

den Augenblick, in dem der Indigoniederschlag seine Höchstmenge erreicht hat und die Ozonisierung unterbrochen werden muß; anderenfalls muß man diesen Zeitpunkt durch kleine Proben festzuhalten suchen. Der Farbstoff wird nach dem Ausfällen abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet.

Ausbeute 1.25 g = 38.2 % der Theorie.

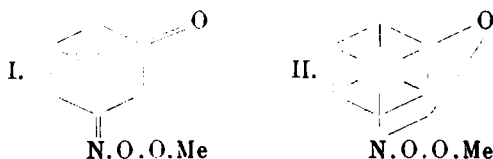
81. O. Stark und O. Garben: Zur Frage der Metachinoide.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 10. Februar 1913)

Seitdem die Chinoid-Anordnung eines Systems von den einen als Ursache der Farbe erkannt, von andern als eventl. mögliche Ursache zugelassen worden ist, fehlt es nicht an Versuchen, auch Metachinoide herauszukonstruieren.

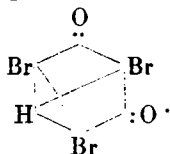
Aus der Tatsache, daß die Alkalisalze farbloser Metanitrophenole gefärbt sind, folgert A. Hantzsch¹⁾ die Existenz metachinoider Verbindungen. Für die farbigen Metallsalze der Metanitrophenole hatte er die folgenden Formelbilder (I und II) in Erwägung gezogen²⁾:



A. Hantzsch schließt die zitierte Betrachtung mit dem Satze:

»Man wird auch die farbigen *m*-Nitro-phenol-Derivate als »*m*-Chinoide« aufzufassen und eben nur anzunehmen haben, daß dieser in Form des einfachsten *m*-Chinons (noch) nicht isolierbare Typus unter gewissen Bedingungen doch reell und stabil wird.«

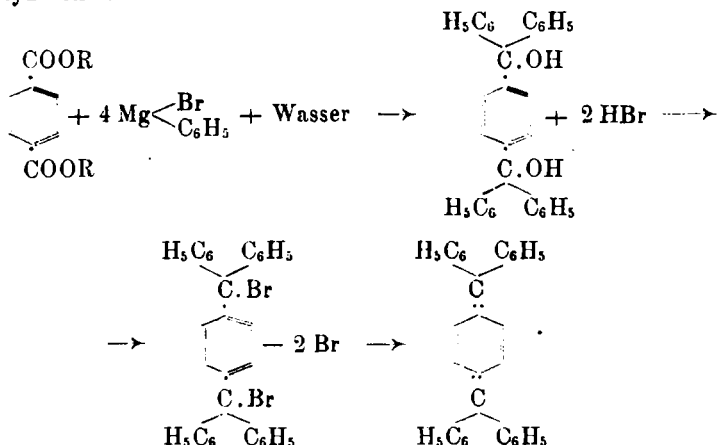
Als metachinoider Körper ist nach den Untersuchungen von Richard Meyer und Curt Desamari³⁾ auch das von Liebermann und Dittler⁴⁾ zuerst dargestellte Tribromresochinon aufzufassen. Meyer und Desamari bedienen sich einer der Formel I analogen Formel, indem sie gekreuzte Bindungen annehmen:



¹⁾ B. 40, 339 [1907]. ²⁾ B. 39, 1095 [1906]. ³⁾ B. 41, 2437 [1908].

⁴⁾ A. 169, 252.

Im Jahre 1904 hat J. Thiele¹⁾, dessen Arbeiten wir die Kenntnis der gefärbten Kohlenwasserstoffe verdanken, das Tetraphenyl-paraxylylen, einen gelben Kohlenwasserstoff, nach den folgenden Formeln synthetisiert:



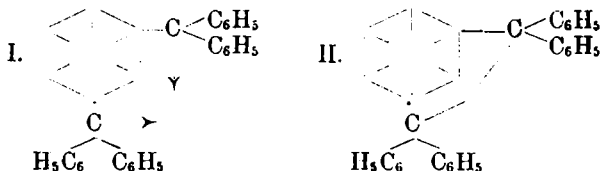
J. Thiele behält sich am Schlusse der Arbeit die Ausdehnung der Reaktion auf andere Di- und Polycarbonsäuren des Benzols vor. Wenn wir trotzdem in der vorliegenden Arbeit Gebrauch von den obigen Reaktionen machten, so geschieht dies, weil wir von inzwischen erst neu eröffneten Gesichtspunkten ausgingen, und ich hoffe, daß uns J. Thiele bei der unbeschränkten Anerkennung seiner Priorität diesen Eingriff entschuldigen wird.

Wendet man die Thieleschen Reaktionen auf den Isophthal-säure-dimethylester an, so erhält man, vorausgesetzt, daß die Reaktion durchführbar ist, einen Körper, der entweder metachinoide Konstitution gemäß den oben aufgeführten Formeln von Hantzsch besitzen oder aber zwei dreiwertige Kohlenstoffatome enthalten muß. Ein Aneinandertreten von zwei Molekeln ist aus sterischen Gründen höchst unwahrscheinlich.

Nach Überwindung einiger experimenteller Schwierigkeiten gelang uns nun die Darstellung eines gelben Kohlenwasserstoffs auf dem angegebenen Weg. Seinen Eigenschaften nach sind wir geneigt, diesen Körper als ein Metachinoid aufzufassen. Der Körper hat sich durch die Molekulargewichtsbestimmung bei Siedetemperatur des Chloroforms (61°) jedenfalls als monomolekular erwiesen. Trotz der großen Reaktionsfähigkeit gegenüber Halogen und Halogenwasserstoffen, die sofort addiert werden, schließen wir aus der relativ großen Beständig-

¹⁾ B. 37, 1463 [1904].

keit gegen Sauerstoff, daß ein Triphenylmethyl-Derivat mit dreiwertigem Kohlenstoff nicht vorliegt. In der Tat liegen die Verhältnisse zur Bildung einer metachinoiden Verbindung sehr günstig. Vorausgesetzt auch, daß primär zwei dreiwertige Kohlenstoffatome auftreten (nach Formel I), so können sich die Valenzreste an den dreiwertigen Kohlenstoffatomen bei der genäherten Stellung leicht vereinigen. Eine Vereinigung liefert aber die von Hantzsch aufgestellte Superoxydformel der Metachinone (II):



Die Grignard-Reaktion zwischen Isophthalsäure-dimethylester und Magnesium-brombenzol vollzog sich äußerst glatt und lieferte annähernd die theoretisch zu erwartende Ausbeute an Rohglykol. Es konnten hierbei jedoch nur relativ geringe Mengen des gewünschten Glykols in krystallinischem Zustand erhalten werden. Als einziges Krystallisationsmittel erwies sich Eisessig. Da die Eisessigmutterlaugen den Ausbeuten an reinem Körper nach scheinbar noch große Mengen gelöst enthalten mußten, so versuchten wir, das in ihnen enthaltene Glykol durch Einleiten von Salzsäure in das schwerer lösliche und höher schmelzende Dichlorid direkt überzuführen. Hierbei machten wir eine überraschende Beobachtung.

Es fiel tatsächlich jetzt die Gesamtmenge des noch gelösten Körpers als Chlorid fast quantitativ aus und zwar bei geeignetem Einleiten der Salzsäure sofort krystallinisch. Wie die weitere Untersuchung ergab, bestand das erhaltene Produkt aus zwei Chloriden, die sich durch ihre außerordentlich verschiedene Löslichkeit in siedendem Ligroin leicht trennen ließen. Das eine, niedrigschmelzende erwies sich identisch mit dem aus reinem Metaglykol gewonnenen Dichlorid. Über die Konstitution des höher schmelzenden können wir bis jetzt nur Vermutungen äußern. Dem einen von uns fiel die große Ähnlichkeit auf, die der erhaltene Körper seinen Eigenschaften nach mit dem Dichlorid des Tetraphenyl-*p*-xylylenglykols von Thiele hatte. Der zum Vergleiche hergestellte Thielesche Körper erwies sich jedoch als nicht identisch mit unserem. Nun hat Schmidlin¹⁾ bei seinen Untersuchungen über Tri-biphenyl-methyl eine eigentümliche

¹⁾ B. 45, 3171 [1912].

Isomerie der Carbinole, Chloride und Kohlenwasserstoffe der Gruppe entdeckt. Die einfachste Annahme, daß das von uns erhaltene höher schmelzende Chlorid ein Isomeres des niedriger schmelzenden Tetra-*m*-xylylen-dichlorids im Schmidlinschen Sinne darstelle, erscheint unwahrscheinlich, da die Schmelzpunktsunterschiede viel zu groß sind. Wir sind vielmehr geneigt, eine weitere Annahme zu machen und die Frage zu erörtern, ob nicht bei der Grignard-Reaktion eine Wanderung der Gruppe $\text{—C(OH)(C}_6\text{H}_5)_2$ aus der *meta*- in die *para*-Stellung stattgefunden hat. Das von uns erhaltene hochschmelzende Dichlorid wäre dann als Isomeres des aus dem Thieleschen Tetraphenyl-*p*-xylylen-glykol dargestellten Chlorids im Schmidlinschen Sinne anzusehen.

Ich will mich auf weitere theoretische Erörterungen hier noch nicht einlassen, sondern mich darauf beschränken, nur die bisher beobachteten Tatsachen mitzuteilen.

Der von uns dargestellte farbige Kohlenwasserstoff ist eine immerhin recht empfindliche Substanz, jedenfalls viel empfindlicher, als die entsprechende *para*-Verbindung. Ein öfteres Umkrystallisieren mußte unter allen Umständen vermieden werden, da hierbei stets neue Zersetzungsprodukte auftraten. Wir machten außerdem die Beobachtung, daß die Löslichkeitsverhältnisse des Körpers sich beim Aufbewahren stark ändern, auch wenn der Körper in einer indifferenten Atmosphäre gegen fremde Agenzien, wie z. B. Luft, geschützt ist. Aus diesen Gründen lieferte die Analyse zunächst nur angenäherte Werte. Die Summe des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts überstieg jedoch stets den Wert von 99% (s. experimenteller Teil). Für die Molekulargewichtsbestimmung, die ein ausgezeichnetes Resultat lieferte, wurde Kohlenwasserstoff verwandt, der nur fünf Stunden alt war.

Nach den bei der Darstellung des Glykols gemachten Erfahrungen bestand die Möglichkeit, daß auch bei der Enthalogenisierung des Dichlorids eine Umlagerung in demselben Sinne eintrat. Wir haben deshalb den von uns dargestellten Kohlenwasserstoff durch vorsichtiges Einleiten von Chlor in die Benzollösung wieder in das Dichlorid der *meta*-Verbindung, von der wir ausgegangen waren, zurückverwandelt. Die völlige Identität der beiden Chloride ist ein weiterer und zwar endgültiger Beweis dafür, daß der von uns erhaltene, gelb gefärbte Kohlenwasserstoff, der sich zudem als monomolekular erwiesen hat, tatsächlich als ein Metachinoid, in dem von Hantzsch ausgesprochenen Sinne, hinzustellen ist.

Experimentelles.

Isophthalsäure-dimethylester. Der aus Kahlbaumscher Isophthalsäure mittels Einwirkung von Phosphorpentachlorid und

Umsetzung des Chlorids durch Methylalkohol gewonnene Dimethylester wurde mehrmals aus einem Gemisch von Methylalkohol und Wasser (1:1) umkrystallisiert, bis er den scharfen Schmp. 66–67° zeigte.

$\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -Tetraphenyl-*m*-xylylenglykol, $C_{22}H_{26}O_2$.

11 g Magnesiumspäne, mit 250 ccm absolutem Äther überschichtet, werden mit 68 g Brombenzol in Reaktion gebracht (nach Grignard). Nach Beendigung der Reaktion läßt man unter ständigem Durchleiten von Wasserstoff innerhalb 2 Stunden eine Lösung von 20 g Isophthalsäure-dimethylester in 300 ccm Benzol und 100 g Anisol in die siedend zu haltende Flüssigkeit tropfen. Es tritt eine gelbrote Färbung des Flüssigkeitsgemisches auf, wobei sich als Reaktionsprodukt feste Massen abscheiden. Nach weiterem einstündigen Kochen auf dem Wasserbad destilliert man Äther und Benzol ab. Das bei 152° siedende Anisol bleibt im Kolben zurück und ermöglicht den Fortgang der Reaktion bei einer höheren Temperatur. Nach Beendigung des Prozesses wird mit Eis zersetzt, mit Essigsäure zur Lösung des Magnesiumhydroxyds angesäuert und der Kolbeninhalt der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei das Anisol und das als Nebenprodukt gebildete Diphenyl abgeblasen werden. Der Destillationsrückstand, eine ölige, beim Erkalten erstarrende, braun gefärbte Masse, wog nach dem Trocknen reichlich 40 g.

Aus einer bei 70° hergestellten, nicht allzu konzentrierten Lösung des Körpers in Eisessig krystallisiert er beim Animpfen nach längerem Stehen in zu Büscheln vereinigten prismatischen Säulen von hellgelber Farbe aus. Das Krystallisationsprodukt nimmt innerhalb dreier Tage ständig zu. Auf diese Weise kann ungefähr der dritte Teil des Rohproduktes als Tetraphenyl-*m*-xylylenglykol gewonnen werden, das nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig rein ist und bei 88° scharf schmilzt. Die krystallisierte Verbindung enthält ein Molekül Krystallessig gebunden, der durch mehrtägige Behandlung des Körpers im Vakuum bei 60–100° weggeht, wobei man zweckmäßig, um ein Schmelzen zu vermeiden, die Temperatur ganz langsam steigert. Krystallessig-frei schmilzt der Körper bei 112–113°. Einen Körper von demselben Schmelzpunkt erhält man auch, wenn man das krystallessig-haltige Produkt aus Ligroin umkrystallisiert. Die aus Eisessig umkrystallisierte Substanz gab nach dem Trocknen im Vakuum über festem Ätzkali folgende Analysenwerte:

0.2202 g Sbst.: 0.6563 g CO_2 , 0.1254 g H_2O .

$C_{22}H_{26}O_2 + C_2H_4O_2$. Ber. C 81.27, H 5.98.

Gef. » 81.29, » 6.37.

Krystallessigsäure:

0.2017 g Sbst. verloren 0.0251 g. — 0.2527 g Sbst. verloren 0.0300 g.

1 Mol. $C_2H_4O_2$: $C_{32}H_{26}O_2$.

Ber. Krystallessig 11.95. Gef. Krystallessig 11.91, 11.87.

 $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -Tetraphenyl-*m*-xylylendichlorid, $C_{32}H_{24}Cl_2$.

Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in eine Eisessiglösung des Glykols fällt das Dichlorid sofort in schwach gelb gefärbten Nadelchen aus. Durch Umkrystallisieren aus Ligroin wird es rein weiß erhalten und zeigt dann den Schmp. 137° , indem es bei 135° zu sintern beginnt. Das Dichlorid erfährt durch Wasser und Alkohol eine Hydrolyse resp. Alkoholyse. Beim Umkrystallisieren aus Äthylalkohol erhält man einen gut krystallierten Körper vom Schmp. 115° (noch nicht näher untersucht).

0.1317 g Sbst.: 0.3863 g CO_2 , 0.0601 g H_2O . — 0.2443 g Sbst.: 0.7148 g CO_2 , 0.1216 g H_2O .

$C_{32}H_{24}Cl_2$. Ber. C 80.17, H 5.01.

Gef. » 79.99, 79.90, » 5.10, 5.41.

Zur Bestimmung des Halogengehaltes bedienten wir uns des folgenden einfachen und bequemen Titrationsverfahrens. Die Substanz (0.8—1.0 g) wird in überschüssigem Alkohol aufgelöst und mit 50 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge übergossen. Hierbei scheidet sich das Glykol als milchweiße Trübung aus, die durch weiteren Zusatz von Alkohol wieder geklärt wird. Nach kurzem Erwärmen titriert man direkt unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator die unverbrauchte Natronlauge mit $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure zurück.

0.8643 g Sbst. verbrauchten 37.0 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH. — 1.0337 g Sbst. verbrauchten 42.25 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH.

$C_{32}H_{24}Cl_2$. Ber. Cl 14.86. Gef. Cl 15.18, 14.86.

 $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -Tetraphenyl-*m*-xylylendibromid, $C_{32}H_{24}Br_2$.

Das Bromid läßt sich auf analoge Weise wie das Dichlorid durch Einleiten von Bromwasserstoff erhalten. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Ligroin wird es in Form von weißen Nadelchen vom Schmp. 167 — 168° gewonnen. Die Titration nach dem geschilderten Verfahren lieferte folgende Werte:

0.2337 g Sbst. verbrauchten 8.25 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH.

$C_{32}H_{24}Br_2$. Ber. Br 28.17. Gef. Br 28.26.

Tetraphenyl-*m*-xylylen, $C_{32}H_{24}$.

Wir bedienten uns bei der Darstellung des Kohlenwasserstoffs des von Schmidlin für die Gewinnung von Triphenylmethyl gearbeiteten Gombertschen Verfahrens¹⁾. Auch die von ihm angege-

¹⁾ B. 41, 423 [1908].

bene Apparatur wurde von uns benutzt. Als Enthalogenisierungsmittel verwandten wir ein Gemisch von Zinkstaub und fein pulverisierter Dewardascher Legierung, das schon in der Kälte einzuwirken beginnt.

4 g reines Dichlorid wurden mit 150 ccm Benzol überschichtet, 6 g Dewardasche Legierung vermischt mit 6 g Zinkstaub eingetragen und in einer Wasserstoffatmosphäre eine Stunde lang zum Sieden erhitzt. Nachdem nach der Schmidlinschen Weise abfiltriert und eingeeengt war, schied sich auf Zusatz von Ligroin nach dem Erkalten aus der goldgelben, rötlich fluorescierenden Lösung der Kohlenwasserstoff in prächtig gelben, undeutlichen Nadelchen ab.

Für die Analyse wurde der Körper im Kohlensäure gefüllten Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Paraffin mehrere Tage getrocknet. Die Substanz schmolz im zugeschmolzenen Röhrchen unscharf zwischen 210 und 220°, wobei völlige Zersetzung eintrat.

0.1139 g Sbst.: 0.3845 g CO₂, 0.0648 g H₂O. — 0.0852 g Sbst.: 0.2898 g CO₂, 0.0498 g H₂O.

C₃₂H₂₁. Ber. C 94.12, H 5.88.
Gef. » 92.07, 92.77, » 6.53, 6.54.

Der Körper, der mit Benzol scheinbar sehr leicht übersättigte Lösungen bildet, läßt sich aus heißem Ligroin umkrystallisieren. Da hierbei jedoch stets Zersetzungsprodukte eintraten, die den Körper nur noch unreiner werden ließen, wurde ein Umkrystallisieren für die Molekulargewichtsbestimmung vermieden. Die Bestimmung erfolgte im Landsberg-Ryiberschen Apparat mit Chloroform als Lösungsmittel. Der hierzu verwandte Kohlenwasserstoff war 5 Stunden alt, da, wie schon hervorgehoben wurde, die Löslichkeitsverhältnisse beim Altern sich rasch ändern.

33.06 g Chloroform, 0.38.07 g Sbst., 0.100° Temp.-Erhöhung.

C₃₂H₂₁. Mol.-Gew. Ber. 408. Gef. 404.

Rückverwandlung des Kohlenwasserstoffs in das Dichlorid.

In die frisch dargestellte Lösung des Kohlenwasserstoffs in Benzol wurde in der Kälte vorsichtig Chlor eingeleitet, bis eben Entfärbung eintrat. Nach Abdestillieren des Benzols im Vakuum wurde der Rückstand aus Ligroin umkrystallisiert und das Dichlorid vom Schmp. 135—138° erhalten.

Verhalten des Kohlenwasserstoffs gegen Sauerstoff.

Während Triphenylmethyl und seine Homologen sich durch eine große Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff auszeichnen, ist der von uns erhaltene Kohlenwasserstoff gegen Luft und selbst gegen Sauerstoff relativ beständig. Bei tagelangem Durchleiten von Sauerstoff durch die Benzollösung tritt zwar allmählich Aufhellung der Farbe

ein unter Abscheidung eines weißen Produktes, doch waren die getrockneten Soxhlet-Filter, die zum Filtrieren gebraucht waren, nach wochenlangem Liegen an der Luft noch intensiv gelb gefärbt.

Isolierung der höher schmelzenden Isomeren.

Das durch Fällen der Mutterlaugen des Rohglykols mit Chlorwasserstoff erhaltene Chlorid wurde längere Zeit mit Ligroin gekocht. Die hierbei unlöslich gebliebenen Rückstände wurden aus Benzol umkrystallisiert, in dem event. noch anhaftendes Metachlorid sehr leicht löslich ist, und deswegen in Lösung bleibt. Die Schmelzpunkterscheinung war analog, wie bei dem Parachlorid. Schmp. 236—238°. Die Titration ergab folgenden Wert:

0.4299 g Sbst. verbrauchten 18.4 ccm $\frac{N}{10}$ -NaOH.

$C_{33}H_{24}Cl_2$. Ber. Cl 14.86. Gef. Cl 15.17.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Dichlorid mittels Natronlauge verseift und aus dem Verseifungsprodukt durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol eine dem Dimethyläther des Tetraphenyl-*p*-xylylenglykols analoge Verbindung erhalten. Unser Produkt schmolz bei 187—188°.

Der von Thiele und Ballhorn erhaltene Dimethyläther, dessen Schmelzpunkt zu 181—182.5° wir bestätigen konnten, zeigte, mit unserem Produkt gemischt, eine Schmelzpunktsdepression von 3—4°.

Die Analyse unseres Produktes ergab folgende Werte:

0.1252 g Sbst.: 0.3960 g CO_2 , 0.0770 g H_2O .

$C_{34}H_{30}O_2$. Ber. C 86.81, H 6.38.

Gef. > 86.26, > 6.43.

Das aus dem Dimethyläther durch Bromwasserstoff erhaltene Bromid schmolz bei 242°, während das von Thiele und Ballhorn erhaltene Bromid bei 270—272° schmilzt.

Aus dem Chlorid konnte in Benzollösung mittels der De-wardaschen Legierung eine tiefgelb gefärbte Kohlenwasserstofflösung erhalten werden, die eine typisch gelbe Farbe und rötliche Fluoreszenz zeigte.

Obwohl wir vorläufig das erhaltene hoch schmelzende Dichlorid als Dichlorid eines Tetraphenyl-*p*-xylylenglykols ansprechen wollen, müssen wir noch weitere Versuche anstellen, ehe wir ein abschließendes Urteil über die von uns vermutete Gruppenwanderung im Molekül fällen.

Eines dürfte indes aus unserer Arbeit vor allem hervorgehen, daß an der Existenz von Metachinoiden nicht zu zweifeln ist.