

339. Rudolf Pummerer und Ernst Prell: Über die Anlagerung von Benzol an Chinon.

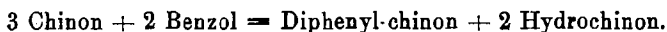
[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 19. August 1922.)

A. Die Synthese von 2.5-Diphenyl-chinon.

Mit Rücksicht auf die eigentümliche Reaktion von Azo-benzol-Chlorhydrat mit Benzol¹⁾ war es interessant zu untersuchen, ob auch Chinon der gleichen Phenylierung zugänglich sei. Es ist tatsächlich schon bei gewöhnlicher Temperatur möglich, Benzol mit Hilfe von wasserfreiem Aluminiumchlorid an Chinon anzulagern. Dabei entsteht das schon bekannte 2.5-Diphenyl-chinon (I.). Bringt man die Komponenten in trockner Benzol-Lösung zusammen, so beobachtet man alsbald eine intensive Blaufärbung, die von der Doppelverbindung Diphenyl-chinon-Aluminiumchlorid herrührt. Allmählich schlägt dann diese Farbe gegen braunschwarz um, weil das gebildete Chinon der hydrierenden Wirkung von Benzol-Aluminiumchlorid anheimfällt¹⁾.

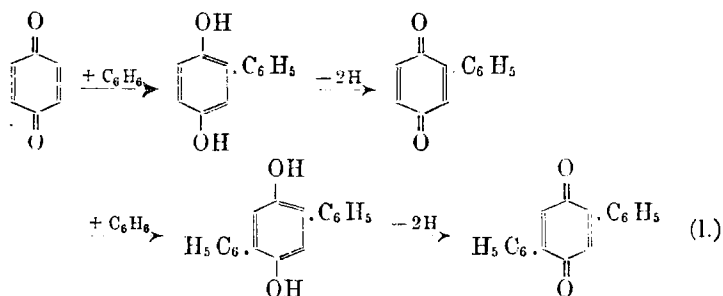
Die Reaktion verläuft vermutlich in dem Sinn, daß 1. zunächst Phenyl-hydrochinon gebildet wird. Dieses wird 2. von anwesendem Chinon dehydriert und das gebildete Monophenyl-chinon lagert 3. wiederum Benzol an zum 2.5-Diphenyl-hydrochinon, das seinerseits 4. durch weiteres Chinon zu Diphenyl-chinon wird. Man braucht also schon theoretisch 3 Mol. Chinon, um 1 Mol. Diphenyl-chinon zu erhalten:



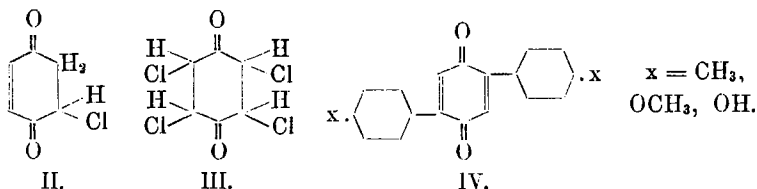
Praktisch werden beim Benzol noch mehr als 3 Mol. Chinon verbraucht, weil dieses auch als Wasserstoff-Acceptor bei der Reaktion zwischen Benzol und Aluminiumchlorid wirkt. Bei den Homologen bilden indessen oft die Diarylhydrochinone das Endprodukt der Synthese.

Die erörterte Reaktionsfolge ist in folgenden Formelbildern wiedergegeben:

¹⁾ R. Pummerer und J. Binapfl, B. 54, 2768 [1921] und die voranstehende Mitteilung.



Die Anlagerung von Benzol an Chinon ist nicht ohne Analogien. Eijkman¹⁾ hat schon vor Jahren beobachtet, daß man Benzol mittels Aluminiumchlorids an ungesättigte aliphatische Carbonsäuren anlagern kann, und zwar nicht etwa nur an α, β -ungesättigte²⁾. Er stellt weiter ausdrücklich fest, daß die entsprechenden gesättigten Halogen-Fettsäuren die Reaktion unter den gleichen Bedingungen nicht zeigen, daß also keine Friedel-Craftssche Reaktion vorliegt. Auch wir haben durch Einleiten von Chlorwasserstoff keine Beschleunigung oder Veränderung des Reaktionsverlaufes herbeiführen können, besitzen also keinen Anhaltspunkt dafür, daß etwa die Verbindung II. als Zwischenprodukt einer Friedel-Craftsschen Reaktion fungiert.



Chinontetrachlorid (III.), von dem man ebenfalls Friedel-Craftssche Reaktion erwarten könnte, hat sich als merkwürdig reaktionsträge erwiesen. Wir nehmen deshalb an, daß bei unserer Synthese eine gemischte Anlagerungsverbindung aus Aluminiumchlorid, Benzol und Chinon die Vorstufe der Reaktion darstellt³⁾.

¹⁾ Chem. Weekblad 5, 655 [1908] (C. 1908, II 1100).

²⁾ Bei einem aliphatischen, doppelt ungesättigten Kohlenwasserstoff, dem Isopren, haben H. von Euler und K. O. Josephson (B. 53, 822 [1920]) die Anlagerung von 2 Mol. an 1 Mol. Chinon ohne Kondensationsmittel beobachtet, wobei möglicherweise ein hydriertes Anthrachinon-Derivat entsteht.

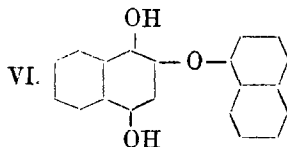
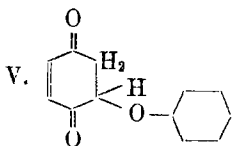
³⁾ vergl. hierzu die Betrachtungen von J. Meisenheimer und J. Casper (B. 54, 1655 [1921]) zum Grignardschen Prozeß.

B. Substituierte Diaryl-chinone (IV.).

Noch leichter, und vor allem in besserer Ausbeute als Benzol selbst, lassen sich seine Substitutionsprodukte mit Chinon in Reaktion bringen. Auf diesem Wege wurden Di-*p*-tolyl-chinon und Di-*p*-anisyl-chinon in befriedigender Ausbeute gewonnen. Ditolyl-chinon tritt in zwei Formen auf, einer gelben und einer roten, die krystallographisch verschieden sind, sich aber chemisch gleich verhalten. Die Diaryl-chinone liefern beim Erwärmen mit Hydrosulfit und Natronlauge regelrechte Küpen, aus denen sich bei Luftzutritt die unveränderten Chinone in gelben Flocken abscheiden. Bei Abwesenheit von Alkali sind die freien Hydrochinone nur wenig, aber doch merklich luft-empfindlich.

Auch Phenol läßt sich sehr leicht nach dem hier beschriebenen Verfahren mit Chinon in Reaktion bringen, wenn man Phenochinon in Schwefelkohlenstoff-Lösung mit Aluminiumchlorid behandelt. Die Hydroxylgruppe stört die Reaktion nicht. Dabei entsteht das *p,p'*-Dioxy-2.5-diphenyl-chinon, eine braunrote, alkaliempfindliche Verbindung, deren Konstitution durch die Darstellung eines goldgelben Diacetyl-Derivats sicher gestellt ist. Die Reduktion des Chinons führt zu einer wasserlöslichen und ziemlich luftempfindlichen Tetraoxyverbindung des 1.4-Diphenyl-benzols.

Bei der Reaktion zwischen Chinon und Phenol taucht wie bei der Kupplungsreaktion der Phenole wieder die Frage auf, ob die *para*-Stellung des Phenols (bezw. die Doppelbindung) direkt reagiert, oder ob ein Zwischenprodukt etwa der Formel V. entsteht, das sich



dann umlagert. Wir haben in unserem Falle keine Andeutung hierfür gefunden. Daß Phenole jedoch unter gelinderen Arbeitsbedingungen — Erwärmen mit Eisessig und verd. Schwefelsäure — mit Chinon auch in der Anlagerung der Gruppen —H, —OR reagieren können, scheint aus einer älteren Arbeit von S. Blumenfeld und P. Friedländer¹⁾ hervorzugehen, in der z. B. die Verbindung VI. beschrieben ist, die aus α -Naphthochinon und α -Naphthol entsteht, ferner ein äther-artiges Produkt aus Chinon und Pyrogallol. Phenole können also in dreierlei Weise zu Chinonen in Beziehung treten: 1. Bildung einer Neben-

¹⁾ B. 30, 2563 [1897].

valenz-Verbindung (Phenochinon), 2. Verkettung durch den Phenol-Sauerstoff, 3. Kernsynthese, die in unserem Falle realisiert ist.

Wir haben schon jetzt festgestellt, daß auch höhermolekulare Chinone, die im chinoiden Kern noch eine reaktionsfähige Äthylen-Gruppe haben, z. B. die Naphthochinone, der hier beschriebenen Reaktion zugänglich sind, ferner anderweitig substituierte Benzolderivate, z. B. Amine, daß sie also sehr große Anwendbarkeit besitzt¹⁾.

Beschreibung der Versuche.

I. 2.5-Diphenyl-chinon.

In eine Lösung von 21.6 g ($\frac{1}{5}$ Mol.) gut getrocknetem Benzo-chinon in 220 ccm trockenem Benzol trägt man unter fortwährendem Rühren bei Ausschluß von Feuchtigkeit und einer Temperatur um 0° 67 g ($\frac{1}{5}$ Mol.) wasserfreies Aluminiumchlorid feingepulvert in kleinen Portionen im Verlauf einer Stunde ein. Die zunächst auftretende braune Farbe macht bald einer intensiv blauen Platz, die schließlich in braunschwarz umschlägt. Wenn etwa nach 4-stündigem Rühren keine weitere Veränderung zu bemerken ist, zersetzt man durch Aufgießen auf eine Mischung aus Eis und 20-proz. Salzsäure.

a) Aufarbeitung des Niederschlages: Das abgeschiedene, schwarzgrüne Produkt, im wesentlichen Diphenyl-chinhydrone + Aluminiumsalz, wird abgesaugt, mit Benzol und Wasser gewaschen und dann zur möglichsten Entfernung von Aluminium mit Schwefelsäure (2 Vol.-Tle. konz. : 1 Tl. Wasser) einige Zeit auf 150° erwärmt. Nun wird in Wasser gegossen, filtriert, mit Wasser ausgewaschen und bei 110° im Trockenschrank getrocknet. Das getrocknete, dunkelgrüne Produkt wird in einer Soxhlet-Hülse mit heißem Äther bis zur Erschöpfung extrahiert, was etwa 1 Tag dauert. Der Rückstand beim Verdampfen des Äthers beträgt 3–4 g blauschwarzes Produkt, das vorwiegend aus Diphenyl-chinhydrone besteht. Es wird in dem gleichen Kolben zur Überführung in Diphenyl-chinon heiß in 60 ccm Eisessig gelöst und mit 0.8–1 g Chromsäure versetzt.

¹⁾ Soweit Phenole in Betracht kommen, berührt unser allgemeines Gebiet hier eine Ende Juni durch Referat (Vortrag, Darmstadt, Z. a. Ch. 35, 340 [1922]) bekannt gewordene Mitteilung P. Friedländers. Danach hat dieser Forscher beobachtet, daß die Chinone der Naphthalin-Reihe befähigt sind, mit Indoxyl und Oxy-thionaphthen nicht nur unter Wasser-Austritt Indolignone zu bilden, sondern daß sie auch unter Anlagerung zu anders gebauten Oxy-indoligunonen zusammentreten können.

Auch Eisenchlorid in Eisessig oder Bleidioxyd in indifferenten Mitteln sind zur Oxydation geeignet. Schon in der Hitze fällt ein brauner Niederschlag aus, dessen Menge sich beim Erkalten vermehrt. Er wird abgesaugt, mit Essigsäure und Wasser gewaschen und getrocknet (1.6 g). Durch Umkrystallisieren aus heißem Benzol, das etwas alkalilösliche Substanz ungelöst läßt, wird 1 g an reinem Diphenyl-chinon in gelben Blättern vom Schmp. 214° und starkem Oberflächenglanz erhalten. Es zeigt alle in der Literatur angegebenen Eigenschaften¹⁾; mit Zinkstaub und Eisessig liefert es das bei 218° schmelzende Diphenyl-hydrochinon. Die alkalische Lösung des Hydrochinons scheidet beim Durchschütteln mit Luft sehr hellgelbe Flocken von Diphenyl-chinon ab. Konz. Schwefelsäure wird violett.

Zur Analyse diente ein aus Eisessig und Benzol umkrystallisiertes Produkt von Diphenyl-chinon.

0.2141 g Subst.: 0.6504 g CO₂, 0.0878 g H₂O.

C₁₈H₁₂O₂. Ber. C 83.05, H 4.65.

Gef. » 82.87, » 4.59.

b) Aufarbeitung der Benzol-Lösung. Die von dem unter a) besprochenen schwarzen Niederschlag abgesaugten flüssigen Phasen (Benzol, wäßrige Salzsäure) werden getrennt, das Benzol mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und abgedampft. Der schmierige, braune Rückstand (7 g) wird in wenig heißem Eisessig aufgenommen²⁾. Beim Erkalten scheiden sich 0.8 g schwarzgrünes Diphenyl-chinhydron + Diphenyl-chinon aus. Bei weiterem, längerem Stehen kommt nochmals Chinhydron heraus. Die Gesamtmenge wird wie oben oxydiert und nach dem Umkrystallisieren aus Benzol nochmals 0.6 g reines Diphenyl-chinon erhalten. Die Gesamtausbeute an gereinigtem Diphenyl-chinon beträgt 1.6 g.

c) Aufarbeitung der salzsauren Hydrochinon-Lösung. Die salzsaure, vom Benzol getrennte, wäßrige Lösung wird wiederholt ausgeäthert, der Äther getrocknet und verdampft. Es hinterbleiben 13–15 g bräunlich gefärbtes Hydrochinon, das, aus Wasser unter Zusatz von schwefliger Säure und Tierkohle umkrystallisiert, sofort den richtigen Schmp. 168° zeigte³⁾.

II. 2.5-Di-*p*-tolyl-chinon.

a) Darstellung von 2.5-Di-*p*-tolyl-hydrochinon: 21.6 g (1/2 Mol.) Chinon werden in 150 ccm trocknem Toluol suspendiert

¹⁾ H. Müller und H. v. Pechmann, B. 22, 2130 [1889].

²⁾ Ein anderer Versuch wurde mit Wasserdampf behandelt, um zu sehen, ob in dem Benzol-Rückstand Monophenyl-chinon enthalten war. Es ging nichts über.

³⁾ Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert und mit einem Thermometer gewöhnlicher Länge genommen.

und dann unter Rühren bei 0° im Laufe einer Stunde portionsweise 67 g ($\frac{1}{2}$ Mol. = 2.5 Äquivalente) Aluminiumchlorid eingetragen. Das Reaktionsgemisch färbt sich allmählich durch blau braunschwarz und wird nach 4 Stdn. wie oben durch Eingießen in Eis-Salzsäure aufgearbeitet. Das abgeschiedene, meist hellbraune oder graugrüne Produkt besteht in diesem Falle im wesentlichen aus unreinem 2.5-Di-*p*-tolyl-hydrochinon, das abgesaugt und mit Toluol und Wasser ausgewaschen wird (20.2 g). Zur Reinigung nimmt man mit 200 ccm heißem Sprit auf, filtriert heiß vom Ungelösten ab, kocht das Filtrat mit etwas Tierkohle und schwelliger Säure auf, filtriert nochmals und fällt fraktioniert noch heiß mit Wasser. Zunächst fallen braune Verunreinigungen aus, die abfiltriert werden; dann erhält man nach weiterer vorsichtiger Zugabe von heißem Wasser bis zur Trübung beim langsamen Abkühlen das Ditolyl-hydrochinon (8.0 g) in bräunlichen Blättchen. Beim nochmaligen Umkrystallisieren aus Benzol kommen grünstichig-weiße, sechseckige Tafeln mit starkem Oberflächenglanz heraus, Schmp. 188° (6.6 g). Das oben als Zwischenprodukt schon besprochene Ditolyl-hydrochinon wurde für die Analyse nochmals aus Methylalkohol (derbe Prismen) und wieder aus Benzol umkrystallisiert, Schmp. 189°.

Der Körper ist schwer verbrennlich und lieferte erst im Platin-Schiffchen die richtigen Kohlenstoffwerte.

0.1706 g Subst.: 0.5162 g CO₂, 0.0957 g H₂O.

C₂₀H₁₈O₂. Ber. C 82.76, H 6.21.

Gef. » 82.55, » 6.28.

Essigester löst schon in der Kälte spielend, Äther sehr leicht, Alkohol und Eisessig heiß sehr leicht, kalt leicht. Benzol löst heiß leicht, kalt schwer, Ligroin auch in der Hitze sehr schwer.

Diacetat des 2.5-Di-*p*-tolyl-hydrochinons: 1 g Ditolyl-hydrochinon werden in 5 ccm Essigsäure-anhydrid in der Hitze gelöst, dann mit einer Spur wasserfreiem Natriumacetat versetzt und $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler gekocht. Dann wird in Wasser gegossen; die abgeschiedenen, weißen Nadeln werden nach Zersetzung des Essigsäure-anhydrids abgesaugt, zuerst aus Alkohol, der heiß leicht, kalt sehr schwer löst, dann aus Methylalkohol, der noch etwas schwerer löst, umkrystallisiert. Schmp. 204°.

0.1908 g Subst.: 0.5380 g CO₂, 0.0992 g H₂O.

C₂₄H₂₂O₄. Ber. C 77.01, H 5.88.

Gef. » 76.92, » 5.81.

Benzol löst heiß sehr leicht, kalt leicht; Äther kalt und heiß ziemlich schwer; Ligroin in der Hitze leicht, kalt sehr schwer.

Aus der bei der Darstellung vom bräunlich-grünen Niederschlag (siehe oben) abgesaugten Toluol-Lösung läßt sich durch Hydrosulfit und Natronlauge noch etwas Ditolyl-hydrochinon extrahieren. Bei einem Versuch ließ sich aus der hier anfallenden kleinen Portion von

Ditolyl-chinon durch Umkrystallisieren aus Alkohol in Spuren eine gelbe Substanz vom Schmp. 106° isolieren, die möglicherweise Monotolyl-chinon war¹⁾. Ihre Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure war blau.

Die bei der Darstellung anfallende, wäßrig-salzsaurer Lösung lieferte auch hier wie bei I. beim Ausäthern 13–15 g Hydrochinon, im Mittel 65% des angewandten Chinons. Von dem nicht-hydrierten Chinon-Anteil (35% = 7.6 g) wurden ca. 40% der Theorie an Ditolyl-chinon (8 g) erhalten.

b) Darstellung des 2,5-Di-*p*-tolyl-chinons.

5 g Ditolyl-hydrochinon werden mit 200 ccm 2½-proz. Natronlauge angerieben und durch die entstandene Lösung, die auch noch unveränderte Substanz suspendiert enthält, mehrere Stunden ein kräftiger, kohensäure-freier Luftstrom geleitet, bis alles in rein citronengelbe Flocken übergeführt ist. Dabei tritt als Zwischenstufe grünes Chinhydron auf, dessen weitere Oxydation man auch allenfalls durch Zugabe von Hydroperoxyd beschleunigen kann. Die abfiltrierten, mit Wasser gewaschenen und getrockneten gelben Flocken vom Schmp. $217\text{--}219^{\circ}$ wogen 4.2 g = 87.5% der Theorie. Aus Benzol krystallisierte die Substanz in citronengelben Blättern vom Schmp. 220° .

0.1085 g. Sbst.: 0.3312 g CO_2 , 0.0534 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 83.30, H 5.60.

Gef. » 83.28, » 5.51.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol ($K = 51$)²⁾:
29.07 g Benzol: 0.0488 g, 0.1109 g, 0.1693 g Sbst.: 0.028° , 0.068° , 0.108°
Depression.

Mol.-Gew. Ber. 288.2. Gef. 305.7, 286.1, 275.0.

Chloroform löst die Substanz schon in der Kälte sehr leicht, ebenso Benzol in der Wärme, leicht in der Kälte. Eisessig löst heiß leicht, kalt schwer. Essigester löst heiß mäßig, kalt schwer, Alkohol und Äther noch schwerer. Konz. Schwefelsäure löst blau. Hydro-sulfit und Natronlauge geben beim Erwärmen eine farblose Küpe, aus der sich die Substanz bei Luft-Zutritt wieder in citronengelben Flocken abscheidet.

Die gelbe und rote Form des 2,5-Di-*p*-tolyl-chinons.

Ditolyl-chinon tritt in zwei verschiedenen Formen auf: einer blaßgelben, die sich beim Verdunsten der Benzol-Lösung in äußerst zarten Blättern abscheidet, und einer rotorangen, die bei Krystallisation aus heißem Essigester in derben, bipyramidalen Formen heraus-

¹⁾ Bei einem Versuch mit nur 1 Äquiv. Aluminiumchlorid entstand auch nur eine Spur dieses Körpers, daneben hauptsächlich Ditolyl-chinon, während ein Teil des Chinons unverändert blieb.

²⁾ Nernst, 18. Aufl. [1921], S. 158.

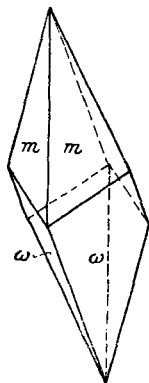
kommt. Bei andern Verhältnissen krystallisieren Gemische der gelben und roten Form. Für die krystallographische Untersuchung beider Formen sind wir Hrn. Dr. Steinmetz zu großem Dank verpflichtet (s. unten). Die rote Form entsteht aus der gelben auch durch trocknes Erwärmen am Wasserbad und ist im Dunkeln viele Wochen haltbar, überzieht sich jedoch am Licht mit einer dünnen Schicht der gelben Form, die aber nicht in die Tiefe fortschreitet. Anhaltspunkte dafür, daß die beiden Körper auch in Lösung existieren, konnten bisher ebensowenig gefunden werden wie chemische Unterschiede. Die Annahme, die blaßgelbe Form sei polymer, konnte durch die kryoskopische Untersuchung einer gesättigten Benzol-Lösung nicht gestützt werden. Polymerie von Chinonen ist bereits beobachtet worden z. B. beim Durochinon¹⁾, beim Thymochinon²⁾ und beim Homo-*o*-chinon³⁾. Die Polymeren, die gewöhnlich durch Lichtwirkung entstehen, unterscheiden sich chemisch meist von den Monomeren durch den Mangel der Chinon-Eigenschaften, was bei uns nicht zutrifft. Deshalb ist hier Dimorphismus wahrscheinlicher, doch wird die Frage weiter geprüft.

Hr. Dr. Steinmetz teilt uns über die beiden Formen Folgendes mit:

Rote Modifikation: Monoklin prismatisch; $a:b:c = 1.3035:1:1.7328$.

$$\beta = 129^\circ 14\frac{1}{2}'$$

Die aus Essigester im Temperatur-Intervall von $50-30^\circ$ ausgeschiedenen Krystalle zeigten alle ganz übereinstimmend den Habitus der Figur, d. h. die Kombination zweier Prismen m (110) und ω (111). Weitere Flächen wurden nicht beobachtet. Bei weiterem Abkühlen schied sich die gelbe Substanz aus der Lösung ab, sowohl im Dunkeln als im Licht; am Licht wandeln sich die trocknen roten Krystalle allmählich in die gelbe Substanz um, im Dunkeln scheint sie auch in Berührung mit der gelben Substanz beliebig lange haltbar zu sein.



$$m:m = (110):(1\bar{1}0) = - \quad 90^\circ 34'$$

$$\omega:\omega = (11\bar{1}):(1\bar{1}1) = - \quad 104^\circ 22'$$

$$m:\omega = (\bar{1}10):(\bar{1}11) = - \quad 31^\circ 48'$$

$$m:\omega = (110):(\bar{1}11) = 74^\circ 10' \quad 73^\circ 52'.$$

Die Krystalle zeigen keine deutliche Spaltbarkeit und sind ziemlich spröde. Die Ebene der optischen Achsen ist aller Wahrscheinlichkeit nach (010). Deutliche Interferenzbilder konnten nicht beobachtet werden und Schlifffiguren anzufertigen war bei der Kleinheit der Krystalle nicht möglich.

¹⁾ L. Rügenheimer und M. Hankel, B. 29, 2176 [1896].

²⁾ C. Liebermann, B. 10, 2177 [1877].

³⁾ R. Willstätter und F. Müller, B. 44, 2171 [1911]; vergl. ferner Breuer und Zincke, B. 11, 1405 [1878]; Lagodzinski und Mateescu, B. 27, 958 [1894]. Siehe auch H. Wieland und A. Wecker, B. 55, 1804 [1922].

Gelbe Modifikation: Die Krystalle dieser Modifikation sind nicht in wohl ausgebildeten Individuen zu erhalten; man bekommt aus verschiedenen Lösungsmitteln auch beim langsamen Abkühlen nur Bündel mikroskopisch kleiner Prismen, die, meist auf einem etwas breiter (als die übrigen) ausgebildeten Flächenpaar aufliegend, eine Auslöschungsschiefe von $15-16^\circ$ zeigen; das an solchen Prismen erkennbare, unsymmetrisch gestaltete Interferenzbild macht es wahrscheinlich, daß diese Krystalle triklin Symmetrie besitzen. Daneben finden sich stets eine Anzahl kleiner Rauten mit einem ebenen Winkel von ca. 72° und diagonalen Auslöschung, die mit der in triklinen Prismen krystallisierenden Substanz nicht identisch sind.

c) Einwirkung von Toluol und Aluminiumchlorid auf Chinon bei Gegenwart von Chlorwasserstoff.

Es werden wie früher unter Turbinieren und Abkühlen auf 0° 21 g Chinon ($\frac{1}{3}$ Mol.) in 250 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst. Das wasserfreie Aluminiumchlorid ($67 \text{ g} = \frac{1}{2}$ Mol.) wird allmählich während 1 Stde. eingetragen. Während der ganzen Reaktionsdauer (etwa 5 Stdn.) leitet man einen mäßigen Strom trocknen Chlorwasserstoffs ein. Auch bei dieser Arbeitsweise tritt sofort nach Zugabe des Aluminiumchlorids Dunkelfärbung ein; vorübergehend sieht man eine blauschwarze Färbung, und schließlich bleibt das Reaktionsgemenge braunschwarz. Zur Aufarbeitung zersetzt man wie üblich mit Eis + 20-proz. Salzsäure; dabei entsteht, wie früher, in dem Toluol und der Salzsäure ein Niederschlag, der abgesaugt wird. Dieser Niederschlag besteht selbst wieder aus 2 Teilen; der dunklere läßt sich bequem von dem helleren trennen, der fest am Filter haftet und in Alkohol gelöst wird. Nach dem Verdampfen des Alkohols hinterbleiben glänzende, schuppige Krystalle im Gewicht von 2.7 g. Durch Umkrystallisieren aus Benzol erhält man dann die glänzenden Blättchen des Ditolyl-hydrochinons vom Schmp. $187-188^\circ$. Der dunklere Körper enthält noch sehr viel Aluminiumchlorid und wird zu dessen Entfernung mit mäßig verd. Schwefelsäure (1 Tl. konz. Schwefelsäure + 1 Tl. Wasser) etwa $\frac{1}{4}$ Stde. erwärmt. Dann verdünnt man mit viel Wasser und filtriert. Der Körper ist nunmehr schwarz geworden und wiegt nach dem Trocknen 5 g; er ist das Chinhydron des 2.5-Di-*p*-tolyl-chinons. Durch Oxydation in Eisessig mit Chromsäure erhält man daraus die gelben Krystalle des Ditolyl-chinons.

III. *p,p'*-Dioxy-2.5-diphenyl-chinon.

10.8 g Chinon ($\frac{1}{10}$ Mol.) werden in 150 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst und bei 0° mit 40 g ($\frac{2}{10}$ Mol.) wasserfreiem, feingepulvertem Aluminiumchlorid verrührt; hierauf wird im Verlauf von 1 Stde. eine Lösung von 23.5 g ($\frac{1}{4}$ Mol.) Phenol in 30 ccm

Schwefelkohlenstoff eingetragen. Nach 4 Stdn. gießt man das schwarze Reaktionsgemenge auf Eis + 20-proz. Salzsäure; die abgeschiedenen, schwarzen Flocken werden abgesaugt und mit Schwefelkohlenstoff und Wasser gewaschen.

Die scharf abgepreßte Masse wird ohne vorherige Trocknung in ca. 100 ccm kochendem Eisessig suspendiert und dann ein Überschuß von Eisenchlorid in fester Form zugegeben. Dabei verwandelt sich der schwarze Niederschlag allmählich in einen braunen, der abgesaugt, mit Essigsäure und Wasser gewaschen und getrocknet wird (5.8 g). Zur Reinigung wird das *p,p'*-Dioxy-2.5-diphenyl-chinon aus Aceton umkrystallisiert, das heiß leicht, kalt ziemlich leicht löst und in der Kältemischung die Substanz in Form von braunroten Nadelchen ausfallen läßt. Die Substanz zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern sintert ab 287° unter Schwarzfärbung; richtiges Niederschmelzen tritt erst über 327° ein.

Für die Analyse wurde das Präparat nochmals mit heißem Äther im Soxhlet-Filter gelöst und ein zweites Mal aus Aceton umkrystallisiert.

0.2320 g Sbst.: 0.6280 g CO₂, 0.0827 g H₂O.

C₁₈H₁₂O₄. Ber. C 73.97, H 4.11.

Gef. » 73.85, » 3.99.

Die meisten Solvenzien lösen die Substanz in der Kälte sehr schwer oder gar nicht. Sie ist in kaltem Nitro-benzol unlöslich, leicht in heißem, ohne sich jedoch beim Abkühlen auszuscheiden. Unlöslich in kaltem Chloroform oder Xylol, auch kochendes Xylol löst kaum. Konz. Schwefelsäure löst grün. Verd. Natronlauge löst intensiv violett; die Farbe schlägt bei einigem Stehen in braun um. Aus der braunen Lösung fällt Salzsäure goldbraune Flocken.

Das Diacetat des *p,p'*-Dioxy-2.5-diphenyl-chinons entsteht in guter Ausbeute durch 1/4-stündiges Kochen mit Essigsäure-anhydrid und scheidet sich beim Erkalten in gelben Krystallen ab. Die meisten Solvenzien lösen kalt schwer, heiß mäßig. Aus Toluol krystallisieren leichte, verfilzte, kleine Prismen aus, die ab 243° sintern und sich bei 260° zersetzen.

0.1532 g Sbst.: 0.3947 g CO₂, 0.0582 g H₂O.

C₂₂H₁₆O₆. Ber. C 70.19, H 4.29.

Gef. » 70.29, » 4.25.

p,p'-Dioxy-2.5-diphenyl-hydrochinon.

0.5 g des Chinons werden in 100 ccm Spirit suspendiert und unter Einleiten von Chlorwasserstoff mit 0.5 g Zinnchlorür versetzt. Die Reduktion tritt schon in der Kälte ein, doch kocht man zur Vervollständigung noch unter weiterem Einleiten von Salzsäure auf. Man dampft den Alkohol auf dem Wasserbad ab und krystallisiert den Rückstand aus verd. Salzsäure um. Perlmutterglänzende Blättchen,

die unter dem Mikroskop als sternförmig verwachsene, tannenbaumartige Gebilde erscheinen, Schmp. 303°, manchmal auch in kleinen Nadeln auftretend. Wasser löst kalt schwer, heiß ziemlich leicht; die trockne Substanz, wie die Lösung, sind autoxydabel, weshalb man beim Umkrystallisieren zweckmäßig etwas Zinnchlorür zusetzt. Äther, Alkohol oder Essigester lösen das Hydrochinon schon kalt leicht, Kohlenwasserstoffe auch in der Hitze sehr schwer. Chlor-benzol löst heiß ziemlich leicht, kalt sehr schwer.

0.1800 g Sbst. (aus Wasser umkrystallisiert): 0.4836 g CO₂, 0.0768 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₄. Ber. C 73.45, H 4.80.

Gef. » 73.30, » 4.77.

Das Tetraacetat der Verbindung entsteht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat und scheidet sich beim Erkalten als sandiges, weißes Krystallpulver ab, das nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig — dieser löst heiß leicht, kalt sehr schwer — den Schmp. 250° zeigt. Chloroform löst schon in der Kälte leicht; die übrigen Solvenzien lösen schwer.

0.1540 g Sbst.: 0.3806 g CO₂, 0.0637 g H₂O.

C₂₆H₂₂O₈. Ber. C 67.50, H 4.80.

Gef. » 67.43, » 4.64.

IV. *p,p'*-Dimethoxy-2.5-diphenyl-chinon (Di-*p*-anisyl-chinon).

10.8 g Chinon ($\frac{1}{10}$ Mol.) werden in 100 ccm getrocknetem Schwefelkohlenstoff und 16.2 g ($\frac{3}{10}$ Mol.) Anisol gelöst und bei 0° im Laufe von $\frac{1}{2}$ Stde. 26.8 g ($\frac{1}{5}$ Mol.) Aluminiumchlorid portionsweise unter gutem Rühren und Ausschluß von Feuchtigkeit eingetragen. Die vorübergehend auftretende blaue Farbe schlägt schließlich in grünschwarz um. Nach 3 Stdn. wird in Eis-Salzsäure gegossen und wie oben der schwarze Niederschlag isoliert. Er wird noch feucht in heißem Eisessig gelöst, vom Ungelösten filtriert und die Eisessig-Lösung mit einem Überschuß von festem Eisenchlorid oxydiert, was nach kurzem Kochen vollzogen ist. Nach dem Erkalten scheiden sich die rotbraunen Krystalle (ca. 4 g) des Dianisyl-chinons ab. Zur Reinigung wird die Substanz zuerst aus Benzol, das heiß ziemlich leicht, kalt schwer löst, und dann aus Essigester, der heiß leicht, kalt mäßig löst, umkrystallisiert. Langgestreckte, orangerote Nadeln vom Schmp. 231°.

0.2422 g Sbst.: 0.6665 g CO₂, 0.1088 g H₂O.

C₂₀H₁₆O₄. Ber. C 75.00, H 5.00.

Gef. » 75.07, » 5.02.

Eisessig löst heiß leicht, kalt schwer; Äther und Alkohol lösen auch in der Hitze schwer, der letztere in der Kälte gar nicht. *N*-Di-

methylanilin löst mit braungelber, konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die etwas gelbstichiger als beim Dioxy-diphenyl-chinon ist. Hydrosulfit und Natronlauge verküpen in der Wärme; beim Durchschütteln mit Luft scheidet sich die Substanz in citronengelben Flocken wieder aus. Citronengelbe Krystalle, die etwa der helleren Form des Ditolyl-chinons entsprächen, werden nie beobachtet.

Die bei der obigen Darstellung anfallende wäßrige Salzsäure wurde durch Wasserdampf von Schwefelkohlenstoff und Anisol befreit; sie gab nach dem Filtrieren von braunen Rückständen an Äther 4.3 g Hydrochinon ab (ca. 40 % des angewandten Chinons).

2.5-Di-*p*-anisyl-hydrochinon: Zur Darstellung des Dianisyl-hydrochinons wurde das Chinon in niedrig-prozentiger, alkoholischer Chlorwasserstoffsäure suspendiert und mit einem Überschuß von kristallisiertem Zinnchlorür versetzt. Zur Vollendung der Reduktion erhitzt man kurze Zeit zum Sieden, filtriert und fällt mit sehr verd. Salzsäure. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol (+ Tierkohle) bildet die Substanz grauweiße Blättchen vom Schmp. 203°, der sich durch Umkrystallisieren aus Eisessig nicht mehr ändert. Beide Lösungsmittel lösen heiß leicht, kalt schwer, Alkohol und Essigester schon kalt leicht.

0.2159 g Sbst.: 0.5924 g CO₂, 0.1095 g H₂O.

C₂₀H₁₈O₄. Ber. C 74.51, H 5.63.

Gef. » 74.85, » 5.55.

340. Rudolf Pummerer, Dona Melamed und Hans Puttfarcken: Die Dehydrierung von *p*-Kresol (VII. Mitteilung über die Oxydation der Phenole¹⁾).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 21. August 1922.)

Die Körperklasse der Dehydro-phenole steht durch das Dehydro-[α -methyl- β -naphthol] und das Dehydro-tetrachlor-*p*-kresol in Beziehung zu den Chino-methanen (Methylen-chinonen), wofür diese beiden Körper früher gehalten wurden. Wir haben die Dehydrierung von *o*- und *p*-Kresol begonnen, um womöglich die einfachsten Dehydro-kresole oder Chino-methane aufzufinden oder wenigstens zu ermitteln, ob sie sich intermediär bilden.

Die von Hrn. Dr. Krannich mit Ferricyankalium ausgeführte Oxydation des *o*-Kresols ergibt schon bei sehr gelinden Bedingungen

¹⁾ Die früheren Mitteilungen siehe B. 47, 1472, 2957 [1914]; 52, 1392, 1403, 1414, 1416 [1919].