

Chlor-diacetoxy-pentanthren.

Die zugehörige Acetylverbindung krystallisiert in weissen Nadelchen vom Schmp. 152—156°.

0.2030 g Sbst.: 0.4794 g CO₂, 0.0847 g H₂O. — 0.2035 g Sbst.: 0.0923 g AgCl.

C₁₇H₁₃O₄Cl. Ber. C 64.46, H 4.11, Cl 11.22.

Gef. » 64.42, » 4.65, » 11.21.

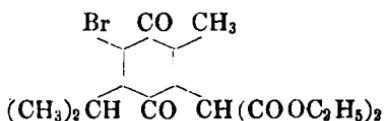
Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

236. J. Hoffmann: Ueber einige Derivate des Dibrom-thymochinons.

(Eingegangen am 15. Mai 1901.)

In einer auf Veranlassung des Herrn Professor C. Liebermann ausgeführten Untersuchung über das Verhalten des Dibromthymochinons gegen malonesterartige Verbindungen bin ich auf ein merkwürdiges Verhalten des Dibromthymochinons gestossen, welches ich im Anschluss an die malonesterartige Verbindung hier mittheilen möchte.

Bromthymochinon-malonsäurediäthylester,



1 Mol.-Gew. Dibromthymochinon wird in Alkohol suspendirt und ein Gemisch von 2 Mol.-Gew. Malonester und 2 Atom.-Gew. Natrium in absolutem Alkohol zugesetzt. Das Reactionsgemisch färbt sich alsbald tiefblau. Man lässt unter wiederholtem Umschütteln ca. 1 Stunde stehen, filtrirt von unverändertem Dibromthymochinon ab, säuert das Filtrat an und verdünnt mit Wasser. Es scheidet sich alsbald ein rothbraunes Oel ab, das man, in Aether gelöst, sorgfältig entwässert, trocknet und nach Verjagung des Lösungsmittels andauernder Kälte aussetzt. Das Oel erstarrt hierbei theilweise zu gelben Krystallen, die, abgesaugt und dann aus Ligroin umkristallisiert, gelbe Nadeln vom Schmp. 78° ergaben.

0.2010 g Sbst.: 0.3740 g CO₂, 0.0947 g H₂O. — 0.1913 g Sbst.: 0.0906 g AgBr. — 0.1995 g Sbst.: 0.0960 g AgBr.

C₁₇H₂₁O₆Br. Ber. C 50.87, H 5.21, Br 19.92.

Gef. » 50.76, » 5.42, » 20.15, 20.01.

Das Baryumsalz des Bromthymochinonmalonsäureesters, (C₁₇H₂₀O₆Br)₂Ba, fällt aus der alkoholisch-ammoniakalischen Lösung des Esters als ein amorphes, blaues Pulver aus, löslich in Benzol,

Alkohol, Aether. Für die Analyse wurde es durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin gereinigt.

0.2210 g Sbst.: 0.0534 g BaSO₄.

C₃₄H₄₀O₁₂Br₂Ba. Ber. Ba 14.21. Gef. Ba 14.52.

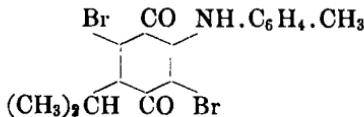
Auch andere Methylenverbindungen, wie Cyanessigester, Acetessigester geben mit Dibromthymochinon, die charakteristische Farbreaction, nur sind die Condensationsprodukte zumeist Oele, aus denen sich keine brauchbaren Substanzen gewinnen liessen, indem die Oele selbst in Kältemischungen aus fester Kohlensäure und Aether nicht erstarren.

Im Weiteren untersuchte ich das Verhalten des Dibromthymochinons gegen *p*-Toluidin und Anilin, in der Hoffnung, ein Bromatom gegen diese Basen zu ersetzen, um dann das noch restirende Brom wieder gegen Methylenverbindungen reagiren zu lassen. Jedoch erwies sich der Reactionsverlauf als ein ganz anderer und höchst unerwarteter. Die alkoholischen Lösungen von 2 Mol.-Gew. Dibromthymochinon und 3 Mol.-Gew. *p*-Toluidin wurden kurze Zeit gekocht. Nach dem Erkalten schied sich eine Verbindung ab, die, aus Alkohol umkristallisiert, dunkelviolette Nadeln bildete. Schmp. 195°. In Alkohol schwer löslich. Die Analysenzahlen führen zu einer Formel, nach welcher nicht ein Bromatom, sondern wider Erwarten die Methylgruppe des Bromthymochinons gegen den Toluidinrest ersetzt erscheint.

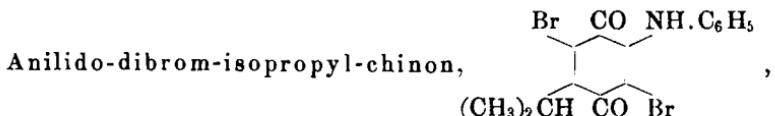
0.1788 g Sbst.: 0.3046 g CO₂, 0.0646 g H₂O. — 0.1780 g Sbst.: 0.3050 g CO₂, 0.0667 g H₂O. — 0.2028 g Sbst.: 0.3435 g CO₂, 0.0760 g H₂O. — 0.2170 g Sbst.: 6.7 ccm N (20°, 762 mm). — 0.1562 g Sbst.: 0.1416 g AgBr. C₁₆H₁₅Br₂O₂N. Ber. C 46.48, H 3.63, N 3.38, Br 38.74.

Gef. » 46.47, 46.74, 46.21, » 4.03, 4.19, 4.19, » 3.56, » 38.58.

Die Verbindung ist hiernach *p*-Toluido-dibrom-isopropyl-chinon:



Die Ausbeute an dieser Verbindung lässt immer viel zu wünschen übrig. Sie überschritt kaum 20—25 pCt. der theoretischen. Aus den schmierigen Mutterlaugen vermochte ich keine brauchbare Substanz abzuscheiden.



entsteht in derselben Weise bei Anwendung von Anilin statt Toluidin. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet es dunkelblaue Nadeln vom Schmp. 170°. Ausbeute wie beim Toluidinderivat.

0.1610 g Sbst.: 0.2695 g CO₂, 0.0575 g H₂O. — 0.1623 g Sbst.: 5.6 ccm N (25°, 756.3 mm). — 0.1466 g Sbst.: 0.1382 g AgBr.

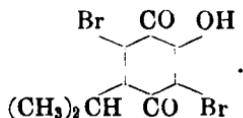
C₁₅H₁₃Br₂O₂N. Ber. C 45.11, H 3.26, N 3.50, Br 40.10.
Gef. » 45.66, » 3.99, » 3.86, » 40.12.

Hierbei darf nicht unerwähnt bleiben, dass Carstanjen¹⁾ beim Kochen von Anilin mit Dibromthymochinon eine Verbindung erhalten haben will, welcher er, ohne sie analysirt zu haben, die Formel eines Dianilidothymochinons zuschreibt.

Nach meinen mehrfach wiederholten Versuchen wird also trotz der Anwesenheit zweier Bromatome im Dibromthymochinon nicht eines derselben, sondern die in dem Kern stehende Methylgruppe durch den Toluidin- oder Anilin-Rest verdrängt. Aufangs wurde daher angenommen, dass die Reaction auf ein im Dibromthymochinon vorhandenes Nebenproduct zurückzuführen sein möchte. Ein solches war aber in dem angewandten Dibromthymochinon nicht nachzuweisen, welches sehr schön krystallisiert war und bei der Analyse ganz scharfe Zahlen lieferte²⁾.

Die Richtigkeit der von mir für die *p*-Toluidido- bzw. Anilido-Verbindung angenommenen Formel wird durch die Verbindungen gestützt, welche man aus beiden Substanzen beim Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure unter Abspaltung von Toluidin bzw. Anilin erhält.

Dibrom-oxy-isopropyl-chinon,



3 g des oben beschriebenen Toluidids oder Anilids werden mit ca. 35 g 20-prozentiger alkoholischer Schwefelsäure 2–3 Stunden am Rückflusskübler gekocht, wobei, unter Aufhellung der Flüssigkeit, alles in Lösung geht. Auf Zusatz von Wasser zu der erkalteten Lösung scheiden sich dann lange, rothbraune Nadeln ab. Sie sind leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether. Aus Ligroin umkristallisiert, schmelzen sie bei 143°. Sie sind stickstofffrei.

0.2113 g Sbst.: 0.2588 g CO₂, 0.0547 g H₂O. — 0.1673 g Sbst.: 0.1935 g AgBr.

C₉H₈Br₂O₃. Ber. C 33.33, H 2.47, Br 49.38.
Gef. » 33.41, » 2.89, » 49.22.

Dass die Verbindung Säure- bzw. Phenol-Natur besitzt, ergiebt sich daraus, dass sie sich in verdünnten, wässrigen Alkalien, sowie in Ammoniak mit violetrother Farbe löst.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 3, 57.

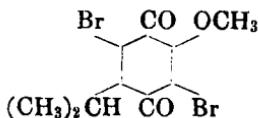
²⁾ Die Untersuchung wird in meinem Laboratorium fortgesetzt.

Auf Zusatz von Silbernitrat zu der alkoholischen Lösung des Dibromoxyisopropylchinons erhält man das Silbersalz ($C_9H_7Br_2O_2$)OAg in rothen Nadeln, die für die Analyse mehrere Tage lang bei 60—70° getrocknet wurden.

0.1440 g Sbst.: 0.0624 g AgBr.

$C_9H_7Br_2O_2$ Ag. Ber. Ag 25.05. Gef. Ag 24.89.

Methoxy-dibrom-isopropyl-chinon,



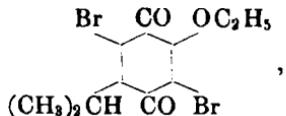
Das gut getrocknete Silbersalz wird, in Äther suspendirt, mit der 1½—2-fachen Menge Jodmethyl einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Abfiltriren vom Jodsilber wird das Filtrat verdunstet, der Rückstand mit schwacher Sodalösung gewaschen und hierauf aus Methylalkohol umkristallisiert. Man erhält die Substanz in gelben Blättchen vom Schmp. 62—63°, die in verdünntem Alkali unlöslich sind.

0.1413 g Sbst.: 0.1834 g CO_2 , 0.0449 g H_2O . — 0.1482 g Sbst.: 0.1656 g AgBr.

$C_{10}H_{10}Br_2O_3$. Ber. C 35.50, H 2.95, Br 47.33.

Gef. » 35.41, » 3.55, » 47.55.

Aethoxy-dibrom-isopropyl-chinon,



wird mittels Jodäthyl auf dieselbe Weise wie der Methyläther erhalten; es krystallisiert aus Aethylalkohol in goldgelben Blättern vom Schmp. 59—60°. Unlöslich in verdünntem Alkali.

0.1574 g Sbst.: 0.2164 g CO_2 , 0.0514 g H_2O . — 0.1600 g Sbst.: 0.1706 g AgBr.

$C_{11}H_{12}Br_2O_3$. Ber. C 37.78, H 3.40, Br 45.45.

Gef. » 37.51, » 3.65, » 45.38.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.