

152. Rudolf Pummerer und Emil Cherbuliez:
Polymerisation von Methylen-chinonen zu cyclischen Dehydrophenolen.

(3. Mitteilung¹⁾ über die Oxydation der Phenole.)

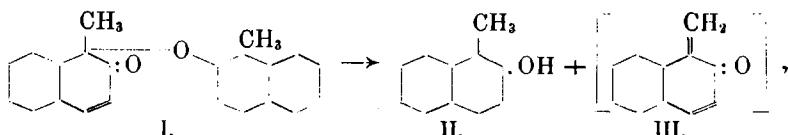
[Aus dem Chem. Laborat. der Bayr. Akademie der Wissenschaft. zu München.]

(Eingegangen am 12. Mai 1919.)

Theoretischer Teil.

1. Dehydro-dinaphthol-äthan (IV).

Dehydro-[methyl-1-naphthol-2] (I.) zerfällt beim Erhitzen in Xylollösung nach unseren früheren Versuchen in gleiche Teile Methyl-1-naphthol-2 (II.) und Methylen-chinon (Naphtho-chinon-1,2-methid-1)²⁾ (III.):

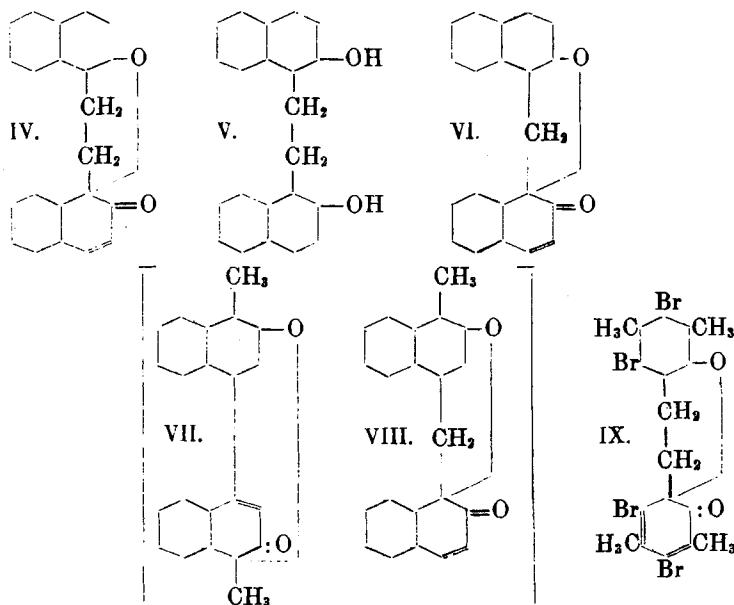


welches jedoch in monomolekularer Form nicht gefaßt werden konnte, da es sich sofort zu einer höher molekularen Verbindung polymerisiert. Diesen alkaliunlöslichen, schwefelgelben Körper haben wir inzwischen krystallisiert erhalten, er ist nach der Molekulargewichtsbestimmung durch Zusammenlagerung zweier Moleküle des Methylen-chinons entstanden. Daß hierbei Kondensation am Kohlenstoff eingetreten ist, geht aus dem Verhalten der Substanz gegen Reduktionsmittel, wie Eisessig und Zinkstaub, hervor. Dabei entsteht leicht und quantitativ ein farbloses, zweiseitiges, hochschmelzendes Naphthol, auf ein Molekül des Polymerisationsprodukts werden zwei Atome Wasserstoff aufgenommen. Beide Sauerstoffatome sind in der reduzierten Substanz als Hydroxylgruppen vorhanden, wie aus der Bildung eines Diacetyl-derivats hervor-

¹⁾ 2. Mitteilung: R. Pummerer und E. Cherbuliez, B. 47, 2957 [1914]. Vergl. auch Dr. E. Cherbuliez, Inaug.-Dissert., München 1918, gedruckt bei Gebr. Seemann & Co., Zürich.

²⁾ Auf Anregung von Hrn. Prof. R. Stelzner erinnere ich an die Bedenken, die schon Bistrzycki (B. 36, 2336 [1903]) gegen die Bezeichnung »Methylen-chinone« erhoben hat, da man nach den geltenden Nomenklatur-Gebräuchen damit eigentlich Verbindungen wie CH₄[C₆H₄(O)₂]_n ausdrücken sollte. Bistrzycki schlug vor, derartige Verbindungen »Chino-methane« zu nennen, der von Sachs (B. 38, 3688 [1905]) empfohlene Name »Chinon-methide« ist jedoch im Gebrauch noch bequemer und in leicht verständlicher Analogie mit Chinon-imid u. dergl. gebildet. Er ist auch in den »Literaturregistern« bereits eingeführt.

geht. Somit ist nicht etwa Zusammenlagerung unter Ätherbildung eingetreten. Der neue Dioxykörper liefert sehr leicht das gelbe Ausgangsmaterial zurück¹⁾, am besten mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung. Das Polymerisationsprodukt ist deshalb als cyclischer Chinoläther zu betrachten und zeigt auch tatsächlich die größte Ähnlichkeit mit dem früher untersuchten²⁾ Dehydro-[α,β -dinaphthol-methan] (VI.) Wie dieses, entfärbt der neue Dehydrokörper in Acetonlösung Permanganat, liefert auch mit einem Überschuß von Phenylhydrazin nur ein Monophenylhydrazon und ist zum Unterschied von den offenen Dehydro-naphthalen auch in der Hitze gegen Hydrochinon beständig.



Deshalb nehmen wir für den neuen cyclischen Chinoläther die Konstitution eines Dehydro-[α,β -dinaphthol-2-äthans] (IV.) an. Die Kohlenstoff-Kondensation ist hiernach an der reaktionsfähigsten Stelle der Methylen-chinon-Moleküle, nämlich der freien Methylengruppe, eingetreten. Die leichte Rückverwandlung des als α,β -Dinaphthol-2-äthan (V.) anzusprechenden Reduktionsprodukts in den Dehydrokörper ist bei der *ortho*-Stellung beider Hydroxylgruppen zur Äthangruppe leicht zu verstehen. Die weiteren für den Dehydro-

¹⁾ Schon die warmen Lösungen in indifferenten Solventien färben sich bei Luftpzutritt allmählich gelb. ²⁾ Siehe Fußnote 1 auf S. 1392.

körper noch denkbaren Formeln VII und VIII sind wegen der darin angenommenen *m*-Brücken sehr unwahrscheinlich. Für die Äthan-formel spricht ferner eine unten noch näher erläuterte Beobachtung von Fries und Kann¹⁾ in der Benzolreihe, bei der es sich ebenfalls um die Überführung eines Methylen-chinons in ein Diphenol-äthan handelt.

2. Dehydro-[dibrom-6,6'- α,β -dinaphthol-2-äthan].

Genau dieselbe Reaktionsfolge wie bei der Zersetzung des Dehydro-[methyl-naphthols] haben wir auch bei dessen Dibromderivat, dem Dehydro-[methyl-1-brom-6-naphthol-2], angetroffen. Das hier durch Zersetzung intermediär entstehende gebromte Methylenchinon ist als solches ebenfalls unbeständig und liefert durch analoge Polymerisation das Dehydro-[dibrom-6,6'- α,β -dinaphthol-2-äthan], den dritten Vertreter der cyclischen Chinol-äther.

Auch in diesem Falle wird mit einem Überschuß von Phenylhydrazin nur ein Monophenylhyrazon erhalten, Reduktion des Dehydrokörpers mit Eisessig und Zinkstaub liefert das gebromte Dinaphthol-äthan, aus dem durch Ferricyankalium wieder das Ausgangsmaterial zurückgebildet wird.

3. Das Problem der Isolierung von monomolekularen, in der Methylengruppe unsubstituierten Methylen-chinonen (Chinon-methiden).

Bereits auf Grund unserer früheren Beobachtungen²⁾ waren uns Zweifel gekommen, ob den in der Literatur beschriebenen Methylen-chinonen im engeren Sinne, d. h. jenen mit unsubstituierter Methylengruppe, wirklich das einfache Molekulargewicht zukomme, um so mehr, als keine veröffentlichten Molekulargewichtsbestimmungen oder Titrationen die Auffassung experimentell stützen. Unsere Zweifel haben sich im Lauf der vorliegenden Arbeit noch ganz bedeutend verstärkt.

Zincke, Fries sowie deren Mitarbeiter³⁾ haben außer den gelben Verbindungen, die sie als Methylenchinone auffassen, daneben noch häufig farblose trimolekulare Polymere beobachtet, in einem Fall auch ein farbloses dimolekulares Produkt⁴⁾. Wir

¹⁾ A. 353, 335 [1907]. ²⁾ 2. Mitt., a. a. O.

³⁾ Th. Zincke, A. 328, 294 [1903]; K. Fries und E. Hübner, B. 39, 435 [1906]; K. Fries und K. Kann, A. 353, 335 [1907]; Th. Zincke und C. v. Hohorst, A. 353, 357 [1907]; Th. Zincke u. W. Klostermann, B. 40, 679 [1907].

⁴⁾ Aus 6-Brom-*o*-isodurylen-chinon, Zincke und Hohorst, a. a. O., S. 375.

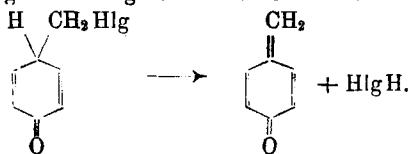
haben im Vorstehenden gezeigt, daß die Methylen-chinone auch zu gelben dimolekularen Verbindungen von der Konstitution cyclischer Dehydrokörper zusammentreten können, deren Reaktionsfähigkeit bezw. -trägheit mit jener der beschriebenen Methylen-chinone durchaus auf einer Stufe steht.

Die sieben in der Literatur beschriebenen, in der Methylengruppe unsubstituierten Methylen-chinone sind nach zwei Methoden gewonnen worden. Die erste beruht auf der Einwirkung von salpetriger Säure in irgend einer Form auf Phenole und geht über die Chinonole mit oder ohne Isolierung dieser Zwischenprodukte. Für drei nach diesem Verfahren hergestellte Verbindungen, nämlich das Tetrachlor-[*p*-methylene-chinon]¹⁾ (die einzige *para*-Verbindung), das *o*-Naphtho-[methylene-chinon] und dessen 6-Bromderivat haben wir schon früher²⁾ nachgewiesen, daß es sich um offene Dehydro-phenole der Bruttoformel (Phenol—H)₂ handelt, die zum Ausgangsphenol reduzierbar und nach unserer jetzigen Kenntnis als aromatische Chinoläther vom Typus I anzusprechen sind. Da diese Körper beim Erwärmen ihrer Lösungen zum Teil (s. o.) unter Bildung von Methylen-chinon zerfallen, ist es klar, daß die genannten Autoren an den Lösungen die typischen Additionsreaktionen der Methylen-chinone studieren konnten.

Der zweite zur Herstellung von Methylen-chinonen beschrittene Weg führt über die interessante Körperklasse der Pseudohalogenide, die bei Einwirkung schwach alkalischer Mittel Halogenwasserstoff abspalten³⁾. Die in der Methylengruppe unsubstituierten Methylen-chinone dieser Herstellungsart sind schon ihren Entdeckern durch die überraschende Reaktionsträgkeit⁴⁾ aufgefallen: bei stundenlangem Kochen mit Methylalkohol, Eisessig, Acetylchlorid oder Essigsäure-anhydrid zeigen sie keine nennenswerten Veränderungen.

¹⁾ Über diese Verbindung sind am Schluß dieser Arbeit noch einige weitere experimentelle Angaben aufgeführt, die für ihre Konstitution als Dehydro-phenol sprechen. ²⁾ 2. Mitt., a. a. O.

³⁾ Der Vorgang wurde folgendermaßen formuliert:



⁴⁾ Es sind nur unsubstituierte *o*-Derivate so erhalten worden. In der Methylengruppe substituierte *p*-Derivate dieser Herstellungsart verhalten sich n Bezug auf Additionen normal, z. B. *p*-Äthyliden-chinone. Th. Zincke, O. Siebert und H. Reinbach, A. 322, 174 [1902].

Daß es sich auch hier wie oben um die Entstehung offener Chinoläther der Formel I handeln könnte, ist schon nach der Bildungsweise ausgeschlossen. Dagegen können wir das Fehlen der für Methylen-chinone typischen Additionsreaktionen bei diesen Verbindungen sehr gut begreifen, wenn wir sie als Analoge der im Vorstehenden beschriebenen cyclischen Dehydrokörper der Bruttoformel (Phenol—2H), — Formel IV — betrachten dürfen. Der Vorgang wäre hiernach zunächst wohl im Sinne der Abspaltung von Halogenwasserstoff verlaufen, das primär gebildete monomere Methylen-chinon hätte sich aber während der Aufarbeitung bereits zum cyclischen Dehydrokörper polymerisiert.

In einem Falle, bei der Beschreibung des Dibrom-dimethyl-[*o*-methylene-chinons] von Fries und Kann¹⁾, findet sich sogar bereits eine experimentelle Stütze für diese Auffassung, auf die wir kurz hinweisen möchten. Das betreffende Methylen-chinon liefert nach den genannten Autoren bei der Reduktion mit Zink und Chlorwasserstoff in Äther keine Spur des Ausgangsphenols zurück, sondern ein seiner Konstitution nach durch Synthese sichergestelltes Diphenoläthan. Diese Reaktion wird von ihren Entdeckern als pinakonartige Reduktion zweier Moleküle Methylen-chinon betrachtet. Bei der gleichzeitig hervorgehobenen abnormalen Reaktionsträgheit dieses Methylen-chinons liegt es aber jetzt nach unseren Ergebnissen doch sehr nahe, die Verbindung als einen cyclischen Dehydrokörper der Formel IX und somit als Analoges des oben beschriebenen Dehydro-[dianaphthol-äthans] aufzufassen²⁾.

Nach unseren Erfahrungen müssen wir die wahren Methylen-chinone mit unsubstituierter Methylengruppe — auch die der *ortho*-Reihe, bei denen dies bezweifelt wurde³⁾ —, als sehr reaktionsfähige und polymerisationsfähige Verbindungen ansehen. Es erscheint uns daher angesichts der Literaturangaben sehr zweifelhaft, ob es bisher überhaupt schon in einem Falle geglückt ist, ein monomolekulares Methylen-chinon mit unsubstituierter Methylengruppe zu isolieren. Jedenfalls stellt diese Frage neue experimentelle Aufgaben.

Zur Durchführung der vorliegenden Untersuchung standen uns Mittel aus der Koenigs'schen Adolf-von-Baeyer-Jubiläumsstiftung zur Verfügung, für deren Überlassung wir der Bayr. Akademie der Wissenschaften unseren ehrerbietigen Dank aussprechen.

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Einer experimentellen Prüfung der Frage, die uns bisher nicht möglich war, soll damit nicht vorgegriffen werden.

³⁾ K. Fries und E. Hübner, B. 39, 435 [1906].

*Versuche.***I. Dehydro-[α , β -dinaphthol-2-äthan.]****a) Darstellung von Dehydro-[methyl-1-naphthol-2] (I.).**

Das als Ausgangsmaterial dienende Dehydro-[methyl-1-naphthol-2] wird, wie früher angegeben, aus Methyl-1-naphthol-2 durch Oxydation mit Ferri-cyanikalium in schwach alkalischer Lösung dargestellt. Die Reinigung geschieht jedoch besser nicht durch Umkristallisieren aus Essigester, vielmehr wird die abgesaugte und gut abgepreßte, noch feuchte Masse mit ihrem eigenen Gewicht an Aceton digeriert, wobei sie krystallinisch wird. Die abfiltrierten Krystalle werden in der doppelten Menge Aceton am Wasserbad gelöst, beim Erkalten und allmählichem Wasserzusatz scheiden sich 75 % der berechneten Menge an Dehydro-methyl-naphthol vom Schmp. 130° (unkorr.) ab, das für präparative Zwecke genügend rein ist.

b) Darstellung von Dehydro-[α , β -dinaphthol-2-äthan] (IV.) durch Zersetzung von Dehydro-[methyl-1-naphthol-2] in kochendem Xylol.

1 g Dehydro-[methyl-naphthol] wird in 5 ccm Xylol $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht, die erkaltete Xylo-lösung an der Maschine erschöpfend mit 5-n. Natronlauge ausgeschüttelt. Die vereinigten alkalischen Extrakte liefern durch Ansäuern und Umkristallisieren aus Wasser 0.4 g Methyl-naphthol vom Schmp. 107—108° (reines Methyl-naphthol, Schmp. 110°, Mischprobe).

Die gewaschene und getrocknete Xylo-lösung hinterläßt nach dem Eindampfen im Vakuum ein gelbes Öl, das nach dem Übergießen mit Essigester beim Reiben mit einem Glasstab, rascher durch Impfen, fast vollständig erstarrt. Ausbeute an krystallisiertem Rohprodukt 0.4 g. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus 30 Tln. 96-proz. Alkohol erhält man das Dehydro-[dinaphthol-äthan] in gelben Prismen vom Schmp. 143° (korrig.).

Zur Analyse wurde ein viermal umkristallisiertes Produkt verwendet, die Verbrennung im Platinschiffchen mit nachgeschaltetem Kontaktstern ausgeführt.

0.1585 g Sbst.: 0.4889 g CO₂, 0.0753 g H₂O.

C₂₂H₁₆O₂. Ber. C 84.55, H 5.17.

Gef. » 84.10, » 5.31.

Molekulargewichtsbestimmung:

0.2718 g Sbst. in 25.55 g Benzol (K = 50). Depr. 0.163°.

C₂₂H₁₆O₂. Mol.-Gew. Ber. 312. Gef. 317.

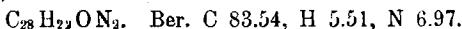
Die Zersetzung in kochendem Eisessig findet ganz ebenso statt, die Ausbeute an Dehydro-[dinaphthol-äthan] ist etwas geringer wegen Bildung von Schmieren, die wahrscheinlich Additionsprodukte des Eisessigs an das Methylen-chinon enthalten.

c) Phenylhydrazon.

0.5 g Dehydrokörper werden in 25 ccm Sprit mit dem gleichen Gewicht Phenylhydrazin und einigen Tropfen konz. Salzsäure 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die dunkelrote Flüssigkeit wird noch heiß mit Wasser versetzt, bis in der Wärme schon eine reichliche Krystallisation auftritt.

Durch Umkristallisieren der gelbroten Schüppchen aus 70 Tln. Eisessig erhält man das Monophenylhydrazon in glänzenden Plättchen vom Schmp. 233° (korrig.).

0.1407 g Sbst.: 0.4305 g CO₂, 0.0721 g H₂O. — 0.1383 g Sbst.: 8.9 ccm N (24°, 719 mm).



Gef. » 83.47, » 5.73, » 6.82.

Aus den Mutterlaugen kommen nach längerem Stehen neben den Schuppen auch lange, zu Warzen vereinigte Nadeln heraus, die denselben Schmelzpunkt zeigen.

d) Reduktion zu α, β -Dinaphthol-2-äthan (V.).

Dehydro-[dinaphthol-äthan] wird in der zehnfachen Menge Eisessig mit Zinkstaub kurz aufgekocht, bis die Lösung entfärbt ist. Auf Wasserzusatz scheidet sich eine dicke, weiße Fällung aus, die wiederholt aus Xylol umkristallisiert, das Dinaphthol-äthan in kleinen verwachsenen Platten vom Schmp. 253° (korrig.) liefert. Der Schmelzpunkt wurde unter Kohlensäure genommen, da sich die Substanz beim Schmelzen wie beim Erhitzen in Lösung durch Oxydation gelbfärbt.

Die Substanz ist in nicht zu konzentrierter Lauge löslich, auf Zusatz von mehr Natronlauge scheidet sich ein in glänzenden Schuppen krystallisierendes Natriumsalz ab.

Das nicht gut krystallisierende Dinaphthol-äthan enthält wahrscheinlich etwas Monoacetylverbindung beigemischt. Die Zahlen übereinstimmender Analysen ergaben bei guten H-Werten um 0.7 % zu kleine C-Werte, das Diacetylderivat dagegen ergab besser stimmende Zahlen.

Diacetylderivat, Dinaphthol-äthan wurde $\frac{1}{2}$ Stunde am Luftkühlrohr mit Essigsäure-anhydrid gekocht, eine durch beginnende Gelbfärbung sich bemerkbar machende Oxydation durch sofortigen Zusatz von etwas Eisessig und Zinkstaub vollständig behoben. Das erkaltete Filtrat, das schon einen Teil des Acetylderivats in schneeweißen Krystallen ausfallen ließ, wurde durch Eingießen in Wasser ganz gefällt. Beim Umkristallisieren aus Benzin (Sdp. 120—130°) erhält man das Diacetyl-[dinaphthol-äthan] in länglichen Tafeln von

monoklinem Habitus, deren Schmp. 233—234° (korrig.) mit dem des zuerst auskristallisierten Rohprodukts übereinstimmt.

Bei kürzerem Kochen erhält man infolge unvollständiger Acetylierung sehr schlecht schmelzende Produkte. Das Diacetyl derivat ist in verdünnter Natronlauge unlöslich.

5.77 bezw. 6.58 mg Sbst.: 16.67 bezw. 18.995 mg CO₂, 3.05 bezw. 3.315 mg H₂O.

C₂₆H₂₂O₄ (Diacetyl derivat). Ber. C 78.35, H 5.58.
Gef. » 78.78, 78.72, » 5.91, 5.64.

[C₂₄H₂₀O₃ (Monoacetyl derivat). Ber. » 80.85, » 5.67.]

e) Rückoxydation des Dinaphthol-äthans zum Dehydrokörper:

In verdünnt alkalischer Lösung mit Ferricyankalium behandelt, liefert Dinaphthol-äthan unter Verlust zweier Wasserstoffatome den Dehydrokörper zurück. 0.18 g Sbst. wurden mit 0.72 g (4 Mol.) K₃Fe(CN)₆ oxydiert, nach dem Abfiltrieren des gelben Niederschlags wurde mit Permanganat zurücktitriert. 5 ccm des Filtrats verbrauchten 1.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. MnO₄K. 5 ccm des mit Ferrohydroxyd behandelten Filtrats verbrauchten 3.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. MnO₄K. Es war also nur die Hälfte des Ferricyankaliums verbraucht worden. Aus dem gelben Reaktionsprodukt konnten mit verdünntem Alkohol Krystalle vom Schmp. 135° erhalten werden, die bei der Mischprobe mit Dehydro dinaphthol-äthan (140°) bei 138° schmolzen.

2. Dehydro-[dibrom-6,6'- α , β -dinaphthol-2-äthan].

a) Darstellung von Dehydro-[brom-6-methyl-1-naphthol-2].

Das als Ausgangsmaterial dienende Naphtholderivat wird, wie früher angegeben, dargestellt, aber analog dem nicht bromierten Körper feucht von der Nutsche weg mit dem gleichen Gewicht Aceton kalt digeriert. Dabei verwandelt es sich sofort in einen Krystallbrei der höher schmelzenden (144°) Modifikation des Dehydrokörpers. Nach Auflösen in 4 Tln. heißen Acetons erhält man durch Abkühlen und Wasserzusatz 80% der berechneten Menge an gut krystallisiertem Dehydropunkt.

b) Darstellung von Dehydro-[dibrom-dinaphthol-äthan].

1 g Dehydro-[brom-methyl-naphthol] wird in 10 ccm Xylool $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht. Die Xyollolösung wird genau wie bei dem bromfreien Derivat durch Ausschütteln mit Lauge und Eindampfen im Vakuum aufgearbeitet. So erhält man einerseits 0.4 g Brom-methyl-naphthol vom Schmp. 124—126° (reines Brom-methyl-naphthol, Schmp. 129°), anderseits 0.4 g eines bei 171—174° schmelzenden Krystall-

mehls. Dieses liefert beim Umkristallisieren aus 20 Tln. Essigester das Dehydro-[dibrom-dinaphthol-äthan] in gelben Prismen vom Schmp. 177° (korrig.).

Die Substanz ist warm in den gebräuchlichen Solvenzien ziemlich löslich und kristallisiert beim Erkalten wieder aus. In konz. Schwefelsäure löst sie sich zunächst gelb, die Farbe geht dann über grün nach rotbraun. In Aceton oder Pyridinlösung entfärbt sie Permanganat, Hydrochinon oxydiert sie auch beim Erwärmen nicht.

0.1594 g Sbst.: 0.3299 g CO₂, 0.0436 g H₂O.

C₂₂H₁₄O₂Br₂. Ber. C 56.17, H 3.00.

Gef. » 56.44, » 3.06.

Molekulargewichtsbestimmung:

0.2485 g Sbst. in 23.45 g Benzol (K = 50). Depr. 0.116°.

C₂₂H₁₄O₂Br₂. Mol.-Gew. Ber. 470. Gef. 457.

c) Phenylhydrazon.

0.5 g Dehydrokörper werden in 25 ccm Eisessig mit dem gleichen Gewicht Phenylhydrazin und ein paar Tropfen konz. Salzsäure vorsichtig bis zum Sieden erhitzt, bis in der dunkelroten Flüssigkeit in der Hitze Krystallisation von Nadeln beginnt. Durch mehrfaches Umkristallisieren der beim völligen Erkalten ausgeschiedenen Substanz aus 150 Tln. Alkohol oder 100 Tln. Eisessig erhält man das Phenylhydrazon in kleinen, verwachsenen, rotbraunen Nadelchen vom Schmp. 237—238° (korrig.). Bei langsamer Verdunstung einer alkoholischen Lösung entstehen dicke Prismen von gleichem Schmelzpunkt.

0.1338 g Sbst.: 6.4 ccm N (19°, 719 mm).

C₂₈H₂₀ON₂Br₂. Ber. N 5.02. Gef. N 5.19.

Der aus der salzauren Eisessig-Mutterlauge mit viel Wasser ausgefällte, mit etwas Phenylhydrazon verunreinigte Dehydrokörper kann einer erneuten Behandlung mit Phenylhydrazin in Eisessig unterworfen werden. Bei zu langem Erhitzen der Reaktionsflüssigkeit tritt Zersetzung ein.

d) Reduktion zu Dibrom-6,6'-[α,β-dinaphthol-2-äthan].

1 Tl. Dehydrokörper wird in 50 Tln. kochenden Eisessigs gelöst und mit Zinkstaub versetzt, bis nach wenigen Augenblicken vollständige Entfärbung eingetreten ist. Die filtrierte Lösung läßt beim Abkühlen, mit etwas Wasserzusatz fast quantitativ, das Äthan in Form feiner, farbloser zu Flocken vereinigten Nadelchen fallen. Durch Umkristallisieren aus 65 Tln. Xylol erhält man das Dibrom-[dinaphthol-äthan] in büschelförmig gruppierten Nadelchen vom Schmp. 275° (unter CO₂ korrig.).

0.1244 g Sbst.: 0.2562 g CO₂, 0.0397 g H₂O.

C₂₂H₁₆O₂Br₂. Ber. C 55.92, H 3.43.

Gef. » 56.17, » 3.57.

In nicht zu konzentrierter Lauge ist die Substanz leicht löslich, aus heißer konzentrierter Lösung in Alkali scheidet sich beim Abkühlen ein Alkalosalz ab. Die alkalische Lösung liefert mit Ferri-cyanikalium einen Niederschlag, aus dem sich Dehydro-[dibrom-dinaphthol-äthan] isolieren läßt.

3. Dehydro-[tetrachlor-p-kresol].

Darstellung. Dehydro-[tetrachlor-p-kresol] ist die von Zincke entdeckte und als Tetrachlor-[*p*-methylen-chinon] angesprochene Verbindung, die dieser Forscher bei der Einwirkung von heißem Methylalkohol auf das Chinitrol aus Tetrachlor-*p*-kresol erhalten hat¹⁾. Die dort angegebene Ausbeute läßt sich noch um reichlich 10 % verbessern, wenn man die Einwirkung des Methylalkohols bei Zimmertemperatur vornimmt (20°). Feingepulvertes Chinitrol (5 g) werden in einer Reibschale mit Methylalkohol (25 ccm) verrieben und unter wiederholtem Verreiben zwei Stunden in einem leeren Exsiccator stehen gelassen. Dann wird abgesaugt, mit Methylalkohol und schließlich mit etwas Petroläther nachgewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute übersteigt 80 % der berechneten Menge.

Oxydationswert. In der zweiten Mitteilung wurde gezeigt, daß Dehydro-[tetrachlor-p-kresol] nur die Hälfte des für Tetrachlor-[*p*-methylen-chinon] berechneten Oxydationswerts besitzt. Die Bestimmung wurde damals nur präparativ mittels eines Überschusses von Hydrochinon in Äther ausgeführt, das dabei in Chinhdyron übergeht. Dasselbe Resultat wurde jetzt jodometrisch mit Jodkalium in feuchter Alkohol- oder Acetonlösung erhalten, wobei der Dehydrokörper sich unter Reduktion zu Tetrachlor-*p*-kresol auflöst und Jod frei macht. Die bei verschiedenen Darstellungen erhaltenen Jodzahlen schwanken zwischen 93 % und 98 % der für 2 Atome Jod pro Dehydrokörper berechneten Menge, während sie für Methylenchinon doppelt so groß sein müßten.

2 ccm einer 50-proz. Jodkaliumlösung wurden bei Versuch I und III in 30 ccm Aceton (mit Permanganat gereinigt) gelöst, bei II und IV in 100 ccm absolutem Alkohol und in die gekühlte Flüssigkeit bei 0° der Dehydrokörper eingetragen, der bei I und II warm, bei III und IV kalt mittels Methylalkohols dargestellt war.

0.5186 g (I)	0.2651 g (II)	0.3518 g (III)	0.3595 g (IV)
Sbst. verbrauchten			
20.8 ccm	10.3 ccm	14.2 ccm	14.5 ccm $\frac{1}{10}\text{-}n.$ Thiosulfat, entspr.
264.1 mg	130.8 mg	180.3 mg	183.6 mg J oder
96.8 %	93.6 %	97.5 %	96.9 % der Theorie, wenn für
$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Cl}_8\text{O}_2$			zwei Atome Jod zur Abscheidung kommen.
C			Die Titration mit Thiosulfat wurde nach dem vorsichtigen Verdünnen mit dem gleichen Volu-

¹⁾ A. 328, 294.

men eiskalten Wassers vorgenommen. Bei Versuch IV schieden sich auf Wasserzusatz 0.29 g Tetrachlor-*p*-kresol ab (Schmelzpunkt ab 185° korr.), die nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzin bei 189—191° schmolzen (Mischprobe, korrig.). Sämtliche Titrationen wurden mit Substanzen ausgeführt, die nicht älter wie 6—24 Stunden waren.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol
(K = 50).

0.1407 g; 0.2489 g Sbst. in 19.9 g Benzol: 0.182°; 0.240° Depr. — 0.0794 g; 0.2738 g Sbst. in 23.0 g Benzol: 0.054°; 0.180° Depr.

$C_{14}H_6Cl_4O_2$. Mol.-Gew. Ber. 490. Gef. I 268, II 260, III 319.6, IV 330.7.

Die gefundenen Zahlen zeigen einen fast völligen Zerfall des Doppelmoleküls in Spaltstücke an. Als solche sind entweder Radikale oder, was aus chemischen Gründen hier wahrscheinlicher ist, gleiche Teile Methylen-chinon und Tetrachlor-*p*-kresol anzunehmen. Nach etwa einer halben Stunde beginnen die Benzollösungen sich unter Abscheidung weißer Flocken — vermutlich polymeres Methylen-chinon¹⁾ — zu trüben. Nach einigen Stunden wird die sich allmählich verringende Depression konstant, der Endwert bei IV war 0.155° Depr.

Löslichkeit. Man kann in Benzol, das über Natrium destilliert ist, sehr konzentrierte, intensiv citronegelbe Lösungen von Dehydro-[tetrachlor-*p*-kresol] herstellen, die aber schon nach wenigen Minuten weiße Flocken abscheiden. Aus diesen frisch bereiteten Lösungen läßt sich auch durch viel Petroläther kein Dehydrokörper mehr ausfällen, obwohl dieser in Petroläther praktisch unlöslich ist. Dies spricht gegen die Erklärung der obigen Molekulargewichtswerte durch Dissoziation in Radikale, aber auch gegen die an sich unwahrscheinliche Auffassung des Dehydrokörpers als blaßgefärbtes Chinhydrone aus Tetrachlor-[*p*-methylen-chinon] und Tetrachlor-*p*-kresol. In beiden Fällen wäre zu erwarten, daß sich der schwerlösliche dimolekulare Körper wieder ausfällen ließe.

Auch aus der auffallend langen Zeitdauer, die nötig ist, um den feingepulverten Dehydrokörper z. B. in Äther in Lösung zu bringen, kann man schließen, daß die Verbindung unter Zersetzung gelöst wird. Man hat anfangs durchaus den Eindruck, daß die Verbindung in Äther unlöslich ist, während schließlich doch recht beträchtliche Mengen unter Gelbfärbung der Flüssigkeit in Lösung gehen. Saugt man den Äther, etwa zur Isolierung von Methylen-chinon, rasch im Vakuum ab, so hinterbleiben nur farblose Substanzen, die auch an Benzol nichts Gelbes mehr abgeben.

Die Untersuchung der Verbindung wird fortgesetzt:

¹⁾ Die Zersetzung des Dehydro-[tetrachlor-*p*-kresols] verläuft in prinzipiell anderer Richtung und weniger einheitlich als die des Dehydro-[methyl-naphthols]. Die weißen Flocken, deren Menge gegen 50% des Ausgangsmaterials beträgt, stellen ein hochschmelzendes, aus Xylol umkristallisierbares Phenol dar, das noch nicht näher untersucht ist. In der Lösung bleibt ein Gemisch von Tetrachlor-*p*-kresol und einem zweiten höher schmelzenden Phenol. Alkaliunlösliche Körper treten fast keine auf.