° erwärmt. Der Kolbeninhalt bestand danach aus einer hellgelben Schmelze, welche gepulvert und mit Natronlauge verrieben wurde. Der mit Wasser gewaschene, nun farblose Rückstand wurde aus Alkohol in kleinen, verfilzten Nadeln erhalten. Schmp. 188°. Das Benzoat ist in Aceton, Benzol, Chloroform und Eisessig leicht löslich, schwer löslich dagegen in kaltem Alkohol und Äther.

0.1328 g Sbst.: 0.2453 g CO<sub>2</sub>, 0.0288 g H<sub>2</sub>O. — 0.0849 g Sbst.: 0.0671 g AgBr.

C<sub>12</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>. Ber. C 50.53, H 2.32, Br 33.68.

Gef. » 50.38, » 2.41, » 33.63.

Tetrabrom-biresorcin und Diazobenzolchlorid. In alkalischer Lösung erfolgt Kupplung zu einem braunen Farbstoff, der aber nicht krystallisiert werden konnte.

#### Tribrom-resochinon und Jodwasserstoff.

In eine, durch Quecksilber entfärbte, konzentrierte wäßrige Jodwasserstoffsäure wurde Tribromresochinon in kleinen Portionen eingetragen. Unter starker Erwärmung schied sich sofort Jod ab. Nach Ablauf der Hauptreaktion wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und mit Wasser versetzt, wodurch eine Fällung entstand. Nach passender Reinigung und schließlicher Krystallisation aus Eisessig erwies die Substanz sich als Tetrabrom-biresorcin.

0.1542 g Sbst.: 0.2171 g AgBr.

C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>. Ber. Br 59.92. Gef. Br 59.91.

Tribrom-resochinon und Jodkalium. In eine mit Schwefelsäure angesäuerte wäßrige Jodkaliumlösung wurde Tribromresochinon gegeben und längere Zeit tüchtig geschüttelt. Es schied sich Jod ab. Das ungelöste wurde abgesaugt, durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff von Jod befreit und aus Eisessig umkrystallisiert: Tetrabrom-biresorcin.

0.1081 g Sbst.: 0.1520 g AgBr.

C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>. Ber. Br 59.92. Gef. Br 59.84.

Tribrom-resochinon und Chloroform. Bei einem Versuche, das Tribromresochinon aus Chloroform umzukristallisieren, ging der Körper zuerst in Lösung, nach kurzem Sieden aber schieden sich plötzlich blaßrote Nadeln ab; während des Kochens entwichen Dämpfe von Bromwasserstoff. Die Nadeln erwiesen sich nach dem Umkristallisieren als Tetrabrom-biresorcins.

0.1869 g Sbst.: 0.2641 g AgBr.

$C_{12}H_6O_4Br_4$ . Ber. Br 59.92. Gef. Br 60.13.

Tribrom-resochinon und *as*-Methylphenylhydrazin. 14 g Tribromresochinon wurden in heißem Eisessig suspendiert und 10 g Methylphenylhydrazin langsam unter Umrühren zugegeben. Es trat heftige Reaktion ein, der Eisessig geriet ins Sieden, die Substanz ging in Lösung, während die Flüssigkeit sich dunkel färbte. Beim Erkalten schieden sich Krystalle aus, welche als Tetrabrom-biresorcins identifiziert wurden.

0.1231 g Sbst.: 0.1730 g AgBr.

$C_{12}H_6O_4Br_4$ . Ber. Br 59.92. Gef. Br 59.80.

Tribrom-resochinon und *as*-Äthylphenylhydrazin: Gleiches Resultat.

Tribrom-resochinon und *as*-Benzoylphenylhydrazin, in Eisessig zusammengebracht, gaben gleichfalls Tetrabrombiresorcins; ebenso wirkten *p*- und *m*-Nitrophenylhydrazin. Die Analysen der 3 Produkte ergaben folgende Zahlen:

0.1857 g Sbst.: 0.2604 g AgBr. — 0.1592 g Sbst.: 0.2240 g AgBr. —  
0.1806 g Sbst.: 0.2544 g AgBr.

$C_{12}H_6O_4Br_4$ . Ber. Br 59.92. Gef. Br 59.67, 59.87, 59.94.

Tribrom-resochinon und Semicarbazid. In eine heiße Eisessiglösung von Tribromresochinon wurde salzsaures Semicarbazid, gelöst in wenig Wasser, eingegossen. Die Lösung wurde dann auf dem Wasserbade eingengt, worauf sich nach dem Erkalten die bekannten Nadeln des Tetrabrom-biresorcins abschieden.

0.1762 g Sbst.: 0.2474 g AgBr.

$C_{12}H_6O_4Br_4$ . Ber. Br 59.92. Gef. Br 59.75.

Tribrom-resochinon und Anilin. Unter heftiger Reaktion der beiden Körper bildete sich eine schwarze Masse, aus der nur bromwasserstoffsäures Anilin isoliert werden konnte.

Versuche zur Entbromung des Tetrabrom-biresorcins.

Die ersten Reduktionsversuche wurden mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor bei verschiedenen Temperaturen gemacht; dann mit Natriumamalgam in wäßriger und alkoholischer, und mit Natrium in heißer alkoholischer Lösung. Es war jedesmal Verharzung eingetreten. Auch durch Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung, mit Zinkstaub und alkoholischem Kali,

und mit Aluminiumamalgam wurde kein Erfolg erzielt; und auch ein Versuch, das Brom durch elektrolytische Reduktion zu entfernen, hatte keinen Erfolg.

Ein besseres Resultat wurde erzielt, als eine alkoholische Lösung des Tetrabrombiresorcins mit Zinkstaub mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht wurde. Die anfangs rote Lösung entfärbte sich, dunkelte aber beim Stehen an der Luft und beim Abdestillieren des Alkohols wieder nach. Aus der eingeeengten alkoholischen Lösung fällte Wasser eine krystallinische Substanz, welche durch Kochen mit Wasser und Tierkohle, darauf durch Umkrystallisieren aus heißem Chloroform, gereinigt wurde. Der Körper, welcher sich als ein Dibrombiresorcins erwies, bildet blaßrote Nadeln, welche in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton und Alkali löslich sind. Schmp. 195°. Aus heißem Wasser krystallisiert das Dibrombiresorcins mit 1 Mol. Wasser.

0.0916 g lufttrockne Sbst.: 0.0870 g AgBr. — 0.0907 g lufttrockne Sbst.: 0.0872 g AgBr.

$C_{12}H_8O_4Br_2 \cdot H_2O$ . Ber. Br 40.61. Gef. Br 40.42, 40.91.

Nach dem Trocknen bei 130—140°:

0.1200 g Sbst.: 0.1671 g  $CO_2$ , 0.0242 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_8O_4Br_2$ . Ber. C 38.30, H 2.13.

Gef. » 37.98, » 2.24.

Tetraacetat des Dibrombiresorcins,  $C_{12}H_4O_4Br_2(C_2H_3O)_4$ . Dibrombiresorcins löst sich leicht in Essigsäureanhydrid. Der Lösung wurden einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt und einige Minuten geschüttelt. Auf Zusatz von Wasser fiel eine farblose Substanz aus, welche nach dem Trocknen mit etwas Äther gewaschen und aus siedendem Äther umkrystallisiert wurde. So erhielt man sie in kleinen Krystallnadeln, welche in Eisessig, Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol leicht löslich; in Äther schwer löslich sind. Bei 143° beginnt der Körper zu sintern, völlig geschmolzen ist er erst bei 154°.

0.1182 g Sbst.: 0.1931 g  $CO_2$ , 0.0342 g  $H_2O$ . — 0.1284 g Sbst.: 0.2086 g  $CO_2$ , 0.0374 g  $H_2O$ . — 0.1079 g Sbst.: 0.0751 g AgBr.

$C_{12}H_4O_4Br_2(C_2H_3O)_4$ . Ber. C 44.12, H 2.96, Br 29.41.

Gef. » 44.56, 44.31, » 3.22, 3.24, » 29.62.

Tetrabenzoat des Dibrombiresorcins,  $C_{12}H_4O_4Br_2(C_7H_5O)_4$ . Dargestellt aus 2 g Dibrombiresorcins, gelöst in Natronlauge von der Dichte 1.115 durch Zugabe der doppelten der berechneten Menge Benzoylchlorid. Das nach halbstündigem Schütteln unter zeitweiliger Kühlung ausgeschiedene Benzoat wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig unter Anwendung von Tierkohle rein erhalten.

Die Eisessiglösung ist sehr zur Übersättigung geneigt. Warzenförmige Krystallaggregate. Schmp. 174°. Die Substanz löst sich in Chloroform, Aceton, Benzol, Eisessig; in Alkohol ist sie schwer löslich. Zum Umkrystallisieren konnte auch Amylalkohol benutzt werden.

0.1678 g Sbst.: 0.3736 g CO<sub>2</sub>, 0.0450 g H<sub>2</sub>O. — 0.1418 g Sbst.: 0.0665 g AgBr.

C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>. Ber. C 60.61, H 3.03, Br 20.20.  
Gef. » 60.72, » 2.98, » 19.95.

### Bromierung des Biresorcins-(3.5,3'.5').

Das Biresorcin wurde von Merck bezogen und zeigte den dafür angegebenen Schmp. 310°.

1. 2 g Biresorcin wurden in Wasser gelöst und die Lösung solange unter starkem Rühren mit Brom versetzt, als sie farblos blieb, was mehrere Stunden erforderte. Es fiel ein schwerer, schwach gelb gefärbter Körper aus, der aus kochendem Schwefelkohlenstoff und dann noch aus Chloroform umkrystallisiert wurde. Er erwies sich als das von R. Benedikt und P. Julius in etwas anderer Weise dargestellte Dekabrom-biresorcin. Die Substanz, welche sich bei 175° dunkel färbt und Brom abspaltet, löst sich, außer in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, auch in Alkohol, Aceton, Essigester, Äther und Benzol.

0.1967 g Sbst.: 0.3672 g AgBr.

C<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>10</sub>. Ber. Br 79.37. Gef. Br 79.44.

Bei der Auflösung in Schwefelkohlenstoff blieb ein Rückstand, der sich durch seinen Zersetzungspunkt (s. u.) und seine Löslichkeitsverhältnisse als Hexabrom-3.5,3'.5'-Biresorcin charakterisierte.

2. Zu 2 g in Eisessig gelöstem Biresorcin ließ man aus einer Bürette unter Umschütteln so lange Brom tropfen, bis eben dauernde Färbung eintrat. Es schied sich allmählich ein farbloser Körper ab, der nach mehrtägigem Stehen aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Aus Äther blieb er beim Verdunsten in mikroskopischen Tetraedern zurück. Er ist löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, schwer löslich in Äther, sehr schwer in Eisessig. Durch Bromierung des Biresorcins in Alkohol bis zur Sättigung wurde derselbe Körper erhalten. Einen scharfen Schmelzpunkt hat er nicht, bei 180° tritt dunkle Färbung ein. Eigenschaften und Zusammensetzung weisen auf das, schon von Benedikt durch Bromieren in ätherischer Lösung erhaltene Hexabrom-biresorcin hin.

0.1330 g Sbst.: 0.2170 g AgBr.

C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>6</sub>. Ber. Br 69.37. Gef. Br 69.43.

Tetraacetat des Hexabrom-biresorcins. Hexabrombiresorcin wurde in Essigsäureanhydrid gelöst, mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Durch Zusatz von Wasser fiel ein farbloser Körper aus, der aus Eisessig in mikroskopischen, sechsseitigen Prismen anschoß. Er schmilzt unscharf zwischen 259—264°.

0.1899 g Sbst.: 0.2503 g AgBr.

C<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>6</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>4</sub>. Ber. Br 55.81. Gef. Br 56.09.

3. 2 g Biresorcin wurden in Schwefelkohlenstoff suspendiert und aus einer Bürette so lange tropfenweise Brom zugegeben, bis die rote



Farbe nach längerem Stehen nicht mehr verschwand. Es wurde die 8 Atomen entsprechende Menge Brom verbraucht. Die Hauptmenge der Substanz war ungelöst geblieben; ein ganz kleiner Teil des Reaktionsproduktes wurde noch durch Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs gewonnen. Der Körper ist löslich in heißem Wasser, Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol, Essigester, Aceton. Aus siedendem Wasser krystallisiert er in derben, farblosen Nadeln. Schmelzpunkt unscharf bei 187—195°. — Die Analyse zeigte, daß ein Tetrabrom-3,5,3',5'-biresorcin vorlag.

0.1989 g Sbst.: 0.1972 g CO<sub>2</sub>, 0.0252 g H<sub>2</sub>O. — 0.1841 g Sbst.: 0.2603 g AgBr.

C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>. Ber. C 26.94, H 1.13, Br 59.92.  
Gef. » 27.04, » 1.41, » 60.17.

Tetraacetat, C<sub>12</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>4</sub>. Tetrabrombiresorcin wurde in Essigsäureanhydrid gelöst und nach Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Auf Zusatz von Wasser fiel das Produkt aus, welches aus Äther in farblosen Nadeln krystallisierte. Schmp. 170°. Löslich in Eisessig, Alkohol, Chloroform, Benzin, schwer löslich in Äther.

0.1607 g Sbst.: 0.2038 g CO<sub>2</sub>, 0.0356 g H<sub>2</sub>O. — 0.1630 g Sbst.: 0.1738 g AgBr.

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>4</sub>. Ber. C 34.19, H 2.00, Br 45.58.  
Gef. » 34.58, » 2.46, » 45.37.

Tetrabenzoat, C<sub>12</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>, gewonnen mittels Benzoylchlorid in alkalischer Lösung aus Aceton umkrystallisiert. Die Abscheidung erfolgte erst nach mehrestündigem Stehen. Es bildet mikroskopische, kurze Prismen. Löslich in Chloroform, Benzol, Aceton, Essigester. — Schmp. 265°.

0.1145 g Sbst.: 0.2133 g CO<sub>2</sub>, 0.0247 g H<sub>2</sub>O. — 0.1894 g Sbst.: 0.1505 g AgBr.

C<sub>12</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>. Ber. C 50.53, H 2.32, Br 33.68.  
Gef. » 50.81, » 2.40, » 33.81.

Tetrabenzoat des 3,5,3',5'-Biresorcins. Das Biresorcin wurde in Natronlauge mit Benzoylchlorid geschüttelt. Das Benzoat schied sich sofort ab; es wurde aus Eisessig in farblosen, glänzenden Nadeln erhalten. Löslich in Eisessig, Chloroform, Aceton, Essigester, Benzol, schwerlöslich in Schwefelkohlenstoff, nahezu unlöslich in Alkohol und Äther. Schmp. 200°.

0.1834 g Sbst.: 0.5100 g CO<sub>2</sub>, 0.0677 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>. Ber. C 75.71, H 4.10.  
Gef. » 75.84, » 4.10.

#### Bromierung des Biresorcins-(2,4,2',4').

Das von den Farbenfabriken Friedr. Bayer & Co. zur Verfügung gestellte Biresorcin zeigte den dafür angegebenen Schmp. 222°; es löste sich in Alkohol, Äther, Eisessig, Essigester, Aceton. Aus siedendem Wasser krystallisierte es in feinen, farblosen Nadelchen.

1. Eine Eisessiglösung des 2.4, 2'.4'-Biresorcins wurde aus einer Bürette, unter Umschütteln und zeitweiligem Kühlen, tropfenweise mit der 8 Atomen entsprechenden Menge Brom versetzt. Nach einiger Zeit schieden sich feine Nadeln aus, welche nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig rein waren. Sie hatten alle Eigenschaften, auch den rötlichen Stich sowie den Schmp. 280° des durch Reduktion des Tribromresochinons entstehenden Tetrabrom-biresorcins. Die rötliche Farbe scheint demnach dem Körper eigentümlich zu sein.

0.2468 g Sbst.: 0.3476 g AgBr.

$C_{12}H_6O_4Br_4$ . Ber. Br 59.92. Gef. Br 59.94.

Auch durch Bromierung des Biresorcins in Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff entstand dasselbe Tetrabromderivat, obwohl nur die 4 Atomen entsprechende Menge Brom zugegeben wurde. Ein Dibrombiresorcins wurde auf diesem Wege nicht erhalten.

2. 2 g Biresorcins-2.4, 2'.4' wurden in viel Wasser gelöst; andererseits wurde das Doppelte des für die Bildung von Tribromresochinon berechneten Broms in eine Mischung aus gleichen Teilen Wasser und Eisessig gegossen. Während die Mischung durch ein Rührwerk in lebhafter Bewegung erhalten wurde, ließ man dann die wäßrige Biresorcinslösung langsam zufließen. Es schied sich eine braune Substanz aus, die nach dem Trocknen mit Äther ausgewaschen und aus Acetylendichlorid umkrystallisiert wurde. Sie zeigte das Aussehen und alle Eigenschaften des Tribrom-resochinons.

0.1608 g Sbst.: 0.2631 g AgBr.

$C_{12}H_2O_4Br_6$ . Ber. Br 69.56. Gef. Br 69.63.

Tetraacetat des Biresorcins-(2.4, 2'.4'),  $C_{12}H_6O_4(C_2H_3O)_4$ . Biresorcins wurde in Essigsäureanhydrid gelöst, einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugegeben und mit Eis gekühlt. Ein Teil der Substanz war verharzt, es konnte aber eine gewisse Menge Acetat erhalten werden. Erwärmt man mit Essigsäureanhydrid, so tritt völlige Verharzung ein. — Bessere Ergebnisse wurden mit Acetylchlorid erhalten. Nach halbstündigem Kochen am Rückflußkühler war alles in Lösung gegangen. Nach freiwilligem Verdunsten des Acetylchlorids blieb ein gelber, krystallinischer Rückstand, der durch Waschen mit Äther farblos wurde.

Die beiden mit Essigsäureanhydrid und mit Acetylchlorid erhaltenen Körper waren identisch. Sie lösten sich in Äther, Alkohol, Eisessig, Aceton, Essigester, Benzol und Chloroform. Aus Äther schossen sie in feinen, farblosen Nadeln an. Schmp. 120°.

0.1459 g Sbst.: 0.3324 g  $CO_2$ , 0.0648 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_6O_4(C_2H_3O)_4$ . Ber. C 62.18, H 4.66.

Gef. » 62.13, » 4.94.

## Tetrabenzoat des Biresorcins-(2.4, 2'.4').

Erhalten mittels Benzoylchlorid in Natronlauge. Das Produkt schied sich zuerst etwas schmierig ab, wurde aber im Eisschrank fest. Nach dem Waschen mit Natronlauge und Wasser wurde es aus Äther als undeutlich krystallinisches Pulver erhalten. Es ist in Äther, Benzin, Eisessig, Alkohol, Essigester, Chloroform löslich. Schmp. 163°.

0.1589 g Sbst.: 0.4400 g CO<sub>2</sub>, 0.0616 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>. Ber. C 75.71, H 4.10.

Gef. » 75.52, » 4.30.

## Oxydationsversuche mit Tribromresorcin.

Sie wurden angestellt, um, wenn möglich, aus dem Tribromresorcin ein *m*-Chinon zu erhalten, führten aber nicht zu diesem Ziele.

1. 2.5 g Tribromresorcin in 150 ccm reinem, trockenem Äther gelöst, mit 10 g Silberoxyd und 8 g geglühtem Natriumsulfat mehrere Stunden geschüttelt, wurde unverändert zurückgewonnen.

2. Desgleichen beim Kochen der benzolischen Lösung mit Bleisuperoxyd.

3. Ebenso durch Einwirkung von Salpetersäure,  $d = 1.4$  auf die Eisessiglösung in der Kälte.

4. Gab man dagegen unter Erwärmen zu einer konzentrierten Eisessiglösung von Tribromresorcin tropfenweise Salpetersäure,  $d = 1.4$ , so trat heftige Reaktion ein, und es resultierte das von P. G. W. Typke<sup>1)</sup> durch Bromieren von Dinitroresorcin gewonnene Monobrom-dinitro-resorcin, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Br(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Aus Alkohol wurde es in schönen, gelben Nadeln erhalten. Schmp. 193°.

0.1122 g Sbst.: 0.0760 g AgBr.

C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Br(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Ber. Br 28.67. Gef. Br 28.82.

Es waren also 2 Bromatome des Tribromresorcins durch Nitrogruppen verdrängt worden.

Braunschweig, Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **16**, 555 [1883].