Mitteilungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie
an der K. Universität München.

Zur Kenntnis des Retens.

Von A. Heiduschka und E. Scheller.

(Eingegangen den 17. XII. 1909.)

Reten nimmt an sich leicht Brom auf¹⁾; man erhält bei Einwirkung von Bromwasser, wie von Lösungen von Brom in den verschiedensten Lösungsmitteln auf Reten, Bromprodukte, doch bestehen dieselben größtenteils aus amorphen Massen und nur bei der Behandlung von mit Wasser angerührtem Reten mit Brom entstehen äußerst geringe Mengen krystallinisches Dibromreten.

Das von Eckstrand beschriebene, 6 Brom enthaltende Derivat (Dibromretentetabromid) ist eine gelbe, zähe Masse, das hauptsächlich bei langsamer Einwirkung von Brom auf Reten entsteht, durch Erhitzen gibt sie Brom ab. Versuche, daraus zu einem bromärmeren Produkt zu gelangen, führten nur zum Tetrabromreten. Dieses Tetrabromreten ist überhaupt die einzige krystallinische Bromverbindung des Retens, die sich leicht und rein herstellen läßt und zwar nach dem später angegebenen Verfahren, dessen nähere Bedingungen nach vielen Versuchen festgestellt werden konnten. Bei der Eckstrand'schen Methode bildet sich nebenbei viel von jener zähen Masse, die 6 Brom enthält; infolgedessen sind die Ausbeuten dieses Verfahrens bedeutend geringer als die der im experimentellen Teil angegebenen Methode.

Eckstrand gibt die Formel $C_{18}H_{14}Br_4$ für Tetrabromreten an und nicht etwa $C_{18}H_{16}Br_4$, wie es durch die Annahme gerechtfertigt erscheinen könnte, daß sich vielleicht zunächst 2 Br an der doppelten Bindung anlagern und nur die übrigbleibenden 2 Br durch Substitution in das Reten eintreten. Berücksichtigt man nämlich das Verhalten des Phenanthrens Brom gegenüber, so ist die Formel Eckstrand's wohl als richtig anzunehmen. Das Bromid des Phenanthrens $C_{14}H_{10}Br_2$ bildet sich bekanntlich durch Eintragen von Br in eine Lösung von Phenanthren in Schwefelkohlenstoff²⁾. Dieses Bromid ist sehr unbeständig und

¹⁾ Eckstrand, A. 185, 83.

²⁾ Hayduck, A. 167, 181.

zersetzt sich schon bei 98° unter Bromwasserstoffabgabe und Bildung eines Bromphenanthrens. Wahrscheinlich verhält sich das Reten ganz ähnlich. Es wird sich jedenfalls zuerst Br₂ anlagern; jedoch sehr bald wird durch das Erhitzen auf dem Wasserbade eine Abspaltung von Bromwasserstoff erfolgen und nur eines der beiden Br bleibt an derselben Stelle¹⁾, an der das eine der Chinonsauerstoffatome sich befindet. Die anderen 3 Br treten voraussichtlich teils in den Phenanthrenkern, teils in die Seitenketten ein. Gestützt wird diese Annahme ohne Zweifel durch die Bildung des später erwähnten Tribromretenchinons aus Tetrabromreten.

Auf verschiedene Weise wurde nun versucht aus diesem Tetrabromreten einen Teil des Broms zu eliminieren. Aber weder eine Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig²⁾, noch mit Eisenfeile und Säure³⁾, noch mit Pyridin⁴⁾, führte zum Ziele. Eine direkte Zinkstaubdestillation⁵⁾ ergab in geringer Menge ein krystallinisches Produkt, das nach den wenigen mit der erhaltenen Menge ausführbaren Reaktionen Reten war.

Eine teilweise Eliminierung des Broms wurde erst erhalten bei der Anwendung von starken Oxydationsmitteln wie Chromsäure und Salpetersäure; es entstand dabei ein gelber krystallinischer Stoff in guter Ausbeute, der in allem dieselben Reaktionen wie das Retenchinon zeigte aber nicht mehr 4, sondern nur noch 3 Bromatome enthielt. Das eliminierte Brom muß entsprechend der Entstehung dieses Stoffes an einer der Stellen gestanden haben, an die durch die Oxydationswirkung ein O getreten ist und nach den vorstehenden Ausführungen über die Stellung des Br im Tetrabromreten ist die Bildung dieses Tribromretenchinons auch vollständig verständlich. Der Retenchinoncharakter der erhaltenen Verbindung wurde durch folgende Reaktionen nachgewiesen.

Nach B a m b e r g e r⁶⁾ (vergl. auch S c h o l l⁷⁾ zeigen die aromatischen Orthodiketone mit Kalilauge eine Farbenreaktion. Die gleiche Reaktion tritt bei dem vorliegenden Tribromretenchinon ein und es verhält sich genau wie die Ringketone: Phenanthrenchinon, Retenchinon usw., nämlich beim Schütteln mit Luft verschwindet die entstandene dunkelrote Färbung, sie erscheint aber

¹⁾ R. A n s c h ü t z, B. 11, 1217.

²⁾ v. B a e y e r, B. 27, 443.

³⁾ K ö n i g s, B. 28, 3146.

⁴⁾ K l a g e s, B. 35, 2245.

⁵⁾ v. B a e y e r, A. 140, 295.

⁶⁾ B. 18, 865.

⁷⁾ B. 32, 1809.

wieder beim Erwärmen nach Zusatz frischen Alkalis. Mit o-Phenylendiamin und o-Toluyldiamin reagiert das Tribromretenchinon im Sinne folgender Gleichung:

Nun hat Hinsberg¹⁾ (vergl. auch Körner²⁾ gezeigt, daß Stoffe, welche sich nach dem Schema obiger Gleichung bilden, nur aus denjenigen Diketonen entstehen, deren CO-Gruppen in direkter Bindung sind. Diese Reaktion weist also auf die Anwesenheit und die benachbarte Stellung der CO-Gruppe im Tribromretenchinon hin, bezw. sie zeigt, daß die Konstitution analog der des Phenanthrenchinons und Retenchinons sein muß.

Zwicke³⁾ stellt fest, daß das Phenanthrenchinon mit Phenylhydrazin lediglich das Monohydrazon gibt, ebenso verhielt sich nach Bamberger und Grob⁴⁾ das Retenchinon und auch beim Tribromretenchinon wurden mit aromatischen Hydrazinen nur Monohydrazone erhalten. Auch die von Thiele und Barlow⁵⁾ mit Chinonen zuerst dargestellten Semicarbazone wurden auf gleiche Weise sowohl mit dem Retenchinon, wie auch mit dem Tribromretenchinon erhalten. Mit Amidoguanidin entsteht ähnlich wie beim β -Naphthochinon⁶⁾ ein alkalilunlösliches Monoderivat.

Alle diese Reaktionen des Retenchinons ließen sich also in gleicher Weise mit dem Tribromretenchinon wiederholen und es ist dadurch wohl zur Genüge die Analogie zwischen beiden Verbindungen gezeigt.

Um Vergleiche anstellen zu können, wurden noch einige in der Literatur bis jetzt nicht beschriebene Derivate des Retenchinons hierbei hergestellt.

Experimenteller Teil.

Tetrabromreten. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Br}_4$.

Auf folgende Weise läßt sich das Tetrabromreten in guter Ausbeute erhalten. Man gibt zu 50 g Reten auf einmal 300 g Brom unter gutem Umrühren, dabei löst sich das Reten im Brom auf,

¹⁾ A. 237, 327.

²⁾ B. 17, R. 519.

³⁾ Ber. 16, 1564.

⁴⁾ Ber. 34, 533.

⁵⁾ A. 302, 329.

⁶⁾ Thiele Barlow, 302, 313.

nach einiger Zeit erstarrt das Ganze zu einer krümeligen Masse. Nun wird solange auf dem Wasserbade erhitzt, bis keine merklichen Mengen von Br und HBr mehr entweichen. Dann kocht man die Masse mehrmals mit Alkohol aus und löst den Rückstand in heißem Schwefelkohlenstoff, kocht mit Tierkohle und filtriert heiß. Beim Erkalten scheidet sich das Tetrabromreten in schönen, farblosen, prismatischen Krystallen ab. Schmelzpunkt 212° .

A n a l y s e:

0,1205 g Substanz gaben 0,1727 g CO_2 und 0,0288 g H_2O .

0,1003 g Substanz gaben 0,1364 g AgBr.

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Br}_4$:

C = 39,29

H = 2,56

Br = 58,15

Gefunden:

39,09%

2,66%

57,97%

Tribromretenchinon. $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{Br}_3\text{O}_2$.

Die Darstellung des Tribromretenchinons ist folgende: 15 g Tetrabromreten werden mit 70 g Eisessig angerieben und zum Sieden erhitzt. Dann läßt man allmählich aus einem Scheidetrichter unter Umrühren eine heiße Lösung von 12 g Chromsäure in 65 g Eisessig zufließen. Sobald die eintretende Reaktion nahezu beendet ist, wird das Gemisch noch ungefähr 1 Stunde lang gekocht und dann nach dem Erkalten in Wasser gegossen, das sich ausscheidende Chinon wird durch Umlösen aus heißem Aceton und aus Benzol gereinigt.

Das Tribromretenchinon krystallisiert in langen gelblichen Nadeln, schmilzt bei 180° und ist in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol sehr leicht, in Aceton und Eisessig leicht und in Alkohol und Aether schwer löslich.

A n a l y s e:

0,2514 g Substanz gaben 0,3976 g CO_2 und 0,0620 g H_2O .

0,2070 g Substanz gaben 0,2312 g AgBr.

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{Br}_3\text{O}_2$:

C = 43,11

H = 2,61

Br = 47,88

Gefunden:

43,13%

2,76%

47,53%

Das nur aus Aceton umkrystallisierte und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Tribromretenchinon schmolz bei langsamem Erhitzen bei 90 – 92° unter Entweichen von Aceton, das als solches identifiziert werden konnte. Analysen dieses acetonhaltigen Pro-

duktes ergaben, daß der Gehalt an Aceton im Verhältnis von einem Molekül Tribromretenchinon zu einem halben Molekül Aceton steht.

Auch bei Anwendung von Salpetersäure als Oxydationsmittel erhält man aus dem Tetrabromreten Tribromretenchinon in guter Ausbeute, und zwar hat sich folgende Herstellungsmethode bewährt: 10 g Tetrabromreten werden mit einem Gemisch von 150 g Eisessig und 15 cm rauchender Salpetersäure am Rückflußkühler gekocht. Nach ungefähr $1\frac{1}{2}$ Stunden hat sich sämtliches Tetrabromreten gelöst, man läßt sodann erkalten und gießt die gelbe Lösung in Wasser. Das ausgeschiedene Chinon wird auf dieselbe Weise wie vorher angegeben ist, gereinigt. Das so erhaltene Produkt verhält sich physikalisch wie chemisch genau wie das durch Oxydation mittels Chromsäure erhaltene. Es wurde außer durch die angeführten Analysen noch durch die Herstellung des später beschriebenen Tribromretenchinonphenylhydrazons und des Tribromresazins identifiziert.

Analysis:

0,1944 g Substanz gaben	0,3054 g CO_2 und 0,0486 g H_2O .
0,1640 g Substanz gaben	0,2570 g CO_2 und 0,0410 g H_2O .
0,1886 g Substanz gaben	0,2124 g AgBr.
0,2052 g Substanz gaben	0,2324 g AgBr.

Berechnet für

C =	43,11
H =	2,61
Br =	47,88

Gefunden:

I.	II.
42,85	42,74%
2,79	2,80%
47,92	48,19%

Chinoxaline.

Auf ähnliche Weise wie Bamberger und Hooker¹⁾ das Retenchinoxalin (Resazin) herstellten, wurden die folgenden Chinoxaline erhalten, nämlich durch Vermischen einer Eisessiglösung des betreffenden Chinons (1:25) mit einer alkoholischen Lösung des betreffenden o-Diamins (1:10), die Lösungen enthielten molekulare Mengen beider Stoffe. Die ausgeschiedenen Tribromchinoxaline wurden aus Schwefelkohlenstoff, das Toluresazin aus Alkohol, umkrystallisiert.

Gelblich weiße Nadeln, Schmelzpunkt 155° . In Benzol und Schwefelkohlenstoff sind sie leicht löslich, in heißem Alkohol, Aether und Aceton lösen sie sich schwerer auf, in Wasser sind sie unlöslich.

¹⁾ A. 229, 213.

Analyse.

0,1180 g Substanz gaben 8,5 ccm N, b = 724, t = 15°.

Berechnet für $C_{25}H_{22}N_2$:

Gefunden:

N = 8,02

8,13%

Tribromresazin: $(C_{18}H_{13}Br_3) < \begin{smallmatrix} C:N \\ C:N \end{smallmatrix} > C_6H_4$.

Gelbliche, stark verfilzte Nadeln, Schmelzpunkt 255°, die leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Benzol, Aceton, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether sind.

Analyse:

0,1260 g Substanz gaben 0,2314 g CO_2 und 0,0378 g H_2O .

0,1686 g Substanz gaben 7,4 ccm N, b = 725 mm, t = 16°.

0,0756 g Substanz gaben 3,3 ccm N, b = 721 mm, t = 14°.

Berechnet für $C_{24}H_{17}Br_3N_2$:

Gefunden:

C = 50,25

50,09%

H = 2,99

3,33%

N = 4,90

I. 4,94% II. 4,87%

Tolutribromresazin: $(C_{18}H_{13}Br_3) < \begin{smallmatrix} C:N \\ C:N \end{smallmatrix} > C_7H_6$.

Kleine gelbliche Nadeln, Schmelzpunkt 275–280°, die leicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Eisessig und unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether sind.

Analyse:

0,1984 g gaben 0,3714 g CO_2 und 0,0602 g H_2O .

0,1428 g gaben 5,9 ccm N, b = 709 mm, t = 12°.

0,1018 g gaben 4,3 ccm N, b = 709 mm, t = 12°.

Berechnet für $C_{25}H_{16}Br_3N_2$:

Gefunden:

C = 51,10

51,06%

H = 3,26

3,39%

N = 4,78

I. 4,62% II. 4,67%

Tribromretenchinon und Phenyl- bzw. Naphthylhydrazine.

Tribromretenchinonmonophenylhydrazon:

2 g Tribromretenchinon werden in ungefähr 30 ccm absolutem Aether gelöst, filtriert und mit einer Lösung von 1,3 g Phenylhydrazin in 10 ccm Aether versetzt. Es scheiden sich dabei geringe Mengen eines weißen Niederschlages ab, der abfiltriert wird. Das Filtrat wird sodann auf dem Wasserbad erhitzt, der Aether entweicht und es läßt sich wie bei der Darstellung des Retenchinonphenylhydrazins Ammoniak- und Benzolbildung beobachten. Nach

ungefähr 2 Stunden ist die Reaktion beendet und es resultiert eine feste bröcklige Masse, die mit Aether solange gewaschen wird, bis derselbe farblos bleibt. Das zurückbleibende Hydrazin krystallisiert man aus Schwefelkohlenstoff um und erhält es so als hellrote kleine Nadeln mit einem Schmelzpunkt = 245° , die sich leicht in Schwefelkohlenstoff lösen, in Alkohol und Aether dagegen unlöslich sind.

A n a l y s e:

0,1596 g Substanz gaben 0,2846 g CO_2 und 0,0510 g H_2O .
 0,1307 g Substanz gaben 0,2328 g CO_2 und 0,0416 g H_2O .
 0,1564 g Substanz gaben 0,1478 g AgBr.
 0,1686 g Substanz gaben 0,1594 g AgBr.
 0,1736 g Substanz gaben 7,5 ccm N, b = 719 mm, t = 17° .

Berechnet für

 $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{ON}_6\text{Br}_3$:

C = 48,73

H = 3,22

Br = 40,58

N = 4,73

Gefunden:

I.

48,63

3,57

40,22

II.

48,88%

3,56%

40,24%

4,73%

Das hierbei in Form eines weißen Niederschlages entstehende Nebenprodukt ist nicht etwa, wie vermutet werden könnte, ein dem Phenanthroxazin¹⁾ ähnlicher Stoff, es enthält dafür zuviel N und keinen O; es ist eine in absolutem Aether unlösliche, in Alkohol dagegen leicht lösliche, gut krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 230° . Eine Zerlegung konnte infolge der geringen Mengen, die erhalten wurden, leider nicht ausgeführt werden. Analysen ergaben im Mittel folgende prozentische Zusammensetzung:

C = 38,11%, H = 5,08%, N = 14,39%, Br = 43,08%.

Diese Zahlen kommen der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{Br}_3$ sehr nahe.

A n a l y s e:

0,1154 g Substanz gaben 0,1610 g CO_2 und 0,0519 g H_2O .
 0,0900 g Substanz gaben 0,1260 g CO_2 und 0,0419 g H_2O .
 0,1450 g Substanz gaben 19,6 ccm N, b = 726 mm, t = 25° .
 0,1452 g Substanz gaben 0,1470 g AgBr.
 0,1321 g Substanz gaben 0,1338 g AgBr.

Berechnet für

 $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{Br}_3$:

C = 37,89

H = 5,26

N = 14,76

Br = 42,10

Gefunden:

I.

38,05

4,99

43,07

II.

38,17%

5,17%

14,39%

43,09%

¹⁾ Bamberger und Grob, Ber. 84, 533.

Auf folgende Weise wurde noch eine Reihe anderer Hydrazone des Tribromretenchinons hergestellt. Man löst gleiche Gewichtsmengen des Chinons und des betreffenden Hydrazins in absolutem Alkohol, mischt beide Lösungen, kocht ungefähr 1 Stunde auf dem Wasserbade, filtriert dann das ausgeschiedene Hydrazon ab, und reinigt es durch Umlösen aus Benzol.

Tribromretenchinon-p-nitrophenylhydrazon:

Hellrote Krystallnadelchen, die sich nur durch Umlösen aus heißem Schwefelkohlenstoff reinigen ließen. In Benzol sind sie schwer, in Alkohol, Aether und Aceton unlöslich. Bei einer Temperatur über 350° schmolzen sie unter Zersetzung.

A n a l y s e:

0,1840 g Substanz gaben 0,3046 g CO₂ und 0,0500 g H₂O.

0,1516 g Substanz gaben 8,7 ccm N, b = 729, t = 12°.

Berechnet für C₂₄H₁₆O₃N₃Br₃:

Gefunden:

C = 45,27

45,14%

H = 2,85

3,04%

N = 6,62

6,55%

Tribromretenchinonmonodiphenylhydrazon:

Dunkelrote glänzende Nadeln, Schmelzpunkt 260—265°, die sich sehr leicht in Schwefelkohlenstoff, leicht in Benzol und Eis essig, schwer in Alkohol und Aether lösen.

A n a l y s e:

0,1392 g Substanz gaben 4,9 ccm N, b = 724 mm, t = 15°.

Berechnet für C₃₀H₂₃ON₂Br₃:

Gefunden:

N = 4,20

3,98%

Tribromretenchinonmono-α-naphthylhydrazon:

Karmoisinrote Nadeln, die erst über 300° schmelzen und sich in Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht, in Alkohol, Aether und Aceton dagegen schwer lösen.

Analyse:

0,1110 g Substanz gaben 0,2126 g CO₂ und 0,0342 g H₂O.
 0,1304 g Substanz gaben 4,9 ccm N, b = 724, t = 15°.

Berechnet für C ₂₈ H ₂₁ ON ₂ Br ₃ :	Gefunden:
C = 52,42	52,24%
H = 3,28	3,45%
N = 4,38	4,24%

Tribromretenchinonmono-β-naphthylhydrazon:

Rötliche Nadeln, die über 300° unter Zersetzung schmelzen und sich in Schwefelkohlenstoff sehr leicht, in Benzol leicht und in Alkohol, Aether und Aceton schwer lösen.

Analyse:

0,1136 g Substanz gaben 0,2183 g CO₂ und 0,0363 g H₂O.
 0,1330 g Substanz gaben 5 ccm N, b = 727 mm, t = 15°.

Berechnet für C ₂₈ H ₂₁ ON ₂ Br ₃ :	Gefunden:
C = 52,42	52,41%
H = 3,28	3,57%
N = 4,38	4,26%

Semicarbazone.

Thiele stellt die Semicarbazone der Naphthochinone mit alkoholischen Lösungen der Chinone her; bei dem Retenchinon und dem Tribromretenchinon ließ sich Alkohol nicht verwenden, da beide Stoffe darin zu schwer löslich sind, es wurde daher als Lösungsmittel Eisessig genommen, der sich gut bewährte. In bezug auf die Mengenverhältnisse ist es gleichgültig, ob man molekulare Mengen der Komponenten nimmt oder einen Ueberschuß von Semicarbazid, da in allen Fällen bei den hier vorliegenden Chinonen nur ein Monosemicarbazon entsteht. Die Herstellung bei den nachstehend angeführten Semicarbazonen wurde auf folgende Weise durchgeführt: 1,5 g Chinon werden in 50 g Eisessig gelöst, zum Sieden erhitzt und mit einer Lösung von 1,5 g salzsaurem Semicarbazid in wenig Wasser versetzt. Beim Erkalten erstarrt allmählich das Ganze zu einem gelben Krystallbrei des entstandenen Semicarbazons. Man saugt dasselbe ab, wäscht es erst mit Eisessig und dann mit Wasser, löst es aus Pyridin um und trocknet es bei 120—125°.

Retenchinonmonosemicarbazon:

Gelbe Kristallnadeln, Schmelzpunkt 200°, die in heißem Alkohol und Aceton löslich, im Wasser dagegen unlöslich sind. In Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol lösen sie sich schwer.

Analyse:

0,1160 g Substanz gaben 13,5 ccm N, b = 724 mm, t = 15°.

Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$:

Gefunden:

N = 13,11

13,14%

Tribromretenchinonmonosemicarbazon:

Gelbe Krystalle, Schmelzpunkt 280—285°, die sich leicht in heißem Pyridin, schwer in Eisessig lösen, in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Benzol dagegen unlöslich sind.

Analyse:

0,2236 g Substanz gaben 0,3320 g CO_2 und 0,0612 g H_2O .

0,1234 g Substanz gaben 0,1836 g CO_2 und 0,0346 g H_2O .

0,1390 g Substanz gaben 9,4 ccm N, b = 713 mm, t = 16°.

Berechnet für

Gefunden:

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}_3$:

I.

II.

C = 40,85

40,50

40,58%

H = 2,89

3,06

3,14%

N = 7,55

7,49%

Amidoguanidine.

Tribromretenchinonmonoamidoguanidin:

Das salzsaure Salz des Tribromretenchinonmonoamidoguanidins $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{ON}_4\text{Br}_3$, HCl läßt sich auf folgende Weise erhalten: 5 g Tribromretenchinon werden in 250 g heißem Eisessig gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von 1,5 g salzsaurem Amidoguanidin in heißem, salzsäurehaltigem Wasser versetzt. Das Ganze kocht man dann ungefähr 2 Stunden am Rückflußkühler, bis sich das Salz als gelber krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Durch Umlösen aus kaltem, salzsäurehaltigem Methylalkohol wird er gereinigt. Das salzsaure Salz zersetzt sich bei 218—220°. Es löst sich in Methylalkohol und Aethylalkohol, ist aber in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

Analyse:

0,2028 g Substanz gaben 0,2852 g CO₂ und 0,0628 g H₂O.

0,1822 g Substanz gaben 14,7 ccm N, b = 700 mm, t = 15°.

Berechnet für C₁₉H₁₈ON₄Br₃Cl:

Gefunden:

C = 38,41

38,35%

H = 3,05

3,46%

N = 9,36

8,81%

Durch Versetzen einer wässrigen Suspension des Salzes mit Ammoniak erhält man das freie Tribromretenchinonmonoamidoguanidin in roten Kryställchen. Die Base schmilzt bei ungefähr 285° unter Zersetzung; sie löst sich in Methylalkohol, Alkohol und Aether, in Wasser ist sie unlöslich.

Retenchinonmonoamidoguanidin:

Das salzsaure Salz wird auf gleiche Weise wie das Guanidin-derivat des Tribromretenchinons hergestellt, nur löst man das Retenchinon in absolutem Alkohol. Es resultieren orangegelbe Nadeln, die aus absolutem salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisiert wurden. Die erhaltenen Krystalle trocknet man dann bei 80°, sie schmelzen bei 253—254° unter Zersetzung und sind leicht löslich in Methylalkohol und Aethylalkohol, löslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in Aceton und Benzol und unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Aether.

Analyse:

0,1152 g Substanz gaben 16,4 ccm N, b = 723 mm, t = 15°.

0,1078 g Substanz gaben 15,1 ccm N, b = 724 mm, t = 16°.

Berechnet für

Gefunden:

C₁₉H₂₁N₄OCl:

I.

II.

N = 15,74

16,08

15,76%

Die freie Base erhält man durch Anschütteln des salzsauren Salzes mit wenig Wasser und Zugabe von 3% igem Ammoniak. Man saugt dann ab und trocknet. Die rote Base ist wasserunlöslich und wenig beständig, nach einigen Tagen färbt sie sich gelb, ebenso beim Erhitzen auf ungefähr 100°.

Mononitrotribromretenchinon. C₁₈H₁₂Br₃O₂NO₂.

Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Tribromreten entsteht ein Gemisch von Tribromretenchinon und Nitrotribromretenchinon; läßt man nun die rauchende Salpetersäure bei ca. 5° auf Tribromretenchinon einwirken, so erhält man

dasselbe Nitrotribromretenchinon wie vorher auf folgende Weise: 3 g Tribromretenchinon werden nach und nach unter Kühlung ($t = 0-5^{\circ}$) in 15 ccm rauchende Salpetersäure eingetragen. Das Chinon löst sich dabei auf. Die Lösung gießt man dann in kaltes Wasser, saugt den Niederschlag ab und löst ihn in heißem Aceton, beim Erkalten scheidet sich die Nitroverbindung in langen, gelben Nadeln ab, die bei 255° schmelzen, sich leicht in Benzol, Aceton, Schwefelkohlenstoff, schwer dagegen in Alkohol und Aether lösen.

A n a l y s e:

0,1140 g Substanz gaben 2,6 ccm N, $b = 724$ mm, $t = 15^{\circ}$.

0,1574 g Substanz gaben 3,8 ccm N, $b = 725$ mm, $t = 14^{\circ}$.

Berechnet für

$C_{18}H_{12}O_4NBr_3$:

N = 2,57

Gefunden:

I. II.

2,58

2,74%

Im Anschluß an vorstehende Untersuchungen sind nun von dem einen von uns gemeinsam mit H. Grimm noch weitere Studien über das Reten in Angriff genommen worden, und zwar haben wir zunächst das Verhalten des Retenchinons gegen Organomagnesiumhaloide untersucht. Leitend war für uns der Gedanke, vielleicht auf ähnliche Weise, wie Werner und Grob¹⁾ aus dem Phenanthrenchinon Diphenylphenanthren erhielten, zu ähnlichen interessanten Aufbauprodukten²⁾ des Retens zu gelangen.

Bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Retenchinon entsteht denn auch tatsächlich das 9.10 Dioxydiphenyldihydroreten, und zwar gelangt man auf folgende Weise dazu:

5 g trockenes, fein pulverisiertes Retenchinon werden in ca. 25 g absolutem Aether suspendiert und in kleinen Portionen zu einer Lösung von 8,4 g Phenylmagnesiumbromid in 20 g absolutem Aether (das in der üblichen Weise aus 7,5 g Brombenzol und 0,9 g Magnesium bereitet wird) gegeben, wobei die Heftigkeit der Reaktion durch Abkühlen gemildert wird. Wenn alles Phenanthrenchinon eingetragen ist, erhitzt man noch 1 Stunde am Rückflußkühler. Hierauf gießt man die Flüssigkeit in verdünnte Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus. Beim Verdunsten des Aethers bleibt eine ölige, gelbliche Masse zurück. Nach dem Waschen mit Aether und Umlösen aus Alkohol resultieren weiße Krystalle. Sie zeigen den Schmelzpunkt $173-174^{\circ}$ C. und sind in Wasser unlöslich, löslich in heißem Alkohol und Aether,

¹⁾ Ber. 37, III., 2892.

²⁾ Heiduschka, Habilitationsschrift, München 1909.

leicht löslich in Aceton und Benzol, sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff. In Schwefelsäure ist der Stoff mit roter Farbe löslich, die beim Erwärmen in Gelb und Braun übergeht.

A n a l y s e:

0,1717 g Substanz gaben 0,5363 g CO_2 und 0,1056 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_2$:

Gefunden:

C = 85,66

85,20%

H = 6,71

6,85%

Ueber die Reduktion und Oxydation dieses Dioxydiphenyldihydroretens und über die Einwirkungsprodukte der Organomagnesiumhaloide auf Bromretenchinone und auf das Retenketon werden wir später berichten.

Mitteilungen aus der pharmazeutisch-chemischen Abteilung
des chemischen Universitäts-Laboratoriums (Prof. Naumann)
zu Gießen.

2. Spaltung razemischer Cyanhydrine durch Emulsin.

Von K. Feist.

(Eingegangen den 18. XII. 1909.)

Wie am Benzaldehydecyanhydrin¹⁾ gezeigt worden ist, läßt sich die linksdrehende Modifikation durch Einwirkung von Emulsin auf die razemische Form gewinnen, während die rechtsdrehende Form bei der Synthese von Benzaldehydecyanhydrin in Gegenwart von Emulsin entsteht. S. J. Manson Auld²⁾ hat nun die bemerkenswerte Beobachtung gemacht, daß selbst ohne Gegenwart von Emulsin ein schwach optisch aktives Mandelsäurenitril gebildet wird. Er gibt an: „Benzaldehydecyanhydrin was prepared by the action of hydrochloric acid on a mixture of potassium cyanide and benzaldehyde. After purification, the product was found to have as slight laevorotation.“

Wie er die Güte hatte, mir mitzuteilen, hat er die Synthese in der üblichen Weise aus Benzaldehyd, Cyankalium und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt und das erhaltene Produkt durch Ausschütteln mit Aether getrennt.

¹⁾ Arch. d. Pharm. 247, 226 (1909).

²⁾ Journ. of the Chem. Soc. 95, 929 (1909).