

farblosen Anhydridlösungen zu bestimmen haben. Ich gedenke, mich in allernächster Zeit dieser Aufgabe zu unterziehen.

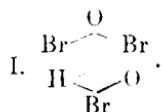
Eine Abhängigkeit der Fluoreszenzfarben von den Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel, wie sie von Kauffmann und Beißwenger¹⁾ für einige Aminoverbindungen nachgewiesen ist, scheint in unserem Falle nicht vorhanden zu sein. Dies folgt meines Erachtens schon daraus, daß die Alkohole und die halogenfreien Säuren, bei unter sich gleichen Fluoreszenzfarben, ganz verschiedene Werte der Dielektrizitätskonstanten haben.

119. Th. Zincke und F. Schwabe: Über Tribrom-resochinon.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 22. Februar 1909.)

Vor kurzem haben R. Meyer und K. Desamari²⁾ die Ansicht ausgesprochen, daß das von Liebermann und Dittler³⁾ aus dem Stenhouse'schen Pentabrom-resorcin⁴⁾ dargestellte Tribrom-resochinon ein Tribrom-metachinon (I) sein könne:



Ausreichende Beweise für diese Ansicht werden allerdings nicht beigebracht; abgesehen von einigen Molekulargewichtsbestimmungen enthält die Arbeit überhaupt nichts wesentlich Neues.

¹⁾ Ztschr. f. physik. Chem. **50**, 351 [1905].

²⁾ Diese Berichte **41**, 2437 [1908]. ³⁾ Ann. d. Chem. **169**, 252 [1873].

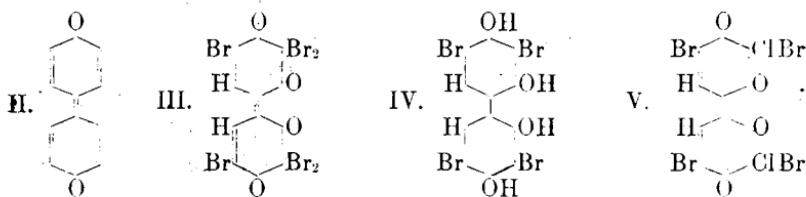
⁴⁾ Unter Hinweis auf die Arbeiten von Claassen, Benedikt und Stenhouse sagen Meyer und Desamari, daß die Frage nach der Konstitution dieser »merkwürdigen Halogenverbindungen« noch keine sichere Lösung gefunden hätte. Es ist ihnen also die große Reihe von Arbeiten, welche ich über diese Verbindungen ausgeführt habe (diese Berichte **21**—**27**, 1888—1894) völlig unbekannt geblieben. Bei meinen Versuchen sind allerdings — der leichten Spaltbarkeit wegen — die Chlorverbindungen in den Vordergrund getreten; ich habe aber niemals einen Zweifel darüber gelassen, daß die Bromverbindungen in gleicher Weise aufzufassen sind (vergl. z. B. Ann. d. Chem. **320**, 145 [1901]). Bei den ersten theoretischen Erörterungen (diese Berichte **21**, 1027 [1888]) sind sogar die Bromverbindungen als Beispiele gewählt worden. Eingehend untersucht ist auch die Einwirkung von Brom auf Phloroglucin (diese Berichte **23**, 1706 [1890]).

Th. Zincke.

Was aber bis jetzt über das sogenannte Tribrom-resochinon bekannt geworden ist, spricht nicht für, sondern direkt gegen die Ansicht von Meyer und Desamari. So vor allem das Verhalten des Tribrom-resochinons bei der Reduktion, wobei eine Verbindung entsteht, die unzweifelhaft ein Diphenylderivat ist¹⁾.

Die Existenz von Metachinonen erscheint uns auch wenig wahrscheinlich; der eine von uns hat vor Jahren viele Versuche angestellt, um Halogenderivate dieser Chinone zu erhalten, aber ohne Erfolg²⁾.

Unserer Meinung nach ist das Tribrom-resochinon ganz sicher kein Metachinon, überhaupt kein einfaches Benzolderivat, sondern ein Abkömmling des *p*-Diphenochinons (II)³⁾. Wir halten es für ein Ketobromid dieses Chinons, entsprechend der Formel III; weniger wahrscheinlich ist es, daß ein Derivat des *o*-Diphenochinons vorliegt.



Diese Auffassung steht mit dem Gesamtverhalten des Tribrom-resochinons in gutem Einklang; sie läßt verstehen, daß bei seiner Reduktion ein Diphenylderivat, ein Tetrabrom-di-resorcin (IV) entsteht, was nicht der Fall sein würde, wenn dem Resochinon die Formel I zukäme; ein derartiger Körper kann bei der Reduktion nur Tribrom-resorcin geben⁴⁾:

Auch die von uns ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen sprechen entschieden für unsere Ansicht, wir haben ganz andere Werte erhalten, wie Meyer und Desamari (vergl. unten).

¹⁾ Benedikt, Monatsh. f. Chem. 1, 349 u. 4, 223 [1884]. Diese Ber. 11, 2168 [1878].

²⁾ Ann. d. Chem. 261, 214 [1890]. Die betreffenden Versuche sind im Anschluß an die Überführung von Brenzatechin-Derivaten in Ortho-chinone ausgeführt worden (diese Berichte 20, 1776 [1887]); sie haben sich auf Halogenderivate des Resorcins, Orcins und des Naphthoresorcins erstreckt: aus keinem dieser Derivate konnte mit Hilfe von Oxydationsmitteln ein chinonartiger Körper erhalten werden.

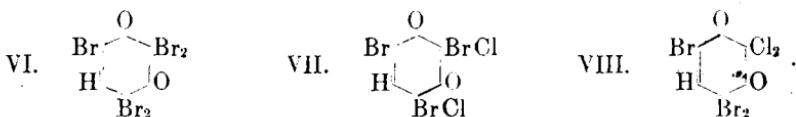
³⁾ Als solches wird es auch von Benedikt angesprochen.

⁴⁾ Meyer und Desamari halten dagegen die Bildung eines Diphenylderivats für möglich.

Endlich ist es uns gelungen, das Reduktionsprodukt des Tribromresochinons, also ein Diphenylderivat, durch Einwirkung von Brom und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur wieder in Tribromresochinon überzuführen und auf gleiche Weise mit Hilfe von Chlor ein Brom-chlor-resochinon darzustellen, dem wir die Formel V geben.

Diese Überführung, zusammen mit den Molekulargewichtsbestimmungen, erscheint uns als ausreichender Beweis dafür, daß in dem Tribromresochinon ein Diphenochinonderivat vorliegt; eine Spaltung des Diphenylderivats unter den gegebenen Verhältnissen halten wir für ausgeschlossen.

Die Bildung eines Körpers von der Formel III aus Pentabromresorcin (VI) ist ohne weiteres verständlich, die in *p*-Stellung befindlichen beiden Bromatome treten aus. Sind es dagegen die *o*-ständigen Bromatome, so muß die Formel III dementsprechend geändert werden; das Tribromresochinon würde dann ein Derivat des *o*-Diphenochinons sein. Für wahrscheinlich halten wir diesen Verlauf der Reaktion allerdings nicht¹⁾.



Weniger leicht erklärt sich die Bildung des von Benedikt²⁾ beschriebenen, von Meyer und Desamari nicht weiter erwähnten Dichlor-brom-resochinons; es entsteht beim Erhitzen von Tribrom-dichlor-resorcin, $C_6HBr_3Cl_2O_2$, das durch Chlorieren von Tribromresorcin leicht dargestellt werden kann. Es sollte der Formel VII entsprechen und beim Erhitzen eigentlich Chlorbrom verlieren, was auch Benedikt ursprünglich erwartet hat. Wir haben seine Versuche sorgfältig wiederholt und können sie bestätigen. Das Tribrom-dichlor-resorcin verliert beim Erhitzen tatsächlich nur Brom und geht in ein Dichlor-brom-resochinon über; man wird es mit der Bromverbindung (III) vergleichen können, an Stelle von Br_2 ist Cl_2 zu setzen.

Hiernach ist es nicht unmöglich, daß das als Ausgangsmaterial dienende Ketochlorid der Formel VIII entspricht, der Stellungswechsel von Brom und Chlor also schon bei der Bildung des Ketochlorids erfolgt.

¹⁾ Vom Diresorcin ausgehend, hoffen wir diese Fragen entscheiden zu können.

²⁾ Monatsh. für Chem. 4, 223 [1884].

Ähnliche Umwandlungen, wie sie die Ketobromide des Resorcins zeigen, sind auch bei Ketohalogeniden des Phenols beobachtet worden; das Hexachlorphenol, C_6Cl_6O , zersetzt sich beim Erhitzen nach der Gleichung:



Tribrom-resochinon (III).

Nach unseren Beobachtungen krystallisiert das Tribrom-resochinon, wenn es sich langsam aus der Benzollösung ausscheiden kann, häufig in klaren, bernsteingelben Krystallchen von monoklinem Habitus, die an der Luft rasch verwittern. Bisweilen bilden sich gleichzeitig dunkler gefärbte Krystalle von gleicher Form, die nicht verwittern. Auch lange Nadeln haben wir erhalten, die aber beim längeren Liegen in der Lösung wieder verschwinden. Wahrscheinlich handelt es sich hier nur um verschiedene Formen derselben Substanz²⁾. Den Schmelzpunkt fanden wir bei 214—215°; bei dieser Temperatur tritt heftige Zersetzung ein. Zum Umkristallisieren größerer Mengen von Tribromresochinon eignet sich ganz gut Tetrachloräthan.

Molekulargewicht. Die Bestimmungen wurden in Benzollösung unter Anwendung eines Beckmannschen Thermometers im Landsbergerschen Apparat ausgeführt. Sie bieten keine Schwierigkeiten, das Tribrom-resochinon ist löslicher, als man nach den Versuchen von Meyer und Desamari erwarten sollte. Genaue Werte wurden aber nicht erhalten und können auch nicht erhalten werden, da immer geringe Zersetzung eintritt, die sich schon dadurch bemerkbar macht, daß die ursprünglich gelbe Lösung einen Stich ins Rötliche annimmt³⁾. Die gefundenen Werte reichen aber aus, um zu zeigen, daß das Tribrom-resochinon kein Benzolderivat sein kann.

0.6128 g Sbst., 60.60 g Benzol, $\Delta = 0.04^{\circ}$. — 0.7483 g Sbst., 37.80 g Benzol, $\Delta = 0.08^{\circ}$. — 0.5434 g Sbst., 26.80 g Benzol, $\Delta = 0.071^{\circ}$. — 0.9236 g Sbst., 29.25 g Benzol, $\Delta = 0.139^{\circ}$; eine kleine Menge blieb ungelöst.

$C_{12}H_2Br_6O_4$. Ber. M 690. Gef. M 657, 643, 742, 590.

Die Reduktion des Tribrom-resochinons läßt sich am besten in Eisessig (10 Teile) mit einer Lösung von Zinn in Salzsäure (1 ccm = 0.25 Sn) ausführen. Auf 1 g Substanz wurden 2.5—3 ccm der Lösung angewandt.

¹⁾ Zincke und Schaum, diese Berichte 27, 550 [1894]; vergl. auch Zincke und Broeg, Ann. d. Chem. 363, 237.

²⁾ Vergl. auch Willstätter und Kalb, diese Berichte 38, 1235 [1904].

³⁾ Wird die Lösung vorsichtig abdestilliert, so hinterbleibt ein tief brauner Rückstand.

Rückbildung des Tribrom-resochinons aus dem Reduktionsprodukt. Man verteilt 2 g Reduktionsprodukt in 10 g Eisessig und 10 g Wasser, setzt 1 ccm Brom, gelöst in etwas Eisessig, hinzu und läßt unter häufigem Umrühren stehen, bis die weißen Nadeln verschwunden und in ein schweres, gelbes, krystallinisches Pulver übergegangen sind, dann wird abfiltriert, getrocknet, mit Äther ausgezogen und aus Benzol umkristallisiert. Die Ausbeute betrug ungefähr die Hälfte der berechneten.

Das so erhaltene Produkt stimmte in allen Eigenschaften mit dem aus Pentabromresorcin dargestellten überein; bei 214° trat unter heftiger Zersetzung Schmelzen ein, eine Mischung verhielt sich genau ebenso. Auch verschiedene Formen wurden beobachtet: einmal erhielten wir in etwas größerer Menge lange, glänzende Nadeln, die analysiert worden sind; an der Luft verwittern sie rasch.

0.1119 g Sbst. (lange, feine, verwitternde Nadeln): 0.1833 AgBr. — 0.1074 g dicke Nadeln, nicht verwitternd: 0.1769 g AgBr.

$C_{12}H_2Br_6O_4$. Ber. Br 69.56. Gef. Br 69.71, 70.09.

Die Reduktion mit Zinncchlorür (vergl. oben) ergab ein Produkt, das sich als völlig identisch mit dem aus Tribrom-resochinon erhaltenen erwies; ebenso zeigten die aus beiden Produkten dargestellten Acetylverbindungen völlige Übereinstimmung. Der Schmelzpunkt lag bei beiden bei 195°, ein Gemisch schmolz ebenfalls bei 195°.

Dibrom-chlor-resochinon (V)¹⁾.

Das Reduktionsprodukt aus Tribromresochinon wird in 5 Teilen Eisessig und 5 Teilen Wasser gut verteilt, dann Chl₂ bis zur Sättigung eingeleitet und unter Umschütteln kurze Zeit stehen gelassen. Der gelbe, schwere Niederschlag wird abfiltriert, nach dem Trocknen mit Äther ausgezogen und aus Benzol umkristallisiert. Die Ausbeute bleibt auch hier beträchtlich hinter der berechneten zurück: es entstehen Nebenprodukte, die ätheröslich sind.

Die Verbindung bildet schöne, gelbe Nadelchen, die sich zu Warzen vereinigen; sie verwittern nicht, schmelzen unter starker Zersetzung bei 212° und zeigen ähnliche Lösungsverhältnisse, wie die Tribromverbindung.

0.1413 g Sbst.: 0.2445 g Chlorbromsilber und daraus 0.2025 g AgCl.

$C_{12}H_2Cl_2Br_4O_4$. Ber. Cl 11.80, Br 53.24.
Gef. » 11.76, » 53.40.

¹⁾ Wir behalten einstweilen die jetzige Bezeichnung bei.

Molekulargewichtsbestimmung. 0.5491 g Sbst., 29.26 g Benzol, $\alpha = 0.087^\circ$.

Ber. M 601. Gef. M 561.

Bei der Reduktion tritt Brom aus, das Reduktionsprodukt ist also ein Dichlor-dibrom-diresorcin; es krystallisiert aus heißem Eisessig in langen, feinen Nadeln vom Schmp. 271°.

0.1369 g Sbst.: 0.2025 g Ag_2ClBr . — 0.1586 g Sbst.: 0.2343 g Ag_2ClBr .

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{Br}_2\text{O}_4$. Ber. Cl 15.94, Br 35.95.
Gef. » 15.81, 15.79, » 35.75, 35.69.

Monobrom-dichlor-resochinon, $\text{C}_{12}\text{H}_2\text{Br}_2\text{Cl}_4\text{O}_4$.

Aus dem Tribromdichlorresorcin nach Benedikt dargestellt und aus Benzol umkrystallisiert.

Hellgelbe, oft recht gut ausgebildete Krystalle von monoklinem Habitus, zu Zwillingsbildung geneigt. Die Verbindung ist beständiger wie die Tribromverbindung, erst über 210° tritt Färbung ein; das Schmelzen erfolgt dann unter Zersetzung bei 220° (nach Benedikt über 200°); die Lösungsverhältnisse sind ähnlich wie bei den anderen Verbindungen.

0.1535 g Sbst.: 0.2866 g Chlorbromsilber und daraus 0.2597 g AgCl .

$\text{C}_{12}\text{H}_2\text{Br}_2\text{Cl}_4\text{O}_4$. Ber. Cl 27.71, Br 31.35.
Gef. » 27.88, » 31.48.

Molekulargewichtsbestimmung. 0.4846 g Sbst., 30.0 g Benzol, $\alpha = 0.091^\circ$.

Ber. M 512. Gef. M 461.

Bei der Reduktion tritt Chlor aus, die erhaltene Verbindung schmilzt bei 271°; sie ist augenscheinlich identisch mit der aus dem Dibrom-chlor-resochinon (V). Bei der Einwirkung von Chlor in 50-proz. Essigsäure wird der ursprüngliche Körper zurückgebildet, während bei der Einwirkung von Brom ein Körper erhalten wurde, der nach Schmelzproben identisch sein muß mit der Dibromchlorverbindung (Formel V). Genauer untersucht sind diese Übergänge aber noch nicht.