

lampe („Hanau“ S 81) bestrahlt. Dabei wird zur Beschleunigung der Reaktion zu Anfang und nach etwa 36 Stdn. je 0.1 g Azodiisobuttersäure-dinitril³⁾ (Porofor N „Bayer“) zugegeben. Nach Eindampfen der Lösung i. Vak. wird der zurückbleibende Sirup mit 35 ccm Chloroform aufgenommen, durch Zusatz von 35 ccm einer titrierten Natriummethylat-Lösung, etwa 10 Stdn. bei 0°, entacetyliert und dann die Mischung gut mit 50 ccm Wasser und der ber. Menge 2nH₂SO₄ durchgeschüttelt. Die dabei abgetrennten Kristalle der Verbindung – 3.7 g (etwa 22% d.Th.) – werden von dem Flüssigkeitsgemisch abgesaugt und aus Tetrahydrofuran, durch Zusatz von Ligroin bis zur beginnenden Trübung, umkristallisiert. Die Substanz bildet prismatische Nadeln, die bei 264–267° (unkorr., Kupferblock) schmelzen und mit konz. Schwefelsäure violettrote Halochromie zeigen. Zur Analyse und Bestimmung der opt. Drehung wurde i. Vak. über Diphosphorpentoxyd bei 100° getrocknet. $[\alpha]_D^{25}$: $+0.21^\circ \times 5/0.0090 \times 1 = +117^\circ$ (in Pyridin). C₂₀H₁₈O₆ · H₂O (372.4) Ber. C 64.5 H 5.41 Gef. C 64.1 H 5.47

Phenanthrenhydrochinon-triacetyl-d-galaktosid-anhydrid

Durch Acetylieren des Galaktosids – 2.1 g in 10 ccm absol. Pyridin mit 10 ccm Acetanhydrid, 24 Stdn. bei Zimmertemperatur, Verdünnen mit 10 ccm Chloroform, Einrühren in Eiswasser, Abtrennen der Chloroformschicht, Nachwaschen der wäßr. Schicht mit Chloroform, Trocknen und Klären der Chloroformauszüge mit Calciumchlorid, dann mit Kohle und Eindunsten des mit 10 ccm Methanol versetzten Filtrats – erhält man die Triacetylverbindung des Triacetyl-galaktosid-anhydrids (Drusen) in einer Ausbeute von 2.2 g (77% d.Th.). Nach dem Umkristallisieren aus Essigester-Ligroin schmilzt die Substanz bei 220–221° (unkorr., Kupferblock).

Sie ist leicht löslich in Chloroform, Tetrahydrofuran, Aceton, Essigester, Benzol, Äther und heißem Methanol, ziemlich löslich in kaltem Methanol, wenig in Ligroin, so gut wie unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{25}$: $+0.55^\circ \times 5/0.0436 \times 1 = +63.1^\circ$ (in Chloroform).

C₂₈H₂₄O₉ (480.5) Ber. C 65.94 H 5.03 COCH₃ 26.84 Gef. C 64.7 H 5.14 COCH₃ 26.63

95. Rudolf Pummerer, Georg Schmidutz und Helmut Seifert: Über Dehydro-tetrachlor-*p*-kresol, ein Radikal mit einwertigem Sauerstoff; XI. Mitteil. über die Oxydation der Phenole*) **)

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen]

(Eingegangen am 11. Februar 1952)

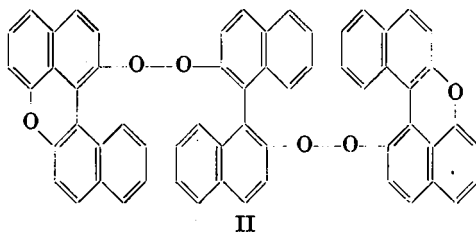
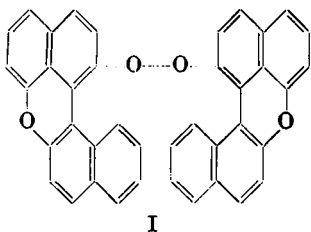
Die Lösungen von Dehydro-tetrachlor-*p*-kresol zeigen keine Disproportionierung zu Chinonmethid und Tetrachlor-*p*-kresol, enthalten daher, da die Disproportionierung nicht als Erklärung für die doppelte Gefrierpunktserniedrigung herangezogen werden kann, etwa zu 90% freie Radikale. Diese reagieren mit Trityl, Dimethylbutadien und Cyclopentadien unter Anlagerung des Tetrachlor-kresoxyls, eines Radikals mit einwertigem Sauerstoff, an den Kohlenstoff. In konz. Lösungen tritt zu über 90% Umlagerung zum Oktachlor-diphenol-äthan ein. Die hell citronengelbe feste Substanz entfärbt sich beim Lagern im Dunkeln, ohne daß die Radikaleigenschaften verschwinden.

Freie Radikale sind heute längst keine valenzchemischen Kuriositäten mehr, sondern haben sich als Reaktionszwischenprodukte und Katalysatoren einen angesehenen Platz bei der Aufklärung bzw. Auslösung organischer Reaktionsverläufe gesichert. So auch bei der Phenoloxydation.

*) Diese und die XII. Mitteilung widme ich in freundschaftlicher Verehrung Heinrich Wieland zum 75. Geburtstag. R. Pummerer.

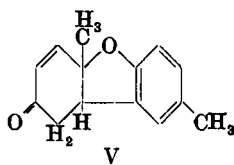
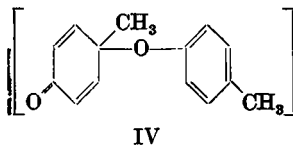
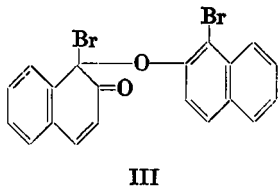
**) Vergl. G. Schmidutz, Dissertat. Erlangen 1947; H. Seifert, Dissertat. Erlangen 1950; Vortrag Pummerer, Heidelberg, Angew. Chem. 59, 177 [1947]. X. Mitteil.: R. Pummerer u. Fr. Luther, B. 61, 1102 [1928].

Unsere ersten Untersuchungen über Dehydrophenole waren vom 1.1'-Dinaphthol-(2.2') ausgegangen und hatten zwei aromatische Peroxyde geliefert, die sich von Oxydinaphthylendioxyd (I) bzw. von diesem und dem Dinaphthol (II) ableiten¹⁾.



Beide Peroxyde liefern mit Trityl die erwarteten kristallisierten O-Additionsprodukte, mit Hydrochinon die freien Naphthole (s. X. Mitteil.²⁾).

Wir waren dann zu einfacheren Naphthol-Derivaten, dem Dehydro-1-methyl-naphthol-(2)³⁾ und dem Dehydro-1-brom-naphthol-(2)⁴⁾ übergegangen, welch letzteres (III) sich durch die Hydrolyse zu Naphthochinon-(1.2) als Chinoläther erwies. In der Benzolreihe war das einfache Dehydro-*p*-kresol (IV) nur in der stabilisierten Isoform (V) zu fassen, die aus dem primär gebildeten Dehydro-*p*-kresol durch Cyclisierung zu einem partiell



hydrierten Dibenzofuran entstanden gedacht werden kann⁵⁾. Auch beim *o*-Kresol sind die Kernwasserstoffatome so reaktionsfähig, daß man weitgehende Verkettung durch Sauerstoff feststellen konnte. Gemeinsam zeigen *o*- und *p*-Kresol die Neigung zur Bildung aromatischer Äther, die sich durch Bestimmung der Hydroxylzahl bei den Reduktionsprodukten der primär gebildeten Dehydrokresole nachweisen ließ. Die Entstehung von Äthern beträgt hiernach beim *p*-Kresol 25%, beim *o*-Kresol etwa 50% und deutet auf die Zwischenbildung von Aroxyradikalen mit einwertigem Sauerstoff hin, die dann in reaktionsfähige Kernstellen der Kresole eingreifen⁶⁾.

Die Dehydrierung der Phenole und Naphthole geht durch Entladung der Phenolat- bzw. Naphtholat-Ionen in alkalischer Lösung mittels Ferricyankaliums vor sich. Die dadurch entstandenen Aroxye können sich entweder zu Peroxyden dimerisieren (I) oder zu Ketomethylen umlagern, mit denen sie dann unter Bildung von Chinoläthern zu reagieren vermögen (III). Geht die Umlagerung zu Ketomethyl besonders rasch vor sich,

¹⁾ R. Pummerer u. Fr. Frankfurter, I. Mitteil., B. 47, 1472 [1914]; R. Pummerer u. A. Rieche, IX. Mitteil., B. 59, 2161 [1926].

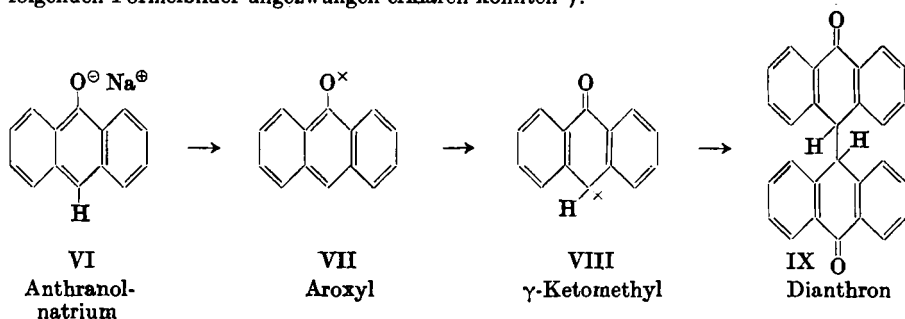
²⁾ R. Pummerer u. E. Cherbuliez, II. Mitteil., B. 47, 2957 [1914] u. III. Mitteil., B. 52, 1392 [1919].

³⁾ R. Pummerer, IV. Mitteil. B. 52, 1403 [1919].

⁴⁾ R. Pummerer, Dona Melamed u. H. Puttfarcken, VII. Mitteil., B. 55, 3116 [1922]; R. Pummerer, H. Puttfarcken u. P. Schopflocher, VIII. Mitteil., B. 58, 1808 [1925].

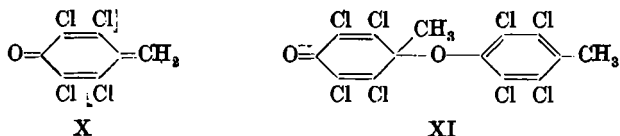
⁵⁾ R. Pummerer, Dtsch. Reichs-Pat. 370083 [1920], Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. 14, 671 u. VII. Mitteilung. Zu ähnlichem Ergebnis kam St. Goldschmidt mit Ed. Schulz u. H. Bernard, A. 478, 1 [1936], von dem nach Reduktion außer *o*-Dikresol ein kompliziertes ätherartiges Dehydrierungsprodukt beobachtet wurde, das bei der Dehydrierung wieder rotes Radikal lieferte.

dann tritt nur Dimerisation dieser Radikale mit dreiwertigem Kohlenstoff ein, was zur unmittelbaren Verknüpfung aromatischer Kerne unter Diphenol- bzw. Dinaphtholbindung führt, der Reaktion, die beim Beginn unserer Arbeiten als die allein typische bei der Phenoloxydation galt. Als Beispiel sei der von K. H. Meyer aufgefundene⁶⁾ Übergang von Anthranol in Dianthron – nicht Dianthranol! – angeführt, den wir im Sinn der folgenden Formelbilder ungezwungen erklären konnten⁶⁾:



In den meisten Fällen ist die Reaktionsfähigkeit der beiden tertiären Wasserstoffatome, die bei der Zusammenlagerung zweier Ketomethyle entstehen, so groß, daß das dimolekulare Diketon gar nicht zu fassen ist, sondern sofort Diphenole oder Dinaphthole als Reaktionsprodukte erscheinen, die u. U. sogar noch in den Dehydrierungsvorgang weiter hineingezogen werden.

Die große Reaktionsfähigkeit der Kernwasserstoffatome in den Dehydro-*p*- und -*o*-kresolen, die die Isolierung der primären Dehydroprodukte bisher verwehrt, veranlaßte uns, die Untersuchung des persubstituierten Dehydro-tetrachlor-*p*-kresols⁷⁾ wieder aufzunehmen. Im Jahre 1920 hat der eine von uns gemeinsam mit E. Cherbuliez gezeigt, daß das vermeintliche Tetrachlor-*p*-chinonmethid von Zincke (X)⁸⁾ tatsächlich nur den halben Oxydationswert besitzt, der dieser Formel entspräche, und daher als dimolekulares Dehydro-tetrachlor-*p*-kresol zu betrachten ist, dem damals wegen seiner gelben Farbe ohne nähere Untersuchung die Chinolätherformel XI zugesprochen wurde.



1.) Nachweis von Radikalen in der Lösung des Dehydro-tetrachlor-*p*-kresols; Reaktion mit Reduktionsmitteln, mit Kalium und mit Triphenylmethyl

Die feste Verbindung entsteht nach Zincke in hell citronengelben Prismen durch Einwirkung von Methanol auf Tetrachlor-*p*-kresol-chinitrol und hat ein sehr hohes Oxydationspotential. Sie konnte daher schon früher zur Darstellung von Dehydro-1-brom-naphthol-(2) (III) und neuerdings zur Gewinnung von Dehydro-1-chlor-naphthol-(2) (s. folg. Mitteil.) im indifferenten

⁶⁾ A. 379, 53 [1910].

⁷⁾ Siehe II. u. III. Mitteil., besonders B. 47, 2966 [1914]. ⁸⁾ A. 328, 295 [1904].

Mittel benützt werden, Fälle, in denen Ferricyankalium und überhaupt wäßrige Lösungen wegen der leichten Hydrolysierbarkeit der im Reaktionsprodukt tertiär stehenden Halogenatome nicht angewandt werden können. Pentachlorphenol wird von unserem Radikal nicht dehydriert.

Schon bei der früheren Bearbeitung wurde von uns festgestellt, daß Dehydro-tetrachlor-*p*-kresol in Benzol eine ungefähr doppelt so große Gefrierpunktserniedrigung ergibt, als nach der dimolekularen Formel eines Chinoläthers oder Peroxyds zu erwarten gewesen wäre. Wegen der großen Zersetzlichkeit der Lösungen blieb es damals offen, ob dieser kryoskopische Effekt durch Dissoziation in Radikale oder durch Disproportionierung in Chinonmethid und Tetrachlor-*p*-kresol bedingt sei.

Ein geeignetes Reagens zur Entscheidung dieser Frage ist, wie jetzt gefunden wurde, gasförmiges Ammoniak in Benzol-Lösung, das mit Tetrachlor-*p*-kresol sofort eine Fällung des unlöslichen Ammonsalzes gibt und daher auch bei der kurzlebigen Lösung des Dehydrokörpers verwendet werden kann. Leitet man in seine Benzol-Lösung Ammoniak ein, so entsteht kein Niederschlag, womit die Abwesenheit von Tetrachlor-*p*-kresol erwiesen ist. Damit scheidet die zweite oben erwähnte Erklärung (Disproportionierung) für die doppelt so hohe Erniedrigung bei der kryoskopischen Untersuchung des Dehydro-tetrachlor-*p*-kresols aus. Die Dissoziation in Radikale ist erwiesen, nur handelt es sich jetzt darum, die Anwesenheit und Art der freien Radikale auch durch chemische Reaktionen nachzuweisen. Die Leitfähigkeitsbestimmung der Benzol-Lösung zeigte durch ihren hohen Widerstand an, daß darin keine Kresolat-Ionen oder deren Isomere enthalten sind⁹⁾.

Aus der Benzol-Lösung des Radikals scheiden sich bereits nach wenigen Minuten bei Raumtemperatur weiße Flocken ab, ein Umstand, der uns früher von der näheren Untersuchung der Radikal-Lösung abgehalten hat. Lösungen in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff sind etwas beständiger, immer aber ist die Zersetzung eine gefährliche Konkurrenzreaktion gegen andere Umsetzungen des Radikals. Oft kommt es auf Sekunden und genaueste Einhaltung der Temperatur an, wenn man Radikalreaktionen fassen will.

Gegen Luft und reinen Sauerstoff ist die hell-grünlichgelbe Radikal-Lösung völlig unempfindlich. Durch Verbindungen mit reaktionsfähigem Wasserstoff wird sie zu Tetrachlor-*p*-kresol reduziert. Mit Jodwasserstoff oder Hydrochinon kann der Oxydationswert bestimmt werden, Tetrachlorhydrochinon wird zu Chloranil dehydriert. Auch Bronwasserstoff wird sofort dehydriert, während Chlorwasserstoff grundsätzlich anders reagiert und nebeneinander Tetrachlor-*p*-kresol und Tetrachlor-*p*-kresol-pseudochlorid liefert.

Mit Kaliummetall reagiert das Radikal relativ träge durch, weil es sich mit einer fest haftenden Schicht von Tetrachlor-*p*-kresol-kalium überzieht. So wurden auf diesem Weg nur etwa 50 % rohes und 23 % reines Tetrachlor-*p*-kresol neben der Zersetzungsreaktion erhalten. Nimmt man aber die grüne Metallketyl-Lösung von Phenyl-diphenyl-*yl*-keton-kalium, so tritt mit unserem Radikal augenblicklich Entfärbung und vollständige Bildung von Tetrachlor-*p*-kresolat neben Rückbildung von Phenyl-diphenyl-*yl*-keton ein.

⁹⁾ Auch Tetrachlor-*p*-kresol-pseudobromid zeigt nur minimale Leitfähigkeit; vergl. Versuchsteil.

Außer der Anlagerung von Wasserstoff und Kalium war bei unseren früheren Untersuchungen über Aroxyle, ebenso bei denen St. Goldschmidts über Phenanthroxyle¹⁰⁾, immer noch Triphenylmethyl ein typisches Reagens. Die Peroxyde I und II konnten mittels Trityl-Lösung bei Raumtemperatur quantitativ in die kristallisierten Trityläther der beteiligten Naphthole gespalten werden. Die Konzentration einer kalten Trityl-Lösung ist gegenüber unserem zersetzlichen Radikal zu gering, um der Zersetzungsreaktion den Rang abzulassen, doch wird 60° warme Trityl-Lösung in Chloroform augenblicklich von unserem Radikal entfärbt. Dabei entsteht aber unter Mitwirkung der geringen Feuchtigkeit des Lösungsmittels sofort Tritylcarbinol und Tetrachlor-*p*-kresol. Fertiger Trityläther, aus dem Silbersalz des Tetrachlor-*p*-kresols und Tritylchlorid bereitet, verhält sich ebenso. Wir haben die nötige Reaktionsgeschwindigkeit noch nicht in geschlossenen, vollkommen feuchtigkeits- und luftfreien Apparaturen erreichen können, nur im offenen mit Kohlendioxyd gefüllten Kolben unter heftigstem Schütteln und gleichzeitigem anteilweisen Eingießen der Aroxyl-Lösung bei Einhaltung einer Temperatur beider Lösungen von etwa 66°. Unser Radikal reagiert mit Trityl also offenbar am Sauerstoff, daher die leichte Hydrolysierbarkeit der neu entstandenen Bindung.

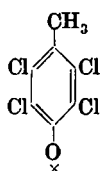
2.) Reaktion mit Stickoxyd

Dehydro-oxydinaphthylenoxyd (I) reagiert mit Stickoxyd in Benzol nicht, wohl aber wird die Äther-Lösung von Rotbraun zu Gelb aufgehellt. St. Goldschmidts Aroxyle reagieren nach seiner Angabe nicht mit Stickoxyd. Trägt man Dehydro-tetrachlor-*p*-kresol in festem Zustand durch Drehen eines gewinkelten eingeschliffenen Ansatzes unter völligem Ausschuß von Luft und Feuchtigkeit in einen mit Stickoxyd gefüllten Kolben ein, der kaltes Kohlenstofftetrachlorid als Lösungsmittel enthält, so entsteht allmählich eine orangefarbene Lösung, die ein lockeres Additionsprodukt aus Stickoxyd und unserem Radikal enthält.

Bei 0° bleibt diese Lösung 8–10 Stdn. anscheinend unverändert, ohne daß die schwer löslichen Zersetzungsprodukte des Radikals auftreten. Verdrängt man das Stickoxyd durch trockenes Kohlendioxyd, so verschwindet die orangefarbene Lösung, und die grünlich-gelbe des Radikals kehrt wieder. Läßt man diese dann mehrere Minuten stehen, so treten durch Zersetzung die weißen Flocken auf. Verdrängt man aber das Kohlendioxyd rasch wieder durch Stickoxyd, so erhält man wieder die orangefarbene Lösung des lockeren Additionsproduktes gemäß der Massenwirkung des Stickoxyds. Wasser zersetzt die orangefarbene Lösung sofort unter Bildung von Tetrachlor-*p*-kresol und Stickoxyden.

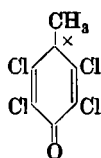
Über die Konstitution der äußerst lockeren Stickoxydverbindung läßt sich kaum Bestimmtes aussagen. Von einem Ester der Salpetrigen Säure (Bildung durch Addition an Aroxyl XII) sollte man Farblosigkeit erwarten, von einer Addition an das γ -Ketomethyl (XIII) grüne Farbe. Für unser Radikal kommen außerdem noch die nächststehenden mesomeren und isomeren Formeln XIV, XV und XVI in Frage.

¹⁰⁾ B. 55, 3197 [1922]; A. 488, 202 [1924], 445, 123 [1925].



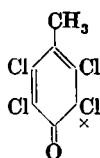
Aroxyl

XII



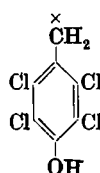
γ-Ketomethyl

XIII



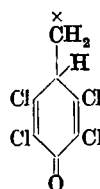
α-Ketomethyl

XIV



Oxybenzyl

XV

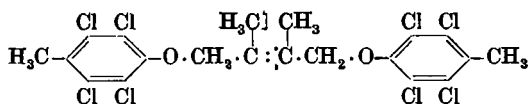
Ketoform des
Oxybenzyls

XVI

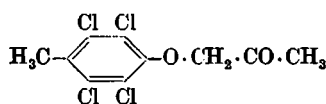
3.) Anlagerung des Radikals an Diene in 1.4-Stellung

Die bisher besprochenen Reaktionen des Radikals deuten bereits auf eine Lage des Zwischenzustandes nahe dem Aroxyl hin, die im folgenden noch schärfer bewiesen wird. Die von uns wie von St. Goldschmidt früher durchgeführten Aroxylreaktionen sind verhältnismäßig monoton (Anlagerung von H, K, Trityl, manchmal NO). Von einem Radikal mit einwertigem Sauerstoff – ein angesichts der Mesomerievorstellung heute nur mehr beschränkt richtiger Ausdruck – sollte man eigentlich, wie von Sauerstoff, Anlagerung an die doppelte C=C-Bindung erwarten. Weder früher noch jetzt ist uns aber eine solche Anlagerungsreaktion gelungen. Dehydro-tetrachlor-*p*-kresol reagiert weder kalt noch warm z.B. mit Styrol, Cyclohexen, Dimethylfulven oder Chinon.

Dagegen ist uns die 1.4-Addition des Aroxyls an 2.3-Dimethyl-butadien gelungen, analog auch an Cyclopentadien. Mit Dimethylbutadien entsteht das 2.3-Dimethyl-1.4-bis-[tetrachlor-*p*-kresoxy]-buten-(2) (XVII)¹¹⁾:



XVII



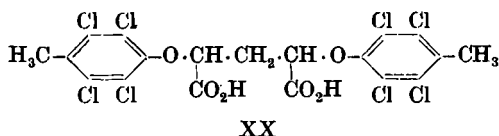
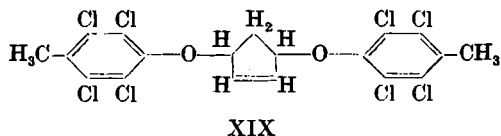
XVIII

Daß es sich um die Bindung des Radikals am Sauerstoff handelt, geht aus der Spaltbarkeit dieser Bindung mittels Hydrazin/Palladium/BaCO₃ + KOH im Äthanol hervor, wobei quantitativ Tetrachlor-*p*-kresol abgespalten wird. Auch die Ätherspaltung nach P. Pfeiffer mit Aluminiumbromid in heißem Benzol verläuft im gleichen Sinn. Ozon spaltet die Verbindung XVII an der C=C-Doppelbindung über das Ozonid in zwei Moleküle Tetrachlor-*p*-kresoxy-aceton (XVIII).

Die Synthese und Identifikation dieses Spaltstückes ließ sich durch Einwirkung von Monobromaceton auf das Silbersalz des Tetrachlor-*p*-kresols durchführen. Die Verbindung ist in Aceton-Lösung beständig gegen Permanganat, enthält also den Radikalrest sicher aromatisch als Aroxyl und nicht chinolartig (nach XIII) gebunden. Denn alle Chinol-Derivate entfärben Permanganat, auch das Tetrachlor-*p*-toluchinol.

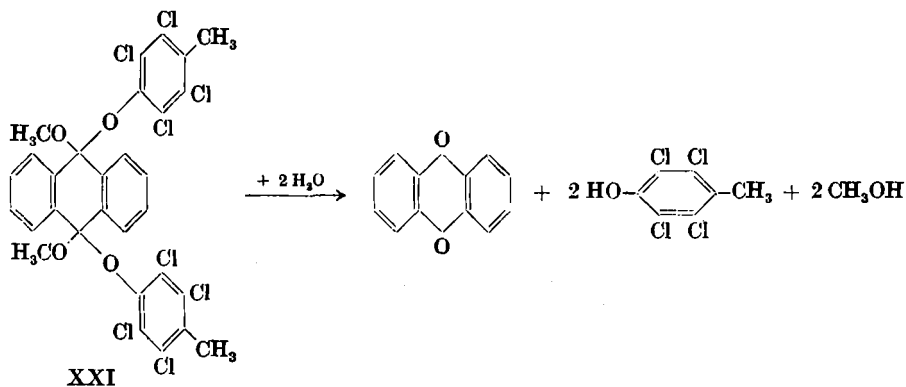
¹¹⁾ Die analoge Anlagerung des Kohlenstoffradikals Triphenylmethyl an Dimethylbutadien (und andere Diene) wurde von J. B. Conant u. H. W. Scherp durchgeführt (Journ. Amer. chem. Soc. 53, 1941 [1931]; C. 1931 II, 991); s.a. J. B. Conant u. B. F. Chow, Journ. Amer. chem. Soc. 55, 3475 [1933]; C. 1933 II, 3221.

Analog Dimethylbutadien reagiert Cyclopentadien, wahrscheinlich auch in 1.4-Stellung des konjugierten Systems, wie wir hier aber nur durch Analogieschluß vom Dimethylbutadien her annehmen. Das Additionsprodukt ist auch hier als doppelter Äther (XIX) der hydrierenden Spaltung mit Hydrazin/Palladium/Bariumcarbonat + KOH in Äthanol zugänglich, ebenso der Spaltung mit Aluminiumbromid in heißem Benzol. Auch Bromwasserstoff, in die siedende Kohlenstofftetrachlorid-Lösung eingeleitet, spaltet Tetrachlor-*p*-kresol ab. Mit Ozon entsteht ein prächtig kristallisierendes Ozonid, dessen Spaltung mit alkoholischer Kalilauge eine Bis-[tetrachlor-*p*-kresoxy]-dicarbonsäure, vermutlich die Glutarsäure XX ergibt:



Die Synthese dieser Verbindung über den α,α' -Dibrom-glutarsäureester ist uns bisher nicht gelungen, da der Ester sowohl mit dem Natrium wie mit dem Silbersalz des Tetrachlor-*p*-kresols zu leicht Bromwasserstoff abspaltet.

Ein weiteres Dien, das wir in Reaktion bringen konnten, war der in Lösung lebhaft grün fluoreszierende Anthrahydrochinon-dimethyläther. Auf Zugabe einer Radikal-Lösung zur heißen Chloroform-Lösung des Äthers verschwindet die Fluorescenz augenblicklich. Unter Mitbeteiligung der geringen Feuchtigkeit der Lösung (vergl. oben die Reaktion mit Triphenylmethyl) wird hier das primär wohl gebildete gemischte Acetal des Anthrachinons (XXI) quantitativ aufgespalten zu Anthrachinon, Tetrachlor-*p*-kresol und Methanol.



Anthrachinon und Tetrachlor-*p*-kresol wurden in 96-proz. Ausbeute gefaßt, das Methanol wurde nach Überführung in Formaldehyd colorimetrisch zu 84% nachgewiesen.

4.) Die Konstitution des festen Dehydrokörpers und die reversible Dimerisation des Radikals

Die magnetochemische Untersuchung des festen Dehydrokörpers ergab Diamagnetismus, aber keinen so tiefen χ -Wert, wie er normal zu erwarten wäre. Als Durchschnittswert wurde $\chi_{\text{Mol}} = -267 \cdot 10^{-6}$ gefunden. Es besteht also immerhin die Möglichkeit, daß die Gelbfärbung des Dehydrokörpers auf geringe Mengen von freiem Radikal zurückzuführen wäre. Die Lösungen des Radikals zeigen fast dieselbe grünlich-gelbe Farbe wie der feste Dehydrokörper. Ihre magnetochemische Untersuchung scheiterte an ihrer Unbeständigkeit.

Die rasch in der Kälte bereitete Chloroform-Lösung des Radikals läßt sich bei -75° durch Methanol fällen, wobei der unveränderte Dehydrokörper wieder in gelben Kristallen herauskommt.

Bemerkenswert ist das Verhalten des Dehydro-tetrachlor-*p*-kresols beim Lagern im Dunkeln. Nach spätestens 3 Monaten etwa ist die gelbe Farbe vollkommen verschwunden und die prismatischen gelben Kristalle sind zu farblosen Blättchen zerfallen. Aus der 1 Jahr gelagerten weißen Masse ließen sich mit Lauge 10.5% Tetrachlor-*p*-kresol extrahieren, während der farblose Rückstand in Benzol die übliche gelbe Radikal-Lösung liefert und bei der Titration mit Jodwasserstoff einen Titer von 85%, bez. auf das Radikal, zeigt und auch in Lösung alle Radikalreaktionen liefert. Die Chloroform-Lösung der farblosen festen Substanz, mit Methanol bei -75° gefällt, liefert wieder gelben Dehydrokörper.

Für den farblosen festen Körper, der die gelbe Lösung und die Radikalreaktion liefert, sind wir geneigt, die Peroxydformel XXII (dimeres AroxyI, s. u.) anzunehmen. Er dürfte wohl auch im gelben Ausgangsmaterial die Hauptmasse ausmachen¹²⁾. Denn die fein zerriebene, feste Substanz des Dehydrokörpers ist gegen verdünnte wäßrige Permanganat-Lösung stundenlang beständig, während das gelöste Radikal Aceton/Permanganat genau so entfärbt wie St. Goldschmidts Phenanthroxyle. Auch Chinoläther entfärben Permanganat, auch Tetrachlor-*p*-chinol oder Tetrachlor-*p*-kresol-pseudobromid. Deswegen kann die negative Reaktion der aromatischen Peroxyde gegenüber Permanganat nur bei so tief gekühlten Aceton-Lösungen erwiesen werden, die radikalfrei sind, wie wir es früher bei den Peroxyden I und II gemacht haben.

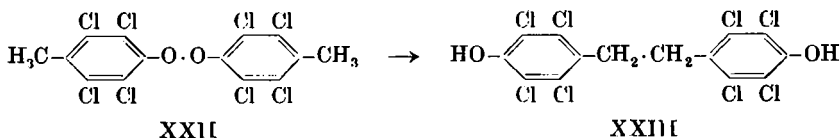
5.) Die irreversible Dimerisation und Stabilisierung des Radikals zum Oktachlor-*p*.*p*'-dioxy-diphenyläthan

Wiederholt wurde auf die Unbeständigkeit der Radikal-Lösungen hingewiesen, aus denen sich nach wenigen Minuten farblose Flocken einer phenolartigen Substanz abscheiden, die wir anfangs für ein Polymerisationsprodukt

¹²⁾ Weder der gelbe noch der entfärbte Dehydrokörper (2.5 g) reagieren beim 24stdg. Schütteln mit einer Lösung, die aus 2 g Dinitrophenylhydrazin in 50 ccm Methanol, 50 ccm Wasser und 10 ccm konz. Schwefelsäure bereitet ist.

des durch Disproportionierung häufig entstehenden Chinonmethids hielten. Es hat sich aber gezeigt, daß dabei nur eine Umlagerung des Dehydro-tetrachlor-*p*-kresols stattfindet und daß viel mehr Umlagerungsprodukt als Tetrachlor-*p*-kresol auftritt. Durch systematische Untersuchung verschieden konzentrierter Lösungen und endlich konzentrierter Suspensionen von Dehydrokörper in Kohlenstofftetrachlorid, Chloroform oder Benzol ließen sich schließlich bis zu 92% des Ausgangsmaterials an Umlagerungsprodukt fassen. In feuchtem Chloroform geht die Umlagerung wesentlich rascher vor sich als in trockenem.

Die analytische Untersuchung des Umlagerungsproduktes, das sich aus Xylol und Eisessig umkristallisieren ließ, zeigte, daß ein zweiwertiges, sehr schwer lösliches Phenol vorliegt, das ein Diacetyl-Derivat liefert, und dem die Konstitution des Oktachlor-*p,p*-dioxy-diphenyläthans (XXIII) zukommt. Zum Unterschied von Tetrachlor-*p*-kresol ist die Substanz nicht in kalter, sondern nur in heißer Soda-Lösung oder in kalter Lauge löslich. Die alkalische Lösung ist gegen Permanganat beständig, es liegt also kein Stilben-Derivat vor. Bezogen auf das Radikal, ist die Substanz also durch Dimerisation der isomeren „Durchgangsformel“ XVI, des Tetrachlor-*p*-oxy-benzyls, entstanden, das sich in dieser Weise stabilisieren könnte.



Bezogen auf die dimolekulare Peroxyform des Dehydrokörpers (XXII) können wir die Reaktion mit der Benzidin-Umlagerung vergleichen, nur daß die Verkettung in der *p*-ständigen Methylgruppe, nicht im Kern stattfindet, wobei je 1 Wasserstoffatom der Methylgruppen an den Sauerstoff wandert.

Wegen der viel besseren Ausbeuten beim Umlagerungsprodukt in konz. Lösungen wollen wir aber die Parallele zur Benzidinreaktion nicht zu stark betonen, weil bei uns doch im Gegensatz zu jener wahrscheinlich die Radikale XVI Dimerisation erleiden, die in konz. Lösung begünstigt ist. Das feste Dehydro-tetrachlor-*p*-kresol lagert sich bei Raumtemperatur nicht in Oktachlor-diphenoläthan um.

Beim raschen Erhitzen des Dehydrokörpers auf 100° tritt für Bruchteile von Sekunden Schmelzen ein, dann unter Wiederfestwerden Entfärbung, wobei auch Oktachlor-diphenoläthan entsteht. Diese Umwandlung ist stark exotherm. Wenn 10 g Dehydrokörper mit Thermometer in einem weiten Reagensglas fest eingepackt und dann in ein Bad von 100° gesenkt werden, steigt die Temperatur innen auf 190–220° unter schwacher Rötung der innersten Substanzteile. Dieser Befund bestärkt uns in der Annahme der Peroxyformel für den farblos gewordenen Dehydrokörper.

Nimmt man die Umlagerung des Dehydro-tetrachlor-*p*-kresols in verd. Chloroform-Lösungen (1 g auf 180 ccm) vor, so sinkt die Ausbeute an Oktachlor-dioxy-diphenoläthan bis auf 15%, während die an Tetrachlor-*p*-kresol entsprechend ansteigt. Diesen letzteren Befund können wir uns nur durch eine dehydrierende Wirkung des Radikals auf das Chloroform erklären, ohne daß es uns bisher gelungen wäre, etwa Hexachloräthan zu fas-

sen¹³⁾. Auch die Luftempfindlichkeit des Chloroforms und seine Anlagerung an Kohlenstoffdoppelbindungen als H und CCl_3 , deuten auf eine gesteigerte Beweglichkeit des Wasserstoffatoms im Chloroform hin, das einfach unser Radikal reduziert, weil das Kohlenstoffatom des Chloroforms wie der Ameisensäure ein gelockertes Oktett enthält. Bei der Autoxydation des Chloroforms ist das Auftreten eines Peroxyds beobachtet worden¹⁴⁾, dem wir in Analogie zu den Beobachtungen von H. Hock an Benzolhomologen¹⁵⁾ die Formel $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{OOH}$ geben möchten. Aus einem solchen Zwischenprodukt ist dann die Bildung von Phosgen unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Sauerstoff gut erklärlich und entspräche der Bruttogleichung $\text{Cl}_3\text{CH} + \text{O} = \text{OCCl}_2 + \text{HCl}$, die von U. Schwarl und C. M. van den Berg für die Zersetzung mit wenig Sauerstoff und Licht aufgestellt worden ist¹⁶⁾.

K. Freudenberg und H. Richtzenhain¹⁷⁾ sowie der letztgenannte Autor¹⁸⁾ haben in der Guajacol- und Syringa-Reihe bei enzymatischer Dehydrierung, beim 1.3-Dimethyläther des 5-Methyl-pyrogallols schon mit Luftsauerstoff allein die Bildung von Diphenoläthan-Derivaten beobachtet. Das Springen der Dehydrierung vom Phenolhydroxyl in die p -ständige Seitenkette dürfte hier analog dem oben erläuterten Mechanismus über Radikale laufen und wohl auch bei der Bildung des künstlichen Lignins aus Coniferylalkohol¹⁹⁾ eine Rolle spielen.

6.) Absorptionsspektrum der Radikal-Lösung²⁰⁾

Die Messung des Absorptionsspektrums der Radikal-Lösung sowie von Vergleichsubstanzen haben keine Entscheidung über die Konstitution des Radikals gebracht. In Lösung zeigt es hell grüngelbe Farbe und einen Extinktionskoeffizienten, der im Violett den des Chloranils übertrifft. Daher muß das gelbe Radikal in bedeutender Menge vorhanden sein²¹⁾.

Hier sei darauf hingewiesen, daß auch das 9-Methoxy- und 9-Äthoxy-phenanthroxyl-(10) St. Goldschmidts gelbe Farbe zeigen, während das 9-Chlor-Derivat violett gefärbt ist. Unsere Radikal-Lösung hat aber auch an der Stelle der Hauptbande des Tetrachlor- p -

¹³⁾ Wie es in Analogie zur Bildung von Bernsteinsäure aus Essigsäure mittels Acetylperoxyds nach M. S. Kharash u. M. T. Gladstone (Journ. Amer. chem. Soc. **65** I, 15 [1943]) zu erwarten wäre. Unser Radikal liefert mit Eisessig im Wasserbad keine Bernsteinsäure.

¹⁴⁾ A. M. Clover, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 3133 [1923]. Wir können diese Beobachtung bestätigen. ¹⁵⁾ Z.B. IX. Mitteil., B. 77–79, 257 [1944–46].

¹⁶⁾ Pharm. Weekblad **42**, 877 (C. 1905 II, 1623). ¹⁷⁾ B. 76, 997 [1943].

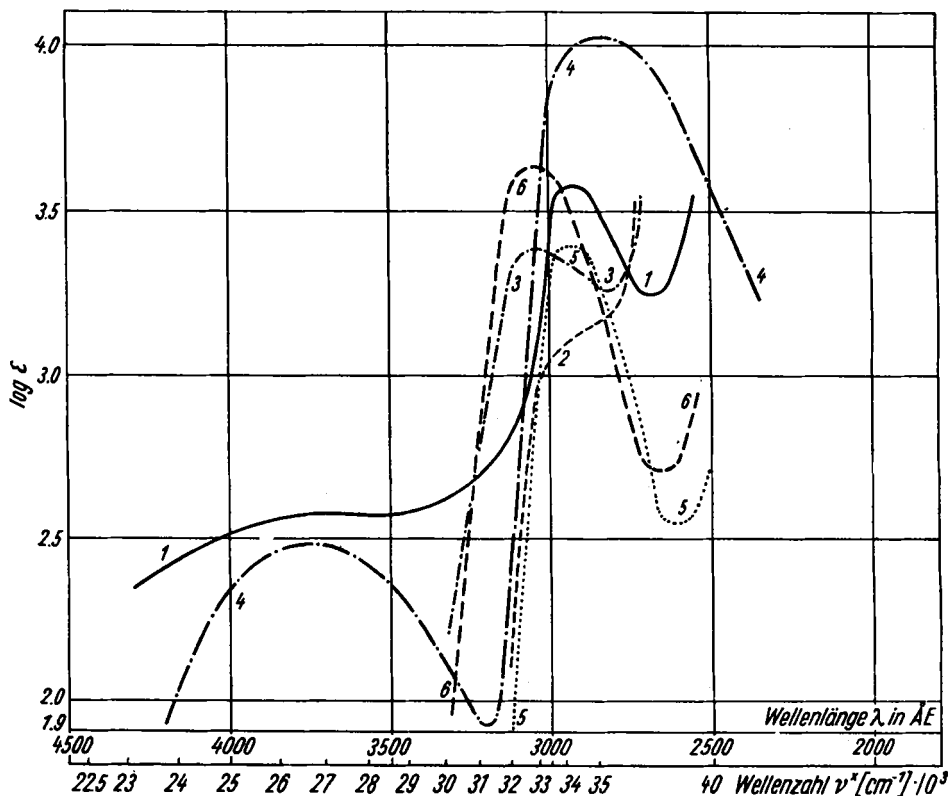
¹⁸⁾ H. Richtzenhain, B. 77, 409 [1944].

¹⁹⁾ B. 83, 519 [1950]; s.a. K. Freudenberg, Künstliches Lignin, Chem.-Ztg. **74**, 12 [1950]; K. Freudenberg u. R. Kraft, B. 83, 530 [1950].

²⁰⁾ Wir danken Hrn. Dr. Georg Schrott bestens, ebenso Hrn. Professor Dr. K. Andreß, in dessen Laboratorium hier die Messungen durchgeführt wurden.

²¹⁾ Da die Chloroform-Lösung des Radikals nachträglich als unbeständig erkannt wurde (vergl. Abschnitt 5, vorletzten Absatz), war es nötig, nochmals die Radikal-Lösung in Tetrachlorkohlenstoff zu vermessen ($c = 5.349 \cdot 10^{-4}$ Mol/l), wobei die Aufnahmezeit auf 3 Sek. beschränkt wurde. Dabei hat sich eine Veränderung im sichtbaren Gebiet der Kurve 1 ergeben, die bei 3700 Å ein Maximum mit $\log \epsilon 2.98$ zeigt; bei 3586 und 3828 Å ist $\log \epsilon 2.95$. Zwischen diesem und dem Maximum im UV bei 3000 Å ($\log \epsilon 3.7$) tritt noch ein deutliches Minimum bei 3300 Å ($\log \epsilon 3.85$) auf, das wie das Maximum im sichtbaren bei Kurve 1 nicht herauskam. Hrn. Dipl.-Chem. N. Schink u. Hrn. Dr. H. Sperber danken wir für ihre Hilfe.

kresols im UV (bei 2950 Å) eine sehr hohe Extinktion, die jene im sichtbaren Gebiet bedeutend übertrifft. Auch Tetrachlor-*p*-chinol- und Tetrachlor-*p*-kresol-pseudobromid wurden noch zum Vergleich aufgenommen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung wiedergegeben.



Abbild. Lichtabsorption

- 1 ——— Dehydro-tetrachlor-*p*-kresol in Chloroform
- 2 - - - - Pseudobromid in Chloroform
- 3 ····· Tetrachlortoluchinol in Chloroform
- 4 —·—· Chloranil in Chloroform
- 5 ····· Tetrachlor-*p*-kresol in Chloroform
- 6 - - - - Tetrachlorhydrochinon in Chloroform

Die magnetochemischen Messungen wurden z.Tl. bei Hrn. Professor Goubeau in Göttingen, z.Tl. bei Hrn. Professor Klemm in Kiel durchgeführt. Beiden Herren danken wir herzlich für die dem einen von uns (Seifert) gewährte Anleitung und Gastfreundschaft. Die Ergebnisse sind im Versuchsteil angegeben.

Beschreibung der Versuche²²⁾

I.) Allgemeine Beschreibung des Dehydro-tetrachlor-*p*-kresols (Schm.)²³⁾

Für die Haltbarkeit des Dehydrokörpers ist es wichtig, von möglichst gut gereinigtem, am besten bei 150–157°/15 Torr sublimiertem Tetrachlor-*p*-kresol auszugehen, das bei

²²⁾ Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

²³⁾ Die in Klammern angefügten Abkürzungen bezeichnen die Mitarbeiter, welche an der Untersuchung wesentlichen Anteil haben.

188–189° schmilzt. Dann bleibt der Oxydationswert des Präparates drei Wochen und länger konstant.

Tetrachlor-*p*-chinonmethid: $C_7H_2OCl_4$ (243.9) Ber. C 34.47 H 0.83 Cl 58.15

Dehydro-tetrachlor-*p*-kresol: $C_{14}H_6O_2Cl_8$ (489.8) Ber. C 34.34 H 1.23 Cl 57.91

Gef. C 34.44, 34.22 H 1.34, 1.46 Cl 57.91

Oxydationswert ($C_{14}H_6O_2Cl_8$) bei Reduktion mit Jodkalium in wäßr. Aceton und Titration des Jods mit Thiosulfat:

Gef. Cherbuliez: 96.8% d.Th., 93.6, 97.5, 96.9; Schmidutz: 96.25

Mol.-Gew.-Bestimmung (kryoskop. in Benzol):

$C_{14}H_6O_2Cl_8$ (489.8) Gef. Mol.-Gew. Cherbuliez: 268, 260, 319.6, 330.7; Schmidutz: 282.1

Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Dehydro-tetrachlor-*p*-kresol in Benzol: In 50 ccm Benzol mit einem Widerstand größer als $1.68 \cdot 10^7 \Omega$ und Frequenzen von 50 und 1000 Hertz zeigen bei Zimmertemperatur 87.0 mg Dehydrokörper keine meßbare Leitfähigkeit. Der Widerstand der gelben Lösung war jedenfalls größer als $1.68 \cdot 10^7 \Omega$.

Frisch bereitete Aceton-Lösung des Dehydrokörpers entfärbt bei -50° nahezu augenblicklich Permanganat, ebenso verhalten sich Chloranil und Tetrachlor-*p*-kresol-pseudo-bromid; etwas langsamer entfärbt Tetrachlor-*p*-toluchinol.

Ammoniumsalz des Tetrachlor-*p*-kresols: 246 mg (0.001 Mol) Tetrachlor-*p*-kresol werden in 10 ccm Benzol gelöst und einige Minuten in die Lösung Ammoniak aus der Bombe eingeleitet. Das Ammoniumsalz fällt sofort in farblosen, mikroskopischen Nadelchen aus. Die Ausbeute beträgt nach gründlichem Auswaschen mit Benzol und Petroläther 210 mg. Zur Analyse wurde 12 Std. über Paraffin-Schwefelsäure im nicht evakuierten Exsiccator stehengelassen.

$C_7H_7ONCl_4$ (262.9) Ber. Cl 53.93 Gef. Cl 54.41 (Carius)

Das Salz ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem Wasser schwer löslich. Heiße Kalilauge löst unter Entwicklung von Ammoniak. Überschüss. Schwefelsäure fällt aus der Lösung sofort reines Tetrachlor-*p*-kresol vom Schmp. 188–189°.

100 mg Dehydro-tetrachlor-*p*-kresol, in 19 ccm trockenem Benzol klar gelöst, gaben bei 2 Min. langem Durchleiten eines kräftigen Ammoniakstromes keine Fällung, wodurch die Abwesenheit von Tetrachlor-*p*-kresol in dieser Lösung erwiesen ist.

Silbersalz des Tetrachlor-*p*-kresols: 4.9 g Tetrachlor-*p*-kresol (0.02 Mol) werden in 250 ccm 2.5-proz. Soda-Lösung unter Erwärmung gelöst und diese Lösung nach dem Erkalten filtriert. Dann wird tropfenweise mit 5-proz. Essigsäure versetzt, bis die jeweils entstandene Trübung auch beim Kochen nicht mehr verschwindet. Die zuletzt entstandene Trübung wird mit 2–3 Tropfen obiger Soda-Lösung beseitigt. Nach dem Erkalten wird unter Rühren mit einer Lösung von 3.5 g Silbernitrat in 100 ccm Wasser gefällt und der entstandene flockige, gelbe Niederschlag noch 10 Min. gerührt. Schließlich wird mit 5-proz. Essigsäure gegen Lackmus deutlich sauer gemacht, auf breiter Nutsche abgesaugt und bis zum Verschwinden der Silber-Reaktion zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther nachgewaschen. Nach dem Trocknen i. Vak. einige Tage über Schwefelsäure werden 7 g des Silbersalzes in quantitativer Ausbeute als mikroskopische leuchtend gelbe Blättchen erhalten.

$C_7H_3OCl_4Ag$ (352.8) Ber. Ag 30.58 Gef. Ag 30.87

In kaltem und warmem Wasser sowie den gebräuchl. organ. Lösungsmitteln ist das Salz unlöslich. Am Licht tritt keine Dunkelfärbung ein. Das Salz bildet sich nicht beim Zusammengeben benzolischer Lösungen von Dehydro-tetrachlor-*p*-kresol und Silberperchlorat.

Acetat des Tetrachlor-*p*-kresols (S.): 5 g Tetrachlor-*p*-kresol werden mit 50 ccm Acetanhydrid und 5 Tropfen konz. Schwefelsäure 15 Min. gekocht; dann wird in Wasser eingegossen, der weiße Niederschlag abfiltriert und aus verd. Eisessig umkristallisiert. 4.8 g feine, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 108.5–109°.

$C_9H_6O_2Cl_4$ (288.0) Ber. C 37.53 H 2.10 Gef. C 37.81 H 2.29

Dehydrierung von Tetrachlor-hydrochinon durch Dehydro-tetrachlor-*p*-kresol: 510 mg Tetrachlor-hydrochinon werden in 10 ccm Äther gelöst und unter Schütteln in kleinen Anteilen 1 g Dehydrokörper hinzugefügt. Dieser löst sich jeweils rasch auf; aus der gelben Lösung fallen unmittelbar darauf goldgelbe Blättchen von Chloranil. Die abfiltrierte Menge Chloranil beträgt 390 mg; aus dem gelbgefärbten Filtrat werden nach dem Abdestillieren des Äthers und Lösen des Tetrachlor-*p*-kresols in 40 ccm 5-proz. Soda-Lösung weitere 120 mg erhalten, so daß die Ausbeute an Chloranil (aus Benzol Schmp. 288.5–289°) quantitativ ist.

Chloranil liefert nach den Angaben von Ciusa intensive Färbungen mit Diphenylamin (tiefgrün) und mit Indol und Carbazol (beide tiefrot). Die gleichen Farbreaktionen gibt Dehydro-tetrachlor-*p*-kresol in Benzol-Lösung, während Tetrachlor-toluchinol oder Tetrachlor-*p*-kresol-pseudobromid keine charakteristischen Färbungen liefert.

Dehydro-tetrachlor-*p*-kresol und Methanol: Th. Zincke schloß aus der Bildung von ω -Methoxy-tetrachlor-*p*-kresol auf die Chinonmethid-Struktur des Dehydrokörpers, den Pummerer u. Cherbuliez²⁾ als dimolekulare Substanz erkannten. Nach unserer Auffassung muß neben der ω -Methoxy-Verbindung noch eine äquiv. Menge Tetrachlor-*p*-kresol entstehen. Um das nachzuprüfen, wurden 2 g Dehydrokörper mit 50 ccm reinem Methanol auf dem Wasserbad 2 Stdn. zum Sieden erhitzt und nach dem Abdestillieren des Methanols das erstarrende gelbe Öl mit 20 ccm 5-proz. Soda-Lösung ausgezogen. Durch Ausfällen mit Schwefelsäure wurden aus dieser Lösung 1.2 g phenolische Bestandteile erhalten, wovon 500 mg aus 17 ccm Benzin (Sdp. 70–90°) umkristallisiert wurden. Bereits in der Wärme kristallisierten 100 mg des ω -Methyläthers aus, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus Benzin den richtigen Schmp. von 151° zeigten. Aus dem ersten Benzin-Filtrat wurden nach dem Eindampfen zur Trockne und Umkristallisieren des erstarrenden Öles aus 10 ccm 66-proz. Methanol noch 110 mg Tetrachlor-*p*-kresol vom richtigen Schmp. 188–189° gewonnen.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Dehydro-tetrachlor-*p*-kresol: Auch bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff war nach unserer Auffassung von der Zusammensetzung des Dehydrokörpers außer Tetrachlor-*p*-kresol-pseudochlorid²⁴⁾ noch Tetrachlor-*p*-kresol zu erwarten. In einem Schliffkolben von 250 ccm werden 100 ccm trockenes Benzol mit Chlorwasserstoff gesättigt, dann 600 g Dehydrokörper zugegeben und sofort verschlossen. Die gelbe Lösung wird unter häufigem Umschütteln im Verlauf von 45 Min. nahezu farblos und bleibt klar. Nach dem Abdestillieren des Benzols wird der farblose Rückstand aus 20 ccm Benzin (Sdp. 70–90°) umkristallisiert. Es werden 140 mg (41% d.Th.) glänzender, meist konzentrisch vereinigter Nadeln des Tetrachlor-*p*-kresol-pseudochlorids erhalten, deren Schmp. zunächst bei 134–137° liegt, aber durch Umkristallisieren aus Benzin auf 142.5–143.5° gebracht werden kann, während die genannten Autoren 145–146° angeben.

$C_7H_5OCl_4$ (280.4) Ber. Cl 63.23 Gef. Cl 62.71

Das erste Benzin-Filtrat wird abgedunstet und der Rückstand bei 155°/15 Torr sublimiert, wobei 200 mg (66% d.Th.) an Tetrachlor-*p*-kresol erhalten werden, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus Essigsäure den Schmp. 187–187.5° zeigen.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf Dehydro-tetrachlor-*p*-kresol: In 100 ccm trockenes Benzol, die bei Raumtemperatur mit Bromwasserstoff gesättigt waren, wurden 500 mg Dehydrokörper eingetragen. Es wurde augenblicklich Brom frei, welches beim nachfolgenden Abdestillieren das Benzol begleitete, während der Rückstand zu farblosen Nadeln erstarrte, die aus 5-proz. warmer Soda-Lösung umgefällt wurden; Ausb. 410 mg (82% d.Th.) Tetrachlor-*p*-kresol, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Essigsäure den Schmp. 189.5–190.5° zeigten und mit einem Vergleichspräparat keine Schmp.-Erniedrigung gaben.

Einwirkung von Sauerstoff auf Dehydro-tetrachlor-*p*-kresol: 515 mg Dehydrokörper wurden in 50 ccm Benzol gelöst und bei Raumtemperatur mit Sauerstoff geschüttelt. Im Verlauf von 1½ Stdn. war die gelbe Lösung entfärbt und hatte weiße

²⁴⁾ Th. Zincke u. K. Böttcher, A. 349, 100 [1906].

Flocken abgeschieden, ohnedieß ein meßbares Volumen Sauerstoff aufgenommen worden wäre. Für ein Peroxyd des Ketomethyls hätten 23,5 ccm Sauerstoff verbraucht werden müssen.

Magnetochemische Messungen an Dehydro-tetrachlor-*p*-kresol (S.): Die Messungen erfolgten nach der Methode von Gouy. Der Elektromagnet wurde mit einem Strom von 0,8–1,8 Amp. beschickt. Da bei der Messung der Pulver eine gleichmäßige Schichtdicke nicht gewährleistet werden konnte, sind die Messungen um wenige Prozente fehlerhaft. Ausführung nach Klemm, „Magnetochemie“.

a) 0,928390 g Sbst. Länge der Säule: 11,35 cm

Δ -Gew.-Sbst.

1.3 Amp.	-0.113 mg	$-0.555 \cdot 10^{-6}$	$-271.8 \cdot 10^{-6}$
1.5 Amp.	-0.156 mg	$-0.560 \cdot 10^{-6}$	$-273.8 \cdot 10^{-6}$
1.7 Amp.	-0.210 mg	$-0.569 \cdot 10^{-6}$	$-278.0 \cdot 10^{-6}$

b) 0,708183 g Sbst. Länge der Säule: 9,05 cm

Δ -Gew.-Sbst.

1.3 Amp.	-0.107 mg	$-0.546 \cdot 10^{-6}$	$-267.3 \cdot 10^{-6}$
1.5 Amp.	-0.146 mg	$-0.548 \cdot 10^{-6}$	$-268.2 \cdot 10^{-6}$
1.7 Amp.	-0.195 mg	$-0.554 \cdot 10^{-6}$	$-271.0 \cdot 10^{-6}$

c) 0,146008 g Sbst. Länge der Säule: 10,0 cm

Δ -Gew.-Sbst.

1.0 Amp.	-0.049 mg	$-0.518 \cdot 10^{-6}$	$-253.5 \cdot 10^{-6}$
1.2 Amp.	-0.072 mg	$-0.539 \cdot 10^{-6}$	$-263.5 \cdot 10^{-6}$
1.3 Amp.	-0.081 mg	$-0.535 \cdot 10^{-6}$	$-262.0 \cdot 10^{-6}$

Aus allen Messungen ergab sich ein Durchschnittswert von $\chi_{\text{Mol}} = -267 \cdot 10^{-6}$.

Elektrische Leitfähigkeit und Beweglichkeit des Bromatoms im Tetrachlor-*p*-kresol-pseudobromid (Schm.): Zum Vergleich mit unserem Radikal wurden die Eigenschaften des Bromatoms im Tetrachlor-*p*-kresol-pseudobromid festgestellt, bei dem das Bromatom nach der üblichen Formulierung in der Seitenkette steht, während auch die Möglichkeit seiner Stellung am Platz des Chinolhydroxyls zu diskutieren wäre²⁵). Man müßte dann eine sehr leichte gegenseitige Umlagerung dieser beiden Formen ineinander annehmen, wie sie etwa bei dem wahren Pinenhydrochlorid, Isobornylchlorid und Camphenhydrochlorid nach Meerwein bestehen.

103,4 mg des Pseudobromids zeigten in 50 ccm frisch dest. Chloroform von einer spezifischen Eigenleitfähigkeit von $<10^{-8} \text{ cm}^{-1} \Omega^{-1}$ bei 20° und Frequenzen von 50–1000 Hertz in der Philips-Widerstand-Meßbrücke keine Änderung der Leitfähigkeit. 108,5 mg Pseudobromid zeigten in 50 ccm Acetonitril (Merck) mit einem Widerstand von 10600 Ω , entsprechend einer spezifischen Leitfähigkeit $u = 0.169/10600 = 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1} \Omega^{-1}$ ($C = 0.169 \text{ cm}^{-1}$) sofort nach dem Lösen einen Widerstand von 7900 Ω entsprechend $u = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1} \Omega^{-1}$. Im Verlauf von 20 Min. fiel dieser Widerstand auf 7500 Ω . Hier scheint also eine Veränderung eingetreten zu sein.

Das Pseudobromid reagiert in Benzol mit Silberperchlorat nahezu augenblicklich unter Ausfällung von Silberbromid. Etwa ebenso rasch reagiert frisch dest. Benzylchlorid. Mit Natrium tritt in siedendem Benzol während 4 Stdn. noch keine Reaktion ein und das Pseudobromid wird unverändert mit dem Schmp. 158° wiedergewonnen. Ebenso wenig reagiert Quecksilber in siedendem Äther oder Benzol bei 1stdg. Einwirkungsdauer, obwohl man hier die Bildung von Oktachlor-diphenoläthan hätte erwarten können²⁶). Gegen Äthylbromid sehr aktives Magnesiumpulver reagiert in Äther weder kalt noch auf dem Wasserbad im Verlauf von 15 Min. Diese Beständigkeit gegen Metalle und die schon von Zincke festgestellte Tatsache, daß das Pseudobromid mit wäßr. Aceton bei mittlerer Temperatur in die ω -Oxy-Verbindung übergeht, sprechen für die Stellung des Broms in der Seitenkette.

²⁵) Diskussionsbemerkung von C. Schnopf in der Diskussion meines Heidelberger Vortrages.

²⁶) Vergl. das grundsätzlich ganz andere Verhalten des in der nächsten Abhandlung untersuchten wahren Chinolchlorids der Naphthalin-Reihe gegen Quecksilber.

II.) Umlagerung des Dehydro-tetrachlor-*p*-kresols in Oktachlor-*p,p'*-diphenoläthan (Schm. u. S.)

5 g Dehydrokörper werden in 25 ccm Benzol 1 Stde. unter öfterem Umrühren mit einem Glasstab stehengelassen. Die reichlich abgeschiedenen weißen Flocken werden abgesaugt, mit Benzol nachgewaschen und an der Luft getrocknet; Rohausb. 4.8 g (95% d. Th.). Zur Reinigung werden 12 g der Substanz teilweise aus insgesamt 7 l Eisessig umkristallisiert, wobei 4.5 g analysenreiner, seidiger, an den Enden abgeschrägter, farbloser Prismen vom Schmp. 328.5–329.5° erhalten werden. Beim Schmp., der im geschlossenen Röhrchen genommen wurde, tritt Zersetzung ein.

$C_{14}H_6O_2Cl_8$ (489.8) Ber. C 34.33 H 1.24 Cl 57.91

Gef. C 34.53 H 1.46 Cl 57.97 Mol.-Gew. 480 (Rast)

In Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff ist die Verbindung nahezu unlöslich; sehr wenig löst heißes Benzol, mäßig heißer Essigester, wesentlich leichter lösen in der Wärme Dioxan, Nitrobenzol und Xylol. Obwohl Eisessig etwas schwerer löst, ist hier der Reinigungseffekt doch am besten. In 5-proz. Natronlauge und warmer 5-proz. Soda-Lösung löst sich die Substanz auf und wird durch Schwefelsäure unverändert wieder ausgefällt. Die Soda-Lösung entfärbt Permanganat im Verlauf von 3 Stdn. bei Raumtemperatur nicht. Brom in Eisessig wird weder in der Kälte noch in der Wärme entfärbt. Eine Stilbenbindung ist durch das Verhalten gegen Permanganat ausgeschlossen.

Diacetyl-Derivat: 2 g Oktachlor-diphenoläthan werden mit 90 ccm Essigsäureanhydrid unter Zusatz eines Tropfens konz. Schwefelsäure 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Es entstehen 2.1 g der Diacetylverbindung in dünnen, schillernden parallelogrammartigen Blättchen, die bei 263.5–264.5° unzersetzt schmelzen. Zur Analyse wurde aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert und dann 12 Stdn. i. Vak. über Schwefelsäure-Kaliumhydroxyd getrocknet.

$C_{18}H_{10}O_4Cl_8$ (573.9) Ber. C 37.67 H 1.76 Cl 49.43 Gef. C 37.59 H 1.86 Cl 49.53

In Alkohol, Aceton, Benzin ist die Verbindung kalt und warm sehr wenig löslich. Essigsäureanhydrid, Benzol, Chloroform lösen in der Kälte wenig, heiß dagegen ziemlich leicht.

Synthese des Oktachlor-diphenoläthans aus Tetrachlor-*p*-kresol-pseudobromid: 3.75 g Pseudobromid unter schwachem Erwärmen in 100 ccm Xylol gelöst, werden nach Zugabe von 3 g Zinkstaub 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Aus der heiß filtrierten Lösung kristallisieren 250 mg Rohprodukt aus (9% d. Th.), die nach nochmaligem Umkristallisieren aus Xylol den richtigen Schmp. 328–328.5° zeigen (Mischprobe)

$C_{14}H_6O_2Cl_8$ (489.8) Ber. Cl 57.91 Gef. Cl 57.25

Bei der Acetylierung des synthetischen Produktes entsteht das oben beschriebene Diacetyl-Derivat.

Als Hauptprodukt der Reaktion entsteht eine Verbindung, die vermutlich als ω -[*m*-Xylyl]-tetrachlor-*p*-kresol anzusprechen ist. Aus der Xylol-Mutterlauge der vorstehenden Synthese wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in mäßig warmem Benzin aufgenommen und auf 40 ccm eingeeengt. Dabei kristallisieren 400 mg farblose Nadelchen, die nochmals aus verd. Essigsäure umkristallisiert bei 143° sintern und bei 145–146° (Zers.) schmelzen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind denen des Tetrachlor-*p*-kresols sehr ähnlich.

$C_{15}H_{12}OCl_4$ (350.1) Ber. C 51.46 H 3.46 Gef. C 51.47, 51.54 H 3.67, 3.57 Mol.-Gew. 303

III.) Verhalten des festen Dehydro-tetrachlor-*p*-kresols (S.)

Das Dehydro-tetrachlor-*p*-kresol wird nach Zincke bzw. Pummerer und Cherbuliez²⁾ gewonnen. Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Entfärbungsversuche des festen Dehydro-tetrachlor-*p*-kresols im Dunklen

1.) Oxydationswerte des 1 Jahr alten Dehydrokörpers. 291.1, 249.1 mg Sbst.: 9.35, 7.5 ccm $n_{10}Na_2S_2O_3$

Ber. J 151.5, 129.0 mg Gef. J 118.5, 92.2 mg; Oxydationswert: 78.5, 74%

2.) Bestimmung der Tetrachlor-*p*-kresol-Menge im 1 Jahr alten Dehydrokörper: 1 g 1 Jahr alter Dehydrokörper wird mit 50 ccm 5-proz. Soda-Lösung verrieben. Aus dem Filtrat werden mit verd. Schwefelsäure 105 mg = 10.5% Tetrachlor-*p*-kresol gefällt. Der unlösliche Rest, in der Hauptsache Dehydrokörper, wird im Exsiccator getrocknet.

285.2 mg Sbst.: 9.95 ccm n_{10} Na₂S₂O₃

Ber. J 148.5 mg Gef. J 126.2 mg; Oxydationswert: 85%

3.) Umfällen des 1 Jahr alten Dehydrokörpers: Zu 200 ccm Methanol, die mit Kohlensäure-Aceton von -75° gekühlt werden, wird 1 g Dehydrokörper, in insgesamt 80 ccm Chloroform gelöst, durch eine Glasfilternutsche eingesaugt. Aus der Methanol-Chloroform-Lösung fallen 350 mg citronengelb gefärbter Dehydrokörper aus, die abfiltriert und mit Methanol gewaschen werden. Beim Trocknen im Vakuumexsiccator tritt innerhalb von 24 Stdn. Entfärbung ein. Frischer Dehydrokörper, ebenso umgefällt, zeigt keine so rasche Entfärbung.

4.) Untersuchung des 2 Jahre alten Dehydrokörpers: 2 g Sbst. werden mit 100 ccm 5-proz. Soda-Lösung verrieben. Aus dem sodaalkal. Filtrat fallen mit verd. Schwefelsäure 500 mg = 25% Tetrachlor-*p*-kresol aus. Die Bestimmung des Oxydationswertes nach Entfernung des Tetrachlor-*p*-kresols ergibt folgende Werte:

186.3, 179.3 mg Sbst.: 3.11, 3.01 ccm n_{10} Na₂S₂O₃

Ber. J 96.32, 92.9 mg Gef. J 39.42, 38.2 mg; Oxydationswert: 40.8, 42.1%

5.) Dehydro-tetrachlor-*p*-kresol bei 100°: 10 g frisch hergestelltes Dehydro-tetrachlor-*p*-kresol werden in einem Reagensglas, in dessen Mitte sich ein Thermometer befindet, in ein Ölbad von 100° eingetaucht. Nach einigen Minuten sintert die Substanz von der Glaswand her beginnend für wenige Sekunden zusammen und erstarrt wieder. Dabei steigt die Temperatur auf 190–230°. Die herausgenommene Substanz zeigt um das Thermometer herum eine rote Zersetzungsfarbe. Das Umwandlungsprodukt wird fein gepulvert und i. Vak. bei 150–155°/15 Torr sublimiert. Dabei werden 3 g Tetrachlor-*p*-kresol erhalten, die nach Umkristallisation aus verd. Eisessig den Schmp. 189° zeigen. Der nicht sublimierte Rest ist in 5-proz. Natronlauge löslich; sehr wenig löslich in siedendem Dioxan, in allen anderen organ. Lösungsmitteln kaum löslich. Es handelt sich um Oktachlor-diphenoläthan, das durch Eigenschaften und Schmelzpunkt identifiziert wurde. Wird die Zersetzung in dünner Schicht des Radikals vorgenommen, dann erfolgt nur Entfärbung.

IV.) Reaktion des Radikals mit Stickoxyd (S.)

a) Umsetzung von Dehydro-tetrachlor-*p*-kresol mit Stickoxyd in Kohlenstofftetrachlorid: Die gesamte Apparatur, bestehend aus Destillationskolben, Kühler, Vorratsgefäß für Lösungsmittel, Reaktions-Kolben, wobei alle Teile durch Schliff oder Gummi verbunden sind, wird i. Vak. bei gleichzeitiger Erwärmung vom Wasser befreit. Dann wird über Schwefelsäure, Calciumchlorid und Diphosphorpentoxyd getrocknet und über eine erhitzte Kupferspirale geleitetes Kohlendioxyd eingeleitet. Aus dem Destillationskolben wird Kohlenstofftetrachlorid über Diphosphorpentoxyd in das Vorratsgefäß destilliert. An dem Reaktionskolben befindet sich ein seitlich eingeschliffener, gewinkelter Ansatz, durch den ohne Zutritt von Luft durch Drehen der Dehydrokörper eingetragen werden kann. Der Reaktions-Kolben wird mit trockenem und von Sauerstoff gereinigtem Kohlendioxyd durchspült. Aus dem Vorratsgefäß werden 180 ccm Tetrachlorkohlenstoff zugegeben und 5 Min. lang Stickoxyd, welches über Schwefelsäure, Calciumchlorid und Diphosphorpentoxyd getrocknet ist, durchgeleitet. Anschließend wird 1 g Dehydrokörper nach und nach unter Durchleiten von Stickoxyd zugegeben. Innerhalb von 6–8 Min. wird die orangefarbene Färbung beobachtet. Nach Beendigung des Versuches wird überschüss. Stickoxyd mit Kohlendioxyd entfernt, wobei sich die Lösung entfärbt und die citronengelbe Radikalfarbe wieder erscheint. Der Niederschlag, der dann ausfällt, wird abfiltriert und als Oktachlor-diphenoläthan identifiziert. Aus dem Filtrat wird Tetrachlor-*p*-kresol isoliert.

Die Isolierung der orangeroten Substanz gelang nicht, auch nicht durch Eindampfen im Stickoxyd-Strom. Bei Berührung mit Luft bildet sich sofort Stickstoffdioxid, welches nitrierend wirkt. Es entsteht dabei das Tetrachlor-*p*-kresol-chinitrol, welches sich mit Methanol in den Dehydrokörper umwandelt. Beim Abdunsten oder Abdampfen des Lösungsmittels entweicht gleichzeitig Stickoxyd.

b) Reaktion des Silbersalzes des Tetrachlor-*p*-kresols mit Nitrosylchlorid: In ein Schlenksches Rohr, welches kräftig mit Kohlendioxid durchspült wird, werden 3.5 g ($\frac{1}{100}$ Mol) Silbersalz und 50 ccm über Diphosphorpentoxid getrocknetes Chloroform eingefüllt. Dazu werden 5 ccm Chloroform, die etwa 1 g Nitrosylchlorid enthalten, gegeben. Nach dem Schließen der Hähne wird geschüttelt. Dabei fällt sofort Silberchlorid aus und es entweicht ein Gas, das sich an der Luft braun färbt. Das entweichende Gas ist also Stickoxyd. Das Silberchlorid wird unter Kohlendioxid abfiltriert (1.35 g = 94.18% d.Th.). Das Filtrat wird unter Kohlendioxid i. Vak. eingedampft. Der aus Nadeln bestehende Rückstand beträgt 2.39 g = 97.5% d.Theorie. Sublimation i. Vak. bei 150–155°/15 Torr und Uml. istallisation aus verd. Eisessig ergibt Tetrachlor-*p*-kresol vom Schmp. 189°. Ein Salpetrigsäureester konnte also nicht erhalten werden.

Bei Spuren von Luft bildete sich eine rote Chloroform-Lösung. In diesem Fall waren die Nadeln des Tetrachlor-*p*-kresols mit einem roten Harz überzogen, welches wegen seiner geringen Menge nicht analysiert werden konnte.

V.) Reaktion des Radikals mit Kalium, mit Phenyl-diphenyl-keton-kalium und mit Triphenylmethyl (Schm. u. S.)

a) Einwirkung von Kalium auf Dehydro-tetrachlor-*p*-kresol: 355 mg Kalium werden in 100 ccm absol. Benzol gepulvert. Bei Zimmertemperatur werden insgesamt 2.22 g Dehydro-tetrachlor-*p*-kresol zugegeben. Unter vorübergehender gelbgrüner Färbung fällt ein weißer Niederschlag aus. Am Ende unverbrauchtes Kalium wird durch tropfenweise zugesetztes Methanol gelöst. Dabei färbt sich die gesamte Reaktionsflüssigkeit und gleichzeitig setzt sich eine kleine Menge eines orangefarbenen Öles ab. Nach dem Abdestillieren des Benzols erstarrt der gesamte Rückstand zu einer hellbraun verfärbten Masse, die sich in 100 ccm Wasser nahezu vollständig löst. Da das Kaliumsalz des Tetrachlor-*p*-kresols wenig charakteristisch ist und eine Trennung von Nebenprodukten kaum möglich wäre, wird das freie Phenol von überschüss. verd. Schwefelsäure ausgefällt; das Filtrat ist ohlorfrei. Die Gesamtmenge an phenolischen Bestandteilen beträgt 2.07 g. Durch Sublimation bei 155–157°/11 Torr werden 1.25 g noch zu niedrig schmelzendes Produkt erhalten. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Essigsäure gewinnt man 270 mg weiße Nadeln vom Schmp. 187°, die mit bei 188–189° schmelzendem Tetrachlor-*p*-kresol keine Schmp.-Erniedrigung zeigen. Die Reaktion mit Kalium geht zu langsam vor sich, um die Konkurrenzreaktion der Umlagerung zu Oktachlor-diphenoläthan ganz ausschalten zu können.

b) Umsetzung des Dehydro-tetrachlor-*p*-kresols mit Phenyl-diphenyl-keton-kalium: In einem doppelten Schlenkschen Zweischenkelrohr werden in einem Rohr zu 1.3 g Phenyl-diphenyl-keton (Schmp. 102°) in 100 ccm frisch getrocknetem Äther unter Stickstoff 1.3 g Kalium zugegeben. In das andere Rohr wird 1 g Dehydro-tetrachlor-*p*-kresol eingefüllt. Unter Stickstoff werden beide Rohre zugeschmolzen. Die Äther-Lösung schüttelt man 6 Stdn. langsam auf der Maschine, dann wird die blaugrüne Lösung des Phenyl-diphenyl-keton-kaliums vorsichtig zum festen Dehydrokörper herübergegossen. Dabei geht der Dehydrokörper beim Schütteln in Lösung, während sich die blaugrüne Lösung entfärbt. Der gebildete fein kristalline Niederschlag in der schmutzig-gelben Lösung wird abfiltriert. Durch Zugabe von Wasser wird er gelöst; mit verd. Schwefelsäure fallen 150 mg eines hellgelben Niederschlags aus. Nach dem Trocknen wird dieser bei 150–155°/15 Torr sublimiert, wobei 130 mg Tetrachlor-*p*-kresol erhalten werden, die nach einmaligem Umkristallisieren aus verd. Methanol den Schmp. 189° zeigen. Das Äther-Filtrat wird eingedampft und der Rückstand mit Wasser verrieben, wobei er z.Tl. in Lösung geht. Der unlösliche Anteil wird abfiltriert. Aus dem

Filtrat werden mit verd. Schwefelsäure 840 mg Tetrachlor-*p*-kresol in verunreinigtem Zustand ausgefällt, die nach der Sublimation 780 mg Reinprodukt ergeben. Gesamtausb. an Tetrachlor-*p*-kresol 910 mg (91% d.Th.).

c) Umsetzung des Dehydro-tetrachlor-*p*-kresols mit Triphenylmethyl: 2.8 g ($\frac{1}{100}$ Mol) Triphenylchlormethan werden in 100 ccm Chloroform mit 8 g Kupferpulver 30 Min. gekocht. In der Schlenkschen Apparatur wird unter Kohlendioxyd abfiltriert. Zu dem siedenden tief-orangebraun gefärbten Filtrat gibt man 2.45 g ($\frac{1}{100}$ Mol bez. auf das Radikal) Dehydrokörper, in insgesamt 150 ccm Chloroform portionsweise aufgelöst, in Anteilen hinzu. Nach jeder Zugabe verschwindet die Trityl-Farbe für kurze Zeit. Am Ende der Reaktion ist die Lösung hellgelb. Beim Abkühlen fallen 50 mg eines flockigen Niederschlages aus, der abfiltriert wird.

Aus diesem werden 30 mg Oktachlor-diphenoläthan mit 5-proz. Natronlauge herausgelöst. 20 mg werden als Triphenylmethyl-peroxyd vom Schmp. 183° (Zers.) identifiziert. Der Rückstand des eingedampften Filtrates löst sich bis auf 40 mg in wenig Benzol. Dieser Rückstand besteht aus 20 mg Oktachlor-diphenoläthan, mit 5-proz. Natronlauge herausgelöst, und 20 mg Triphenylmethyl-peroxyd, welches aus Benzol/Benzin umkristallisiert wird.

Die Benzol-Lösung wird wieder eingedampft. 1 g des Rückstandes (insgesamt 4 g) wird mit 50 ccm 5-proz. Soda-Lösung verrieben. Aus dem sodaalkal. Filtrat fallen mit verd. Schwefelsäure 0.45 g (96.6% d.Th.) Tetrachlor-*p*-kresol aus. Der getrocknete Sodarückstand wird aus Benzol/Benzin (1:3) umkristallisiert und ergibt 250 mg Triphenyl-carbinol vom Schmp. 156°. Die eingedampfte Mutterlange enthält weiteres Triphenylcarbinol. Außerdem wird 1 g des Benzolrückstandes sofort aus Benzol/Benzin (1:3) umkristallisiert, wobei 200 mg Triphenyl-carbinol erhalten werden.

Auf anderem Wege (s.o.) hergestellter Triphenylmethyl-tetrachlor-*p*-kresol-äther wird beim Verreiben mit 5-proz. Soda-Lösung nicht hydrolysiert.

Kocht man 500 mg Trityläther in 50 ccm Chloroform, welches mit 2 Tropfen Wasser versetzt ist, 5 Min., dann tritt Hydrolyse ein, wobei 220 mg Tetrachlor-*p*-kresol und 250 mg Triphenyl-carbinol erhalten werden.

VI.) Reaktion des Radikals mit Dienen (S.)

1.) Reaktion des Dehydro-tetrachlor-*p*-kresols mit Anthrahydrochinon-dimethyläther: Zu einer Lösung von 2.4 g ($\frac{1}{100}$ Mol) Anthrahydrochinon-dimethyläther vom Schmp. 202° (dargestellt nach K. H. Meyer²⁷⁾) in 125 ccm Chloroform werden in der Siedehitze 5 g Dehydrokörper, in insgesamt 625 ccm kaltem Chloroform portionsweise gelöst, in Anteilen hinzugegeben. Die Lösung kommt dabei nicht aus dem Sieden. 15 Min. nach der letzten Zugabe wird das Lösungsmittel abdestilliert. Das Destillat schüttelt man mit insgesamt 175 ccm Wasser dreimal aus. Von der wäßr. Lösung werden 20 ccm fraktioniert abdestilliert. Dieses Destillat säuert man mit 1 ccm $4nH_3PO_4$ an und versetzt es zum Nachweis des Methanols mit 2 ccm 3-proz. Kaliumpermanganat-Lösung. Nach 15 Min. wird überschüss. Permanganat mit 1 ccm 10-proz. Oxalsäure-Lösung und 1 ccm konz. Schwefelsäure reduziert. Dann werden nach 5 Min. 3 ccm Fuchsin-schweflige Säure hinzugefügt. Nach 5 Min. beginnt die Violettfärbung, die nach weiteren 10 Min. tiefviolett ist. Im Vergleich mit der Färbung einer Formaldehyd-Lösung, die in 50 ccm-Lösung 0.68 g Formaldehyd enthält, wird im Colorimeter ein Gehalt von 503 mg Formaldehyd ermittelt, entspr. 84% d.Theorie.

Der Rückstand des Chloroform-Destillates wird mit 50 ccm 5-proz. Soda-Lösung verrieben. Aus dem sodaalkal. Auszug fallen mit verd. Schwefelsäure 4.8 g Tetrachlor-*p*-kresol aus, die aus verd. Eisessig umkristallisiert Nadeln vom Schmp. 189° ergeben. Die Rohausbeute des Sodarückstandes beträgt 2.25 g. Umkristallisation aus Benzol ergibt Anthrachinon vom Schmp. 277°. Durch alkal. Dithionit-Lösung setzt Verküpfung mit roter Farbe ein. Die Ausbeute an Tetrachlor-*p*-kresol und Anthrachinon beträgt 96% d.Theorie.

²⁷⁾ A. 879, 70 [1911].

Bei der Bestimmung des Methanols als Formaldehyd werden 750 ccm Chloroform, wie es bei der Reaktion verwendet wird, denselben Bedingungen in einem Blindversuch unterworfen. Dabei tritt erst nach 40 Min. eine schwache Violettfärbung auf, wie es normalerweise der Fall ist.

2.) Reaktion des Dehydro-tetrachlor-*p*-kresols mit 2.3-Dimethyl-butadien. a) Umsetzung zum 2.3-Dimethyl-1.4-bis-[tetrachlor-*p*-kresoxy]-buten-(2) (XVII): In 200 ccm 2.3-Dimethyl-butadien (Sdp. 69.5°) werden bei 60 bis 65° 20 g Dehydrokörper im Lauf von 20 Min. gelöst. Wenn aller Dehydrokörper zugegeben ist, läßt man 2 Stdn. in Eis-Kochsalz-Mischung abkühlen. Dabei fällt ein weißer flockiger Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Petroläther (Sdp. 50–70°) gewaschen wird. Zur Entfernung von höhermolekularen Produkten (Telomeren?) kocht man dreimal mit je 100 ccm Petroläther aus. Es werden dann 6.3 g Reaktionsprodukt erhalten. Die Substanz wird aus Benzol/Petroläther umkristallisiert und ergibt feine Kristalle vom Schmp. 209–211°. Sie sind schwer löslich in Petroläther und Alkohol, in der Hitze leicht löslich in Benzol, Essigester und Chloroform, in der Kälte weniger leicht. Aus dem 2.3-Dimethyl-butadien-Filtrat werden mit 100 ccm 5-proz. Soda-Lösung 5.2 g Tetrachlor-*p*-kresol herausgelöst. Der Rest ist ein harziges, gelbes, später bräunliches Produkt.
 $C_{20}H_{16}O_2Cl_8$ (571.8) Ber. C 41.99 H 2.82 Cl 49.59

Gef. C 42.44 H 3.05 Cl 49.19 Mol-Gew. 552 (i. Bzl.), 548 (i. Campher)

b) Ozonisation des 2.3-Dimethyl-1.4-bis-[tetrachlor-*p*-kresoxy]-butens-(2): 4 g Substanz werden in 1000 ccm Chloroform gelöst und unter Eiskühlung 3 Stdn. mit einem etwa 1-proz. Ozonstrom behandelt. Die Lösung schüttelt man mit Wasser und Zinkstaub durch, filtriert vom Zink ab und trennt vom Wasser. Die getrocknete Chloroform-Lösung wird auf dem Wasserbad abgedampft und der Rückstand in wenig Aceton gelöst. Mit viel Wasser fallen 3.5 g (87.5% d.Th.) eines flockigen Niederschlages aus. Dieser wird zweimal aus mit Wasser verdünntem Aceton umkristallisiert. Flache, unregelmäßig begrenzte, seidenglanzende Blättchen vom Schmp. 98.5° des Tetrachlor-*p*-kresyl-acetonyl-äthers (XVIII). Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, Aceton, Alkohol, Essigester und Eisessig.

$C_{10}H_8O_2Cl_4$ (302.0) Ber. C 39.77 H 2.67 Cl 46.96 Gef. C 39.65 H 2.79 Cl 46.80

c) Synthese des Tetrachlor-*p*-kresyl-acetonyl-äthers: 7 g Silbersalz des Tetrachlor-*p*-kresols werden mit 5 ccm Bromaceton in 100 ccm trockenem Benzol 3 Stdn. unter Rühren gekocht. Nach dem Erkalten wird vom abgeschiedenen Bromsilber abfiltriert und das Benzol abgedampft. Den Rückstand kristallisiert man zweimal aus mit Wasser verdünntem Aceton i.Ggw. von Aktivkohle um; Ausb. 5.2 g (86.3% d.Th.). Die Substanz hat nach 6stdg. Trocknen bei 65° den Schmp. 98.5°, die Mischprobe mit dem Produkt aus b schmilzt bei der gleichen Temperatur.

$C_{10}H_8O_2Cl_4$ (302.0) Ber. C 39.77 H 2.67 Gef. C 40.00 H 2.97

d) Spaltung des 2.3-Dimethyl-1.4-bis-[tetrachlor-*p*-kresoxy]-butens-(2) mit Aluminiumbromid nach Pfeiffer: 200 mg Substanz werden mit 4 g Aluminiumbromid und 40 ccm trockenem Benzol 4 Stdn. gekocht. Die erhaltene Lösung wird mit Salzsäure und Eis zersetzt und die Salzsäure abgetrennt. Der benzolische Anteil wird zweimal mit je 50 ccm Wasser ausgewaschen und mit insgesamt 100 ccm 5-proz. Soda-Lösung ausgeschüttelt. Aus der sodaalkal. Lösung fallen mit verd. Schwefelsäure 160 mg Tetrachlor-*p*-kresol aus (entspr. 93% d.Th.).

e) Spaltung mit Palladium/Hydrazin: 200 mg Substanz werden mit 6 g Pd/BaCO₃ und 6 g Hydrazinhydrat in 200 ccm Äthanol und 10 ccm 10-proz. alkohol. Kalilauge unter Rühren 3 Stdn. gekocht. Nach dem Erkalten wird der Katalysator abfiltriert und der Rückstand mit Alkohol gewaschen. Das Filtrat wird bis auf 10 ccm eingedampft. Aus dem mit Wasser verdünnten Rückstand fallen mit verd. Schwefelsäure 165 mg Tetrachlor-*p*-kresol aus (entspr. 96% d.Th.).

3.) Reaktion des Dehydro-tetrachlor-*p*-kresols mit Cyclopentadien. a) Umsetzung zum 2.5-Bis-[tetrachlor-*p*-kresoxy]-cyclopenten (XIX): In 280 ccm frisch dargestelltem Cyclopentadien (aus Dicyclopentadien durch Destillation über

Eisenspäne) werden bei 35–38° nach und nach 30 g Dehydro-tetrachlor-*p*-kresol gelöst. Gegen Ende des Eintragens fällt ein weißer flockiger Niederschlag aus. Durch Kühlen mit Eis-Kochsalz-Mischung werden insgesamt 10 g des Reaktionsproduktes erhalten. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und dreimal mit je 100 ccm Petroläther (50–70°) zur Entfernung von polymeren Bestandteilen ausgekocht. Man erhält dann 9.2 g 2.5-Bis-[tetrachlor-*p*-kresoxy]-cyclopenten, die aus Benzol/Petroläther umkristallisiert werden. Die Substanz schmilzt bei 227–229° (Braunfärbung und Zers.). Sehr schwer löslich in Petroläther und Alkohol; in Benzol, Essigester und Chloroform kalt wenig, heiß leicht löslich.

$C_{19}H_{12}O_2Cl_8$ (555.9) Ber. C 41.05 H 2.16 Cl 51.05

Gef. C 41.11 H 2.21 Cl 50.67 Mol.-Gew. 550 (i. Bzl.)

b) Katalytisch hydrierende Spaltung des 2.5-Bis-[tetrachlor-*p*-kresoxy]-cyclopentens: 190 mg Substanz werden mit 6 g $Pd/BaCO_3$ und 6 ccm Hydrazinhydrat in 200 ccm Äthanol und 10 ccm 10-proz. alkohol. Kalilauge 3 Stdn. unter Rühren gekocht. Der Katalysator wird nach dem Erkalten abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Aus dem bis auf 5 ccm abgedampften Filtrat wird nach Zugabe von 200 ccm Wasser mit verd. Schwefelsäure Tetrachlor-*p*-kresol ausgefällt; Ausb. 155 mg (92.8% d.Th.). Das Produkt wird aus verd. Methanol umkristallisiert und ergibt den Schmp. 188.5°.

Blindversuch durch Kochen des 2.5-Bis-[tetrachlor-*p*-kresoxy]-cyclopentens mit alkohol. Kalilauge: Wegen der Annahme, daß die oben durchgeführte Spaltung auch durch die alkohol. Kalilauge hervorgerufen sein könnte, wird eine Blindprobe durchgeführt.

200 mg Substanz werden in 200 ccm Alkohol und 10 ccm 10-proz. alkohol. Kalilauge 3 Stdn. gekocht. Die Substanz löst sich nicht vollkommen auf. Beim Erkalten fällt ein weißer Niederschlag aus, der abfiltriert wird. Aus dem Filtrat fallen durch Zugabe von Wasser ganz geringe Mengen desselben Niederschlags aus. Das klare Filtrat ergibt mit verd. Schwefelsäure keine Ausfällung von Tetrachlor-*p*-kresol. Das wiedererhaltene Produkt ist mit dem Ausgangskörper identisch.

c) Ätherspaltung mit Aluminiumbromid: 300 mg Substanz werden in 40 ccm trockenem Benzol mit 4 g Aluminiumbromid 4 Stdn. gekocht. Die abgekühlte Lösung wird mit Salzsäure und Eis zersetzt. Die benzolische Lösung wird dreimal mit insgesamt 200 ccm Wasser gewaschen und zweimal mit je 50 ccm 5-proz. Soda-Lösung ausgeschüttelt. Beim Ansäuern fallen 260 mg = 97.8% d.Th. Tetrachlor-*p*-kresol aus, die wie üblich gereinigt werden.

d) Spaltung mit Bromwasserstoff: 350 mg Substanz werden in 50 ccm Kohlenstofftetrachlorid zum Sieden erhitzt. Dann wird 2 Stdn. Bromwasserstoff eingeleitet. Aus der erkalteten Lösung werden mit 50 ccm 5-proz. Soda-Lösung 95 mg (30.7% d.Th.) Tetrachlor-*p*-kresol ausgezogen und mit verd. Schwefelsäure ausgefällt.

e) Ozonisation des 2.5-Bis-[tetrachlor-*p*-kresoxy]-cyclopentens: 3 g Substanz werden in 100 ccm Chloroform gelöst und 3 Stdn. unter Eiskühlung mit einem etwa 1-proz. Ozonstrom ozonisiert. Die Lösung wird mit Zinkstaub und Wasser geschüttelt, der Zinkstaub abfiltriert und das Wasser abgetrennt. Nach kurzem Trocknen der Chloroform-Lösung mit Calciumchlorid wird das Lösungsmittel auf dem Wasserbad abdestilliert. Der harzige Rückstand kristallisiert beim Verreiben mit Äther; Ausb. 2.4 g = 80% d.Theorie. Weiße, schräg auslöschende Prismen des Ozonids vom Schnp. 149° (Zers. u. Gasentwickl.). Leicht löslich in Chloroform und in Kohlenstofftetrachlorid, ziemlich leicht in Äthanol, Methanol und Eisessig.

$C_{19}H_{12}O_5Cl_8$ (603.9) Ber. C 37.78 H 2.00 Cl 46.97 Gef. C 37.85 H 2.32 Cl 46.72

f) Spaltung des Ozonids mit alkohol. Kalilauge zur Darstellung der Dicarbonsäure: 1 g Ozonid wird in 100 ccm 2-proz. methanol. Kalilauge 30 Minuten gekocht; dabei löst sich das Ozonid vollkommen auf. Der Alkohol wird bis auf $\frac{1}{3}$ abdestilliert und der Rest mit 500 ccm Wasser verdünnt und mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Dabei fallen 800 mg eines weißen, flockigen Niederschlags aus, der zweimal aus verd. Eisessig mit Aktivkohle umkristallisiert wird; kurze feine, weiße Nadeln vom

Schmp. 115–117°. Die Substanz ist in Aceton, Benzol, Essigester, Alkohol und Chloroform leicht löslich, in Petroläther schwer löslich. Vor der Analyse wird die Substanz 12 Stdn. über Kaliumhydroxyd i. Vak.-Exsiccator getrocknet. Der Analyse nach handelt es sich um α,α' -Bis-[tetrachlor-*p*-kresoxy]-glutarsäure (XX) (oder eine isomere Verbindung, falls die Addition des Radikals in 2,3-Stellung des Cyclopentadiens erfolgt).

$C_{10}H_{12}O_6Cl_8$ (619.9) Ber. C 36.81 H 1.95 Cl 45.76 Gef. C 36.66 H 2.82 Cl 45.4

Titration: 0.1277, 0.2320 Sbst. in 50 ccm Methanol verbr. 4.2, 5.7 ccm n_{10} NaOH (Phenolphthalein).

Ber. 0.0164, 0.0299 g NaOH (2-basisch) Gef. 0.0168, 0.0300 g NaOH

Spaltung des Ozonids mit alkal. Silberoxyd-Lösung: 1.5 g Ozonid werden in 250 ccm Äthanol und 100 ccm Wasser zum Sieden erhitzt. Unter Rühren wird im Laufe von 4 Stdn. eine alkal. Silberoxyd-Lösung (3 g Silbernitrat in 100 ccm Wasser + 5 g einer 25-proz. Natronlauge + Ammoniak bis zur Lösung) eingetropft. Der Silberrückstand wird abfiltriert und das Filtrat i. Vak. zur Hälfte eingedampft. Die erkaltete Lösung wird mit verd. Salpetersäure angesäuert, wodurch ein weißer Niederschlag ausfällt, der abfiltriert wird. Er wird zweimal aus verd. Methanol und Aktivkohle umkristallisiert; Ausb. 900 mg feine, weiße Nadeln vom Schmp. 188.5°. Der Misch-Schmp. mit reinem Tetrachlor-*p*-kresol gibt keine Erniedrigung. Es ist also völlige Spaltung des Äthers eingetreten, der aliphatische Rest ist weitgehend abgebaut worden.

g) Trockene Zersetzung des Ozonids: 286 mg Ozonid werden in einem Glasrohr im Stickstoffstrom durch Erhitzen langsam zersetzt. An das Rohr sind 1 Calciumchlorid-Rohr, 1 Natronkalk-Rohr, 1 Waschflasche mit alkal. Mangan(II)-chlorid-Aufschlämmung und Kaliumjodid-Lösung und eine Waschflasche mit Palladium(II)-chlorid-Lösung angeschlossen. Nach der Zersetzung zeigen die Absorptionsröhrchen keine Gewichtszunahme, die Palladium(II)-chlorid-Lösung bleibt farblos und der Mangan(II)-chlorid-kaliumjodid-Lösung ist Jod ausgeschieden. Damit ist bewiesen, daß das entweichende Gas Sauerstoff ist.

In einem weiteren Versuch werden 580 mg Substanz zersetzt. Durch einen sauerstofffreien Kohlendioxyd-Strom wird das Gas in ein Azotometer gedrückt. Die dabei erhaltenen 6.8 ccm Sauerstoff werden quantitativ von alkal. Pyrogallol-Lösung aufgenommen.

VII.) Umsetzung des Dehydro-tetrachlor-*p*-kresols mit Acetylchlorid (S.)

10 g Dehydrokörper werden mit 100 ccm Acetylchlorid 6 Stdn. lang geschüttelt. Von der klaren Lösung wird das überschüss. Acetylchlorid i. Vak. abgedampft. Der braune ölige Rückstand erstarrt im Laufe zweier Tage zu einer gelbbraunen mit weißen Kristallen durchsetzten Masse. Nach Zugabe von 30 ccm Petroläther (Sdp. 50–70°) wird ein weißes Pulver und ein gelbes Filtrat erhalten. Das in einer Menge von 5.7 g gefundene Pulver löst sich leicht in Äther, Aceton, Alkohol, Chloroform, Benzol, Essigester und Eisessig. 5.3 g davon werden mit 100 ccm 5-proz. Soda-Lösung verrieben. Aus dem sodaalkal. Filtrat fallen beim Ansäuern 800 mg Tetrachlor-*p*-kresol aus. 4.4 g des sodaunlöslichen Restes werden mit Aktivkohle aus verd. Eisessig umkristallisiert; weiße Nadeln vom Schmp. 108–109°.

$C_9H_6O_2Cl_4$ (288.0) Ber. C 37.53 H 2.10 Gef. C 37.53 H 2.28

Der Analyse nach ist diese Verbindung das Acetyl-Derivat des Tetrachlor-*p*-kresols. Der zum Vergleich gemachte Misch-Schmelzpunkt mit dem synthetisierten Tetrachlor-*p*-kresol-acetat ist 108°.

Das Petroläther-Filtrat wird zur Entfernung etwa vorhandenen Tetrachlor-*p*-kresols mit 50 ccm 5-proz. Soda-Lösung durchgeschüttelt. Dabei fallen 2 g eines gelbbraunen Niederschlags aus, die abfiltriert und aus verd. Methanol umkristallisiert werden; weiße Nadeln vom Schmp. 89–90°. Die Substanz sublimiert bei 100°/15 Torr. Aus der Petroläther-Schicht werden weitere 1.8 g desselben Produktes isoliert.

$C_9H_6O_2Cl_4$ (304.0) Ber. C 35.56 H 1.99 Gef. C 36.60, 36.48 H 2.20, 2.05

Diese Verbindung entspricht möglicherweise dem Acetyl-Derivat des Tetrachlor-*p*-oxy-benzylalkohols, doch ist der C-Wert zu hoch.