

152. C. Liebermann und E. Herrmuth: Über Derivate des 3.4.5.3'.4'.5'-Hexaoxy-diphenyls.

(Eingegangen am 15. April 1912.)

Wie das Hydrocörulignon (das 3.5.3'.5'-Tetramethoxy-4.4'-oxydiphenyl) durch Oxydationsmittel mit größter Leichtigkeit und quantitativ in sein zugehöriges 4.4'-Chinon, das Cörulignon, übergeht, so bildet das Entmethylierungsprodukt des ersteren, das 3.4.5.3'.4'.5'-Hexaoxy-diphenyl mit denselben Oxydationsmitteln ebenso leicht das blauviolette, schwerlösliche Tetraoxy-diphenchinon¹⁾. Wie es nun früher Liebermann und seinen Mitarbeitern schon sehr auffällig erschien, daß die halogenierten Hydrocörulignone Monochlor-²⁾, Dichlor-³⁾ und Tetrabrom-hydrocörulignon unter den Oxydationsbedingungen des Hydrocörulignons nicht in die zugehörigen halogenierten Cörulignone übergehen, sondern unverändert bleiben, so waren wir jetzt überrascht, bei einer Neubearbeitung des 3.4.5.3'.4'.5'-Hexaoxydiphenyls, zu welcher seine neuerdings sehr erleichterte Darstellung⁴⁾ Anlaß gab, zu finden, daß auch das 2.6.2'.6'-Tetrabromhexaoxydiphenyl sich nicht zum zugehörigen 4.4'-Chinon oxydieren läßt. Wir glaubten deshalb, das eigentümliche Verhalten dieser halogenierten Verbindungen etwas näher erforschen zu sollen.

Seit den älteren, oben erwähnten Arbeiten hat sich eine größere Anzahl von Forschern mit den Zweikernchinonen, zu denen das Cörulignon gehört, befaßt⁵⁾. Namentlich haben auch Auwers und Markovits⁶⁾ die Fälle näher ins Auge gefaßt, in denen ein *p,p'*-Diphenolderivat die Fähigkeit zur Cörulignonbildung verliert, und sprechen die Ansicht aus, daß diese Unfähigkeit immer dann eintritt, wenn irgend ein Substituens sich in *meta*-Stellung zu den *p,p'*-Hydroxylen befindet. Diese Ansicht enthält allerdings bisher keine Erklärung, sondern lediglich eine Zusammenfassung einer nicht allzu

¹⁾ C. Liebermann, B. 9, 1887 [1876].

²⁾ Liebermann und Gybalski, B. 31, 618 [1898]. Unter anderen energischeren Einflüssen läßt sich Monochlor-hydrocörulignon zwar in eine chinonartige, aber nicht in eine cörulignonartige Verbindung überführen.

³⁾ Hayduck, B. 9, 929 [1876].

⁴⁾ C. und H. Liebermann, B. 42, 1928 [1909], Anmerkung. Wie seitdem Hr. Dipl.-Ing. Schiller gefunden hat, läßt sich die Entmethylierung auch mit der weit billigeren Bromwasserstoffsäure, spez. Gew. 1.38, durchführen.

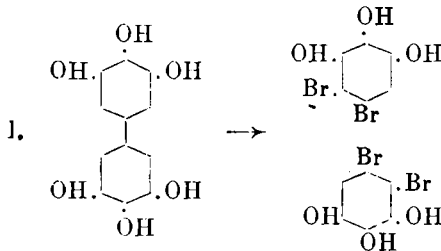
⁵⁾ Eine ausführliche Zusammenstellung der einschlägigen Literatur findet sich bei Schlenk (A. 363, 313, 314 [1908]).

⁶⁾ B. 33, 226 [1905].

großen Zahl von Tatsachen. Das Gleiche gilt für die Annahme Schlenks¹⁾, der das Ausbleiben gewisser färberischer Eigenschaften bei den Chinonimiden substituierter Benzidine ebenfalls auf die Meta-substitution zur Chinonimidgruppe zurückführen will. Diese Kritik, welche die genannten Autoren zum Teil schon selbst geübt haben, soll keineswegs den Wert der erwähnten Arbeiten herabsetzen.

Bei der Aufnahme unserer Arbeit über bromiertes Hexaoxy-diphenyl drängten sich uns aber vom rein empirisch-experimentellen Standpunkt aus einige Fragen auf, deren Beantwortung uns zunächst nötig erschien.

1. Ist das Molekül der halogenierten Hydrocörulignone und Hexaoxy-diphenyle wirklich das bisher angenommene der zugehörigen nicht halogenierten Verbindungen, oder ist es etwa nur halb so groß? Dies könnte nämlich dann eintreten, wenn bei der Halogenierung des Hydrocörulignons oder Hexaoxy-diphenyls eines der Halogenmoleküle die Bindung der beiden Phenyle sprengte und ein Halogenatom sich an die Stelle der aufgehobenen Bindung in folgender Art setzte:



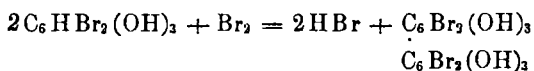
Die so entstehende Verbindung hätte dann allerdings eine um 1 Mol. Wasserstoff ärmere Formel als die bisher angenommene. Dies ändert aber bei dem hohen Molekül die prozentische Zusammensetzung fast gar nicht. Solchen Verbindungen ginge selbstverständlich die Fähigkeit ab, sich zu einem Cörulignon oxydieren zu lassen. Der Annahme dieses Reaktionsverlaufes stehn allerdings die Existenz des Monochlor-hydrocörulignons und einige Molgewichts-Bestimmungen²⁾ entgegen, welche letztere aber wegen der bekannten Assoziationsmöglichkeiten für sich allein keine unbedingte Beweiskraft haben. Jedenfalls müßten diese Molgewichts-Bestimmungen zum Zweck ihrer Beweisfähigkeit erweitert und in verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt werden. Es bieten sich aber auch chemische Prüfungen dar. So müßte das aus dem Hexaoxy-diphenyl stammende Tetrabromprodukt mit einem der bereits bekannten Dibrom-pyrogallole von

¹⁾ A. 363, 313 [1908]; 368, 274 ff. [1909]. ²⁾ B. 31, 618 [1898].

Einhorn¹⁾ oder von W. H. Perkin jun. und Simonsen²⁾ identisch sein.

Die letztgenannten Autoren haben übrigens die nicht lange vorher erschienenen Arbeiten von Einhorn übersehen und sprechen sich daher nicht über die Identität oder Isomerie ihres und des Einhorn'schen Dibrompyrogallols aus. Auch die Stellung der Bromatome haben sie nicht näher ermittelt. Durch Wiederholung beider Arbeiten haben wir jetzt festgestellt, daß Einhorn's und Perkins Dibrom-pyrogallole identisch sind (s. im experimentellen Teil). Einhorn schreibt seinem Dibrompyrogallol die Stellung der Bromatome 4.6 mit einem Fragezeichen zu. Obwohl diese Stellung vielleicht die wahrscheinlichere ist, ist jedoch die Stellung 4.5 nicht ausgeschlossen, welche für ein in obiger Weise aus Hexaoxy-diphenyl entstehendes Dibrompyrogallol in Betracht käme. Die versuchte Beweisführung wird dadurch etwas, wenn auch nicht wesentlich schwächer, da die zwischen Dibrom-pyrogallol und Tetrabrom-hexaoxy-diphenyl konstatierten Unterschiede anderer Art sind, als es zwischen bloßen 4.5- und 4.6-Dibrom-pyrogallolen der Fall wäre.

Bei einer etwaigen Identität der Bromierungsprodukte von Pyrogallol und Hexaoxydiphenyl ließe sich noch ein dem ersten Einwurf gewissermaßen entgegengesetzter aufstellen, nämlich, daß die bisher als Dibrompyrogallol geltende Verbindung auch Tetrabrom-hexaoxydiphenyl sein könnte. Hierzu brauchte das Brom bei der Einwirkung auf Pyrogallol nur einen Kernwasserstoff ohne Ersatz und nach der Gleichung

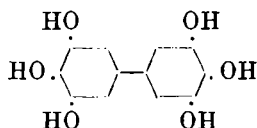


herauszunehmen und so die beiden Reste zusammenzuketten. Diese Reaktion hätte nicht einmal etwas besonders Überraschendes, da dies ja eigentlich dieselbe Reaktion ist, nach der A. W. Hofmann³⁾ aus Pyrogalloldimethyl- (bzw. -diäthyl-)äther durch Oxydation die entsprechenden Cedrirete synthetisch gewann.

Die vorstehend angedeuteten Fragen konnten wir im experimentellen Teil dahin entscheiden, daß trotz mancher bedeutenden Ähnlichkeit des Dibrom-pyrogallols und des Tetrabrom-hexaoxydiphenyls doch beide Verbindungen scharf von einander verschieden sind und offenbar die Molekulargröße ihrer Ausgangssubstanzen beibehalten haben. Die Nichtoxydierbarkeit der substituierten Hydrocöroligone und des Hexaoxydiphenyls muß daher auf die Anwesenheit des Substituens zurückgeführt werden.

¹⁾ B. 37, 113 [1904]. ²⁾ Soc. 87, 863 [1905]. ³⁾ B. 11, 329 [1878].

Bei der feststehenden Konstitution des Hexaoxy-diphenyls¹⁾:



und folgeweise auch des Hydrocörulignons kommen für deren Substitution nur *meta*-Stellungen zu den *p*-Hydroxylen in Betracht. Die substituierten Verbindungen dürfen daher nach der Auwersschen Regel keine Cörulignone geben und tun es auch, soweit sie bekannt sind, nicht²⁾. Es dürfte deshalb erwünscht sein, sich darüber klar zu werden, ob wir uns mit der erwähnten empirischen Regel begnügen müssen oder ihr einen chemischen Sinn unterlegen können. Letzterer kann wohl im Folgenden gefunden werden: Die in *meta*-Stellung (zu den *p*-Hydroxylen) stehenden Substituenten nehmen damit zugleich auch die *ortho*-Stellung zu der Bindestelle der beiden Phenyle ein. Diese Bindestelle werden sie also in ihrer Bewegungsfreiheit und Reaktionsfähigkeit beeinflussen bzw. »sterisch stören«. Gerade diese Bindestelle kommt aber für die Cörulignonbildung in Betracht, denn ihre Bindung zum Nachbarkern muß sich sehr stark lockern, wenn sie aus der einfachen in die doppelte Bindung der Cörulignone übergehen soll. Wenn derselbe Effekt der Behinderung durch *ortho*-Substituenten bei den gewöhnlichen Einkernchinonen nicht in gleicher Weise hervortritt, so kann der Unterschied sehr wohl darauf beruhen, daß es sich bei den Einkernchinonen um Kohlenstoff-Sauerstoff-, bei den Zweikernchinonen dagegen gleichzeitig um Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen handelt, welche an den 1.1'-Bindestellen von der einwertigen in die zweiwertige Bindung übergehen müssen.

Experimentelles.

Hexaoxy-diphenyl (Formel I). 30 g feinst geriebenes Hydrocörulignon werden in einem Kolben mit Rückflußkühler mit 300 ccm Bromwasserstoff (spez. Gew. 1.49) im Eisenfeilbad zum Sieden gebracht. Wenn nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. alles gelöst ist, kocht man noch ca. 20 Min., wobei die Flüssigkeit unter heftigem Stoßen einen starken, weißen, krystallinischen Niederschlag ausscheidet. Nach dem Abkühlen, wobei die Flüssigkeit fast erstarrt, saugt man schnell, zuletzt scharf, auf Porzellanton ab, und krystallisiert aus $\frac{1}{2}$ l siedenden Wassers schnell um. Erhalten nach einmaligem Umkrystallisieren 19 g weiße Kry-

¹⁾ Graebe und Suter, A. 340, 222 [1905].

²⁾ Die substituierten Leukoverbindungen des Tetrabrom- und Tetrajod-diphenochinons sollten sich bei der Substitution ebenso verhalten, worüber in meinem Laboratorium Versuche im Gange sind.

stalle, 78% vom Theoretischen. Trocken hält sich die Substanz gut. In heißem Wasser oder Alkohol ist sie leicht, schwerer in Eisessig, sehr schwer in Äther und kaum in Benzol löslich. Der Schmelzpunkt, der etwas über 300° liegt, läßt sich wegen zu starker Dunkelfärbung der Substanz nicht genau bestimmen. Alkalien und deren Carbonate lösen mit prächtiger Veilchenfarbe.

Die negativ verlaufende Zeiselsche Reaktion ergab die Abwesenheit von Methoxyl, die Entmethylierung ist demnach vollständig. Die Anzahl der Hydroxyle wurde nach der vortrefflichen Methode von Zerewitinoff¹⁾ zu 6 festgestellt.

0.1693 g Sbst.: 0.3572 g CO₂, 0.0677 g H₂O. — 0.0878 g Sbst.: 58.0 ccm CH₄ bei 19° und (744—16) = 728 mm. — 0.0803 g Sbst.: 47.6 ccm CH₄ bei 19° und (753—16) = 737 mm.

C₁₂H₁₀O₆. Ber. C 57.60, H 4.03, OH 40.8, = 6 OH.

Gef. » 57.54, » 4.44, » 45.2, 41.1 = 6.6, 6.0 OH.

Hexaacetoxy-diphenyl, C₁₂H₄(O.C₂H₃O)₆.

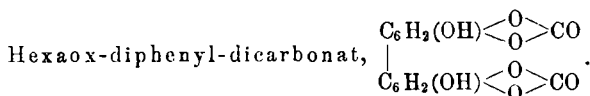
6 g Hexaoxydiphenyl, 6 g frisch entwässertes Natriumacetat und 45 ccm Essigsäureanhydrid werden etwa 15—20 Minuten am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Unter Eiskühlung wird dann vorsichtig mit nur soviel Alkohol in kleinen Mengen versetzt, daß alles Essigsäureanhydrid zerstört wird. Man fällt dann mit Eiswasser und kristallisiert den Niederschlag aus Eisessig um.

Ausbeute 10.5 g = 87%. Farblose Nadeln, die bei 236° schmolzen. Früher²⁾ ist der Schmp. 145° angegeben worden. Falls dabei kein Druckfehler vorliegt, dürfte es sich um eine nicht vollständig acetylierte Substanz gehandelt haben, da hier die Analyse nicht maßgebend ist, weil alle Acetylierungsstufen denselben Prozentgehalt haben. Deshalb wurde diesmal die Substanz einem Versuch nach Zerewitinoff unterworfen. Derselbe verlief vollständig negativ. Die Acetylierung war also diesmal vollständig.

0.1709 g Sbst.: 0.3600 g CO₂, 0.0717 g H₂O.

C₂₄H₂₂O₁₂. Ber. C 57.35, H 4.41.

Gef. » 57.45, » 4.66.



Die Verbindung läßt sich sehr leicht nach der von Einhorn³⁾ für die Darstellung des Pyrogallolcarbonats angegebenen Methode gewinnen. Man

¹⁾ B. 40, 2023 [1907]; 41, 2233 [1908]; 43, 3590 [1910].

²⁾ A. 169, 243 [1873].

³⁾ B. 37, 107 [1904].

reinigt sie durch Lösen in Aceton und Zusatz von Petroläther, wobei sich die Verbindung in feinen Nadelchen ausscheidet, die bei 312° unter Schwärzung und Zersetzung schmelzen.

0.1873 g Sbst.: 0.3799 g CO₂, 0.0380 g H₂O. — 0.1945 g Sbst.: 0.3968 g CO₂, 0.0400 g H₂O. — Mol.-Bestimmung nach Riiber 0.4027 g Sbst., 11.968 g Aceton: 0.180° Siedepunktsdifferenz.

C₁₄H₆O₈. Ber. C 55.62, H 2.00, Mol. 302.
Gef. » 55.32, 55.64, » 2.27, 2.30, » 320.

Tetraoxy-diphenochinon, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2\text{O}(3.5.4) \\ \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2\text{O}(3'.5'.4') \end{matrix}$

Fällt durch Zusatz alkoholischer Jodlösung (1 Mol.) zur wäßrig-alkoholischen Lösung des Hexaoxy-diphenyls als tiefblauer, dem Cörulignon nicht unähnlicher Niederschlag aus. Da diese Verbindung bisher nur ganz kurz in einer Anmerkung beschrieben wurde¹⁾, seien hier noch einige ihrer Eigenschaften, namentlich die Unterscheidungsmerkmale vom Cörulignon, angegeben. In siedendem Alkohol ist die Verbindung mit braungelber Farbe, vielleicht nicht unzersetzt, löslich; die Lösung färbt Eisen-(bezw. Tonerde-)gebeizte Baumwolle schwarz (bezw. gelbbraun). Konzentrierte Schwefelsäure löst braun, nicht blau wie Cörulignon. In alkalischem Wasser löst sie sich schön veilchenfarben wie Hexaoxydiphenyl, das dabei wohl in diese Oxydationsstufe übergeht. Cörulignon bleibt ungelöst oder gibt schwach gelbe Lösung.

Tetrabrom-hexaacetoxy-diphenyl, $\begin{matrix} \text{C}_6(\text{O.C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{Br}_2 \\ \text{C}_6(\text{O.C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{Br}_2 \end{matrix}$

4 g Hexaacetoxy-diphenyl werden mit der Lösung von 3.5 ccm Brom in 5 ccm Eisessig am Rückflußkühler gelinde angewärmt. Es tritt bald eine heftige Reaktion ein, wobei alles in Lösung geht.

Nach dem Abkühlen gießt man in Eiswasser, sammelt und trocknet den Niederschlag, um ihn, da die Verbindung während des Bromierens sich teilweise entacetyliert hat, von neuem in gewohnter Weise mit Natriumacetat (5 g) und Essigsäureanhydrid (30 ccm) nachzuacetylieren. Aus Eisessig umkrystallisiert, bildet die Verbindung bei 231° schmelzende Täfelchen, die in Wasser, Ligroin und Äther unlöslich, in warmem Alkohol und in Benzol leicht löslich sind.

Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt und reduziert Silberlösung nicht.

0.2063 g Sbst.: 0.2648 g CO₂, 0.0448 g H₂O. — 0.4134 g Sbst.: 0.3779 g AgBr²⁾. — 0.2782 g Sbst., 9.08 g Phenol: t—t' = 0 29°.

¹⁾ B. 9, 1887 [1876].

²⁾ Nach der ausgezeichneten Methode von Baubigny und Chavanne (C. r. 136, 1198 [1903]; 138, 85 [1904]) bestimmt.

$C_{21}H_{18}O_{12}Br_4$. Ber. C 35.21, H 2.22, Br 39.10, Mol. 818.
Gef. » 35.01, » 2.43, » 38.90, » 761.

Durch Alkali in der Kälte findet langsame Entacetylierung statt, leicht wird diese durch Kochen mit Bromwasserstoff erreicht.

Tetrabrom-hexaoxy-diphenyl, $C_{12}Br_4(OH)_6$.

Zur Darstellung dieser Verbindung geht man vom Hexaacetoxydiphenyl aus, indem man aber Bromierung und Verseifung zu einer Operation zusammenzieht. Nachdem beim Erhitzen von Hexaacetoxydiphenyl, Brom und Eisessig wie oben Lösung eingetreten ist, fügt man 4 ccm Bromwasserstoff (spez. Gew. 1.49) hinzu und erhitzt noch etwa $\frac{1}{4}$ Stunde zum Sieden.

Die Lösung läßt man im evakuierten Natronkalkexsiccator verdunsten und krystallisiert den Rückstand aus wenig Wasser um. Ausbeute 3.9 g = 85 %. Die weißen Blättchen sind in Alkohol und Äther leicht, weniger in Wasser oder Eisessig, schwer in Benzol löslich. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen dunkelt die Substanz schon stark bei 260°, bei 270—276° erfolgt dann Schmelzen unter Schwarzfärbung und heftiger Zersetzung.

0.1892 g Subst.: 0.1778 g CO_2 , 0.0225 g H_2O . — 0.1813 g Subst.: 0.2395 g AgBr. — 0.4768 g Subst., 15.20 g Eisessig: $t-t' = 0.23^\circ$. — 0.4734 g Subst., 19.45 g Phenol: $t-t' = 0.325^\circ$.

Aus der fertigen Acetylverbindung durch nachträgliches Entacetylieren erhaltene Substanz: 0.5700 g Subst., 10.572 g Phenol: $t-t' = 0.75^\circ$.

$C_{12}H_6Br_4O_6$. Ber. C 25.45, H 1.07, Br 56.52, Mol. 566.

Gef. » 25.63, » 1.33, » 56.22, » 532, 539, 544.

Tetrabrom-hexaoxy-diphenyl läßt sich auch gut aus Tetrabromhydrocörolignon durch Entmethylieren darstellen.

2 g Tetrabromhydrocörolignon¹⁾ werden in 6 ccm Eisessig heiß gelöst, abgekühlt und unter Rühren 75 ccm rauchende Bromwasserstoffsäure zugesetzt, wobei die Masse zum feinen Brei wird. Beim Kochen am aufsteigenden Kühler geht nach 1 Stunde das meiste in Lösung. Es wurde noch 6 Stunden gekocht, dann im Vakuum auf $\frac{1}{5}$ des Volumens eingeeengt, wonach sich das Tetrabrom-hexaoxy-diphenyl größtenteils krystallisiert ausscheidet.

Den Rest gewinnt man durch Ausäthern der Mutterlauge als Öl, welches durch Impfen mit einigen Krystallen sofort erstarrt. Auch

¹⁾ Hydrocörolignon, Di- und Tetrabromhydrocörolignon lassen sich, wo sie zusammen vorkommen, trennen und dadurch annähernd bestimmen, daß aus der Lösung in 40-proz. Essigsäure Eisenchlorid die erstere Verbindung als Cörolignon fällt; die beiden Bromverbindungen trennt man über die Kaliumsalze, von denen das des Dibromhydrocörolignons schwer löslich ist. Den Schmelzpunkt des Dibromdiacetylhydrocörolignons fanden wir abweichend von Hayducks Angabe (158°) bei 178°.

durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure geht, aber weniger glatt, Tetrabrom-hydrocörulignon in Tetrabrom-hexaoxy-diphenyl über. Neuerdings hat Hr. Dipl.-Ing. W. Schiller im diesseitigen Laboratorium gefunden, daß man die Tetrabromverbindung auch leicht durch direktes Bromieren von Hexaoxy-diphenyl (2 g) in Chloroform (10 ccm) durch allmähliches Versetzen mit 5 ccm Brom in 12 ccm Chloroform darstellen kann. Das überschüssige Brom und Chloroform destilliert man nach 24-stündigem Stehen im Vakuum ab und krystallisiert den Rückstand aus Wasser um. Ausbeute gut.

0.1693 g Sbst.: 0.2255 g AgBr.

$C_{12}H_6O_6Br_4$. Ber. Br 56.62. Gef. Br 56.68.

Mit alkoholischer Jodlösung gibt die wäßrige oder alkoholische Lösung des Tetrabrom-hexaoxy-diphenyls niemals einen blauen chinonartigen Niederschlag, wie dies die nicht bromierte Substanz tut, die Lösung bleibt vielmehr klar und unverändert. Eisenchloridlösung färbt zwar die Lösung des Tetrabrom-hexaoxy-diphenyls schön blau; diese Färbung ist aber offenbar die gewisser Phenolhydroxyl-Stellungen und hat mit der Cörulignonreaktion nichts zu tun; wie die Phenol-Eisenchloridreaktion ist sie sehr vergänglich und wird durch einen Überschuß von Eisenlösung oder etwas Säure schnell zerstört. Das gilt auch für die kleine Spur eines allmählich eintretenden, sehr fein verteilten, durch die Filter gehenden, bläulichen Niederschlags, der bei derartigen Reaktionen stets auftritt.

Gegen verdünntes Alkali verhält sich die wäßrige Lösung des Tetrabrom-hexaoxy-diphenyls sehr charakteristisch und vom Hexaoxy-diphenyl durchaus abweichend. Während letzteres sich sofort tief veilchenfarbig löst, ist die Lösung der bromierten Verbindung im ersten Augenblick farblos. Sofort wird aber die Lösung an den Wandungen des Reagensglases, wo sie mit der Luft in Berührung ist, schön rot, und bei einigem Schütteln mit Luft färbt sich die Lösung allmählich schön tiefrot auf. Die Färbung hält sich mehrere Stunden fast unverändert. Es ist dies die durch die beiden vorhandenen Benzolkerne verlangsamte und nach rot modifizierte Braunfärbung alkalischer Pyrogallol-Luftlösungen¹⁾.

Eine ganz ähnliche Farbreaktion gibt nun auch nach Einhorn, Cobliner und Pfeiffer²⁾ das Dibrompyrogallol mit Luft in alkalischer Lösung, und gerade dies war die Veranlassung der vorliegen-

¹⁾ Sehr bemerkenswert diesem Verhalten gegenüber ist das des Dibrom- und Tetrabromhydrocörulignons gegen alkalische Mittel. Selbst kurzes Schmelzen mit Kali und vielstündiges Erhitzen mit Kalkmilch auf 250° verändert diese Substanzen nicht.

²⁾ B. 37, 113 [1904].

den Arbeit. Dies nötigte uns, auch Dibrompyrogallol zum direkten Vergleich darzustellen und seine Eigenschaften genauer festzustellen. Von der so rein gewonnenen Verbindung haben wir dann noch eine Brom- und eine Molekulargewichts-Bestimmung ausgeführt:

0.1654 g Sbst.: 0.2199 g AgBr. — 0.3537 g Sbst., 8.3989 g Phenol:
 $t-t' = 1.06^\circ$.

$C_6H_4Br_2O_3$. Ber. Br 56.33, Mol. 284.
 Gef. » 56.52, » 284.

Besser und weit bequemer ist die neuere Darstellungsweise des Dibrom-pyrogallols von Perkin und Simonsen (l. c.) aus Pyrogallol und Phosphorpentabromid. Auch hier erhielten wir die Verbindung leicht rein.

0.1583 g Sbst.: 0.2085 g AgBr.

$C_6H_4Br_2O_3$. Ber. Br 56.33. Gef. Br 56.05.

Die Verbindung schmolz, schnell aus Wasser umkrystallisiert, bei 153° unter Schwärzung und Zersetzung. Perkin gibt 150° , Einhorn für sein Dibrompyrogallol 158° an. Dies war auch bei uns ungefähr der bei bereits eingetretener Zersetzung beobachtete Endschmelzpunkt des Dibrompyrogallols nach Einhorn; es ist aber nicht ganz leicht in diesem Reinheitsstadium zu erhalten, am besten noch durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol.

Eine Verschiedenheit des Perkinschen und Einhornschen Dibrompyrogallols glaubten wir daraus nicht folgern zu sollen, da die übrigen Eigenschaften, so die Löslichkeitsverhältnisse in siedendem Wasser, Benzol und Chloroform und der Habitus beim Auskrystallisieren aus diesen Mitteln, beim direkten Vergleich keine nennenswerten Unterschiede zeigten.

Die Acetylverbindung des Perkinschen Dibrom-pyrogallols schmolz dessen Angaben entsprechend bei 143° . Denselben Schmelzpunkt haben wir, wenn auch nicht besonders scharf ($140-142^\circ$), bei der Acetylverbindung erhalten, welche wir aus dem Dibrompyrogallol von Einhorn darstellten.

Nach Einhorn wird Dibrompyrogallol »durch Alkalien rosa gefärbt«. Tatsächlich ist der Verlauf hier ganz ähnlich wie für Tetrabrom-hexaoxy-diphenyl: die wäßrige Lösung bleibt bei Zusatz einer Spur Alkali im ersten Augenblick farblos und wird dann an der Stelle des Luftzutritts rosa. Aber diese Rosafärbung hält nicht wie beim Tetrabrom-hexaoxy-diphenyl auch nur kurze Zeit oder etwas stärkerem Alkali stand. Im Gegensatz zur Tetrabromverbindung schlägt sie vielmehr in kürzester Zeit in Braun um und wird nun langsamer, aber ähnlich braun wie eine alkalische Pyrogallollösung.

Eigenschaften und Unterscheidungsmerkmale.

	Tetrabrom- hexaoxy-diphenyl	Dibrom-pyrogallol
Schmelzpunkt . . .	von 260° ab dunkel, bei 270—276° schwarz unter heftiger Zersetzung	von 152° ab Schwärzung, Zersetzungs- u. Schmelzpunkt gegen 158°
kalt verdünnt. Alkali	erst farblos, bei Luftzutritt schön rot, ziemlich beständig	erst farblos, bei Luftzutritt erst rosa, dann braun, unbeständig
kochendes starkes Kali	rote Lösung über mißfarben schön, ziemlich beständig violett	braun zu gelb aufhellend (einmal schwache Violett-färbung beobachtet)
Eisenchlorid . . .	schön blaue Lösung	weniger schön blaue Lösung
Silberlösung . . .	Silberreduktion	Silberreduktion
Löslichkeit in Wasser und in Benzol . .	schwerer löslich	leichter löslich
konzentrierte Schwefelsäure		
kalt	farblos	farblos
warm	schwach rot	schwach rot
Mol.-Gew.	538 (Mittel)	284
Acetat, Schmelzpunkt .	231°	143°

Hiernach ist die Nichtidentität der beiden Verbindungen einwandfrei erwiesen.

Hier seien auch noch die charakteristischen Unterscheidungsmerkmale zwischen Hexaoxy-diphenyl und seinem Tetrabromprodukt zusammengestellt.

	Hexaoxy-diphenyl	Tetrabrom- hexaoxy-diphenyl
	wäßrige Lösungen	
Spur Alkali	prachtvolles Veilchenblau	farblos, beim Luftzutritt rot, beim Kochen mit starkem Alkali blau
alkoholische Jodlösung	sofortige Fällung des tiefblauen Tetraoxy-diphenochinons	bei zur Lösung des Jods hinreichender Alkoholmenge keine Ausscheidung oder Färbung; noch nach 24 Stunden unverändert
Eisenlösung	sofortige Fällung des in Alkali violett löslichen Tetraoxy-diphenochinons	blau, leicht vergängliche Färbung, durch mehr Eisenchlorid zerstört

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.