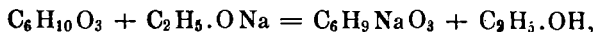


in alkoholischen Lösungen keine additive, sondern eine substitutive ist, nämlich:



wobei also das gebildete Mol Alkohol nicht einen Bestandtheil des Salzes selbst bildet. Dieses muss vielmehr auch in alkoholischen Lösungen die nämliche empirische Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_9\text{NaO}_3$  besitzen, die ihm bei der Bildung in benzolischen oder dergl. Lösungen mittels metallischem Natrium zukommen würde. Bei den in Benzol, Aether, Ligroin dargestellten löslichen Natriumestersalzen der Camphocarbon-säure ist ja die entsprechende Zusammensetzung in der That direct quantitativ festgestellt worden.

Das gesammte optische Verhalten des Natracetessigesters und der Natrium-Camphocarbon-säureester in alkoholischen Lösungen lässt sich also nach allem Vorstehenden leicht, aber nur so erklären, dass in den Salzlösungen nicht Additionsproducte, sondern Umsetzungsproducte von enolartigem Charakter, und daher von höheren optischen Functionen, enthalten sind.

Durch die in dieser und in unserer vorhergehenden Mittheilung<sup>1)</sup> beschriebenen Versuche ist demnach der Vorgang der Salzbildung in Lösungen bei Körpern vom Typus der  $\beta$ -Ketonsäureester vollständig festgestellt, und es ist gezeigt worden, dass in allen Fällen eine momentane und totale Umlagerung dieser als Pseudosäuren fungirenden, tautomerisirbaren Gebilde stattfindet. Damit ist eine Jahrzehnte alte Streitfrage, welche in ungezählten Arbeiten hervorragender Chemiker behandelt worden ist, zu einer endgültigen Entscheidung gebracht worden.

Heidelberg, December 1904.

#### 44. K. Auwers und Th. v. Markovits:

##### Ueber *vic. m*-Xylenol und ein Tetramethyldiphenochinon.

(Eingegangen am 4. Januar 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Bei der Darstellung eines Nitroderivates des *vic. m*-Xylenols, das wir für eine Untersuchung brauchten, beobachteten wir die Entstehung eines Nebenproductes, dessen bemerkenswerthe Eigenschaften zu einem näheren Studium der Verbindung einluden. Es war ein intensiv roth gefärbter, schwer löslicher, gut krystallisirender Körper von chinon-artigem Habitus, der sich bei der qualitativen Prüfung als stickstoff-

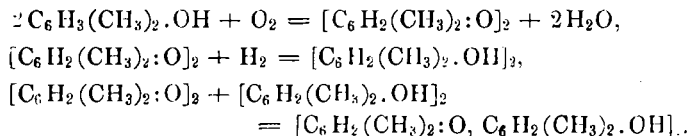
<sup>1)</sup> J. W. Brühl und H. Schröder, diese Berichte 37, 3943 [1904].

frei erwies und nach den Ergebnissen der Elementaranalyse auf einen Benzolrest nur ein Sauerstoffatom enthielt. Ein Vergleich der sich aus den Analysen ergebenden empirischen Formel mit der des Ausgangsmaterials zeigte, dass die Substanz durch Austritt von 2 Atomen Wasserstoff aus dem Xylenol entstanden, also das Product eines Oxydationsvorganges war.

Dementsprechend liess sich die gleiche Verbindung durch Einwirkung der verschiedensten oxydirenden Agentien auf das *vic. m*-Xylenol gewinnen, und zwar nicht nur, wie bei der Nitrirung des Phenols, als Neben-, sondern als Haupt-Product. Als besonders geeignet erwies sich eine Auflösung von Chromtrioxyd in Eisessig, mit deren Hilfe man leicht bis zu 70 pCt. der theoretischen Menge von dem neuen Körper erhält; doch auch schwächere Oxydationsmittel, namentlich Ferrisalze, lieferten ihn in guter Ausbeute.

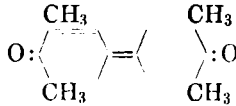
So leicht die Verbindung durch Oxydation entstand, ebenso leicht liess sie sich reduciren. Hierbei wurde jedoch nicht das ursprüngliche Phenol zurückgebildet, sondern es wurde nur halb so viel Wasserstoff wieder aufgenommen als bei der Oxydation abgespalten worden war. Das farblose Reductionsproduct erwies sich als ein zweiwerthiges Phenol, das selbst durch die gelindesten Oxydationsmittel, z. B. schon durch den Sauerstoff der Luft, in das Chinon zurückverwandelt werden konnte. Hierbei bildete sich zunächst eine dunkel grünlichblau gefärbte Substanz, die in prachtvollen Krystallen durch Vermischen äquimolekularer Mengen des Chinons und seines Reductionsproductes in essigsaurer Lösung gewonnen werden konnte, also das zugehörige Chinhydrone darstellte.

Die geringe Löslichkeit aller dieser Verbindungen, ihre hohen Schmelzpunkte — Chinon 210°, Hydrochinon 220—221°, Chinhydrone 201° —, die analytischen Ergebnisse, endlich Molekulargewichtsbestimmungen, die mit dem Diacetat des Reductionsproductes ausgeführt wurden, lassen keinen Zweifel daran, dass diese Körper Abkömmlinge des Diphenyls sind, deren Entstehung durch folgende Gleichungen wiedergegeben wird:

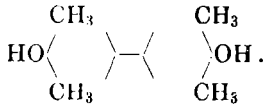


Durch die Constitution des Ausgangsmaterials, des *vic. m*-Xylenols, sind aber weiter auch die Structurformeln der Verbindungen, wenigstens die des Chinons und des Hydrochinons, eindeutig bestimmt, wenn man an der jetzt allgemein angenommenen Auffassung der

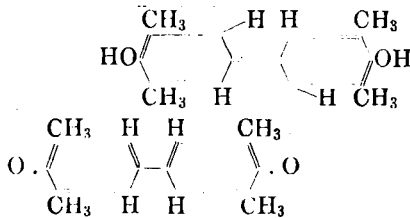
Chinone als Ketokörper festhält. Das Oxydationsproduct kann nur das 3.5.3'.5'-Tetramethyl-diphenochinon-4.4' von der Formel



sein, und dementsprechend sein Reductionsproduct das 3.5.3'.5'-Tetramethyl-4.4'-dioxy-diphenyl,



Dem Chinhydron endlich würde nach den Anschauungen, die kürzlich Posner<sup>1)</sup> über die Constitution dieser Verbindungen entwickelt hat, die Formel



zukommen.

Das neue Chinon ist in mehrfacher Hinsicht bemerkenswerth.

Zunächst ist seine glatte Bildung aus dem *vic. m*-Xylenol überraschend, da man einen ähnlichen Oxydationsverlauf bisher bei keinem der vielen bekannten einfachen Homologen des Phenols beobachtet hat. Dass derartige Reactionen nicht etwa früher bei anderen Phenolen übersehen worden sind, beweisen zahlreiche vergleichende Versuche, die wir mit den isomeren Xylenolen — nur die Prüfung des *vic. o*-Xylenols steht noch aus —, sowie dem *o*-Kresol, Pseudocumenol und Mesitol angestellt haben, denn keiner dieser Körper liess sich trotz verschiedener Abänderung der Versuchsbedingungen in ähnlicher Weise zu einem Diphenochinon oxydiren wie das *vic. m*-Xylenol. Dabei mag vorläufig dahingestellt bleiben, ob etwa in dem einen oder anderen Fall die Bildung derartiger Chinone in untergeordneter Menge eintritt, denn diese Controllversuche sind mit geringen Substanzmengen angestellt worden und hatten nur den Zweck, festzustellen, ob unter den gewählten Bedingungen bei einem der untersuchten Phenole die Chinonbildung zur Hauptreaction werden könne, was, wie gesagt, nicht der Fall ist.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 336, 85 [1904].

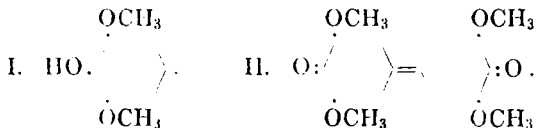
Somit hat es den Anschein, als ob das *vic. m*-Xylenol, in welchem beide Orthostellungen zum Hydroxyl besetzt, beide Meta- und die Para-Stellung aber frei sind, durch diese seine Constitution für den Uebergang in ein Diphenochinonderivat besonders begünstigt sei, wobei die beiden orthoständigen Methylgruppen vielleicht einerseits lockernd auf das Wasserstoffatom in Parastellung, andererseits schützend auf die entstandenen Ketongruppen einwirken und eine weitergehende Oxydation erschweren. Im Einklang mit dieser Annahme stehen die Beobachtungen von Magat<sup>1)</sup>, der trotz vielfacher Bemühungen das *p*-Diphenol nicht zu reinem Diphenochinon oxydiren konnte, während er aus dem Tetrachlor- und Tetrabrom-*p*-Diphenol die entsprechenden

Chinonderivate. O:  $\begin{array}{c} \text{X} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{X} \end{array} = \begin{array}{c} \text{X} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{X} \end{array} \text{:O}$ , in reinem Zustand gewann.

Dass im *vic. m*-Xylenol die beiden Metastellungen durch Wasserstoff besetzt sind, scheint ebenfalls nicht belanglos für die Oxydirbarkeit zum Chinon zu sein, denn vorläufige Versuche ergaben, dass Ersatz auch nur eines dieser Wasserstoffatome im Tetramethyl-*p*-dixyldiphenyl, z. B. durch Chlor, die Widerstandsfähigkeit dieser Verbindung gegen oxydirende Mittel sehr erheblich steigert.

Zweitens verdient das Tetramethyldiphenochinon Interesse wegen seiner Beziehungen zu dem am längsten bekannten Vertreter dieser Körpergruppe, dem Cedricet oder Coerulignon. Nach den grundlegenden Arbeiten von C. Liebermann<sup>2)</sup> ist diese Verbindung als ein Tetramethoxy-diphenochinon aufzufassen, was auch die bekannte Synthese des Körpers durch A. W. Hofmann<sup>3)</sup> beweist, der ihn durch Oxydation eines Pyrogalloldimethyläthers gewann.

Auffallenderweise ist die Frage nach der Constitution dieses Pyrogallolderivates und damit zugleich die weitere, welches der verschiedenen, theoretisch denkbaren, symmetrischen Tetramethoxydiphenochinone in dem Coerulignon vorliege, bis in die neueste Zeit offen geblieben, obwohl schon seit langer Zeit das zu ihrer Beantwortung nöthige Material in der Literatur vorlag. Erst Herzig und Pollak<sup>4)</sup> haben vor kurzem darauf hingewiesen, dass dem fraglichen Pyrogalloläther die Formel I. und demgemäss dem Coerulignon das Schema II zukomme:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 13, 224 [1880].

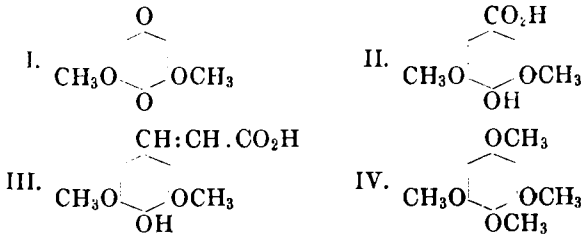
<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 169, 221 [1873].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 11, 329 [1878].

<sup>4)</sup> Monatsh. für Chem. 25, 501 [1904].

Die Analogie dieser Formeln mit denen des *vic. m*-Xylenols und des zugehörigen Tetramethyldiphenochinons springt in die Augen, und dementsprechend herrscht weitgehende Uebereinstimmung in dem chemischen Verhalten dieser Substanzen. Bei den beiden Chinonen erstreckt sich die Aehnlichkeit z. Th. auch auf das äussere Aussehen und die sonstigen physikalischen Eigenschaften, doch ist das Coerulignon blau, unser Chinon roth gefärbt; auch tritt die für das Coerulignon charakteristische Blaufärbung durch concentrirte Schwefelsäure beim vierfach methylylirten Chinon nicht auf.

Schon aus den Arbeiten A. W. Hofmann's (a. a. O.) geht hervor, dass die Fähigkeit zur Coerulignonbildung verschwindet, sobald in dem Pyrogalloldimethyläther entweder das Wasserstoffatom des Hydroxyls oder das in Parastellung zu ihm befindliche ersetzt wird, denn sowohl das Acetat des Aethers, wie der *symm.* Dimethyläther des *p*-Propylpyrogallols,  $C_6H_2(OH)(OCH_3)_2.C_3H_7$  (1 2.6.4), liefern bei der Oxydation das einkernige Dimethoxychinon, dessen Formel (I) später von Will<sup>1)</sup> bewiesen worden ist. Das gleiche Chinon entsteht auch bei der Oxydation von Pyrogalloltrimethyläther<sup>2)</sup>, Syringasäure<sup>3)</sup> (II), Sinapinsäure<sup>4)</sup> (III), Tetramethoxybenzol<sup>5)</sup> (IV) und anderen Ver-



bindungen, wodurch die Hofmann'schen Beobachtungen bestätigt und ergänzt werden.

Andererseits haben Herzig und Pollak (a. a. O.) festgestellt, dass der isomere Pyrogalloldimethyläther von der Formel  $C_6H_3(OH)(O.CH_3)_2$  (1.2.3) sich gleichfalls nicht zu einem Coerulignon oxydiren lässt. Dasselbe scheint auch für die beiden Monomethyläther des Pyrogallols zu gelten, denn da die genannten Chemiker<sup>6)</sup> aus den Producten der Oxydation beider Verbindungen keine krystallisirten

1) Diese Berichte 21, 602, 2020 [1888].

2) Will, diese Berichte 21, 608 [1888].

3) Körner, Gazz. chim. 18, 216 [1888].

4) Gadamer, diese Berichte 30, 2333 [1897].

5) Will, diese Berichte 21, 610 [1888].

6) Monatsb. für Chem. 25, 810 [1904].

Substanzen zu erhalten vermochten, ist die Bildung von Coerulignonen, die durch ihr hervorragendes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet sind und sich wegen ihrer geringen Löslichkeit auch noch in kleinen Mengen nachweisen lassen, zum mindesten sehr unwahrscheinlich.

Hält man mit diesen Beobachtungen die Thatsache zusammen, dass von allen, bisher in dieser Richtung untersuchten, einfachen Phenolen nur das *vic. m*-Xylenol glatter Coerulignonbildung fähig ist, so gewinnt man den Eindruck, dass die Oxydirbarkeit zu Diphenochinonen eine Eigenthümlichkeit der Phenole des allgemeinen Typus:



sei.

Wie weit diese Vermuthung zutrifft, d. h. welchen Einfluss die Natur der Substituenten R auf die fragliche Reaction ausübt, soll durch weitere Versuche festgestellt werden. Dabei wird auch zu prüfen sein, ob regelmässig der Eintritt eines beliebigen Substituenten in Metastellung zum Hydroxyl die Coerulignonbildung eines zu dieser Reaction befähigten Stammphenols aufhebt oder erschwert, wie es oben für den Fall des *vic. m*-Xylenols angedeutet wurde. Dass dies beim gewöhnlichen Coerulignon für bestimmte Substituenten der Fall ist, wurde bereits von Liebermann<sup>1)</sup> und seinen Schülern<sup>2)</sup> festgestellt, denn nach ihren Beobachtungen lassen sich die Mono- und Dichlor- und Brom-Derivate des Hydrocoerulignons durch verdünnte Eisenchlorid- oder Chromsäure-Lösung nicht in die zugehörigen Chinone überführen.

Bemerkt sei noch, dass die Coerulignone oder Diphenochinone ihrer Constitution nach nahe verwandt sind mit den »Methylenchinonen«, O:  $\left\langle \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \right\rangle \text{CH}_2$ , die als Stammkörper mancher Farbstoffe und als Zwischenproducte bei den Umwandlungen der Pseudophenole eine Rolle spielen. Daher weisen beide Körperklassen in ihrem chemischen Verhalten manche Aehnlichkeit auf; namentlich ist beiden ein ausgeprägtes Additionsvermögen eigen, wie es ja auch den echten Chinonen und andererseits nach den Beobachtungen von Thiele und Balhorn<sup>3)</sup> den chinoiden Kohlenwasserstoffen von der Art des Tetraphenyl-*p*-xylylens zukommt.

<sup>1)</sup> Liebermann und Cybulski, diese Berichte 31, 618 [1898].

<sup>2)</sup> Hayduck, diese Berichte 9, 930 [1876].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 37, 1463 [1904].

Einige Beobachtungen in dieser Richtung sollen später mitgeteilt werden. Auch sind wir mit dem weiteren Studium des *vic. m*-Xylenols beschäftigt.

Als Ausgangsmaterial diente uns reines *vic. m*-Xylidin, das wir von der *Fabrik chemischer Producte zu Thann und Mülhausen* bezogen. Die Diazotirung wurde nach dem üblichen Verfahren in schwefelsaurer Lösung vorgenommen und das entstandene Phenol mit Wasserdampf übergetrieben. Dieses, noch etwas bräunlich-gelb gefärbte Product war für die meisten Zwecke, so namentlich für die Umwandlung in das Chinon, genügend rein; in schneeweissen, glänzenden Krystallen erhielt man den Körper, wenn man die gefärbte Krystallmasse mit wenig Petroläther in der Kälte verrieb und den abgesaugten Rückstand noch ein bis zwei Mal damit wusch.

Den Schmelzpunkt fanden wir, wie Noelting<sup>1)</sup>, bei 49°.

Die Ausbeuten waren bei unseren Versuchen nur mässig, denn sie betragen im Durchschnitt nicht mehr als 60 pCt. der Theorie, da sich trotz mehrfacher Abänderung der Arbeitsweise ziemlich reichliche Harzbildung nicht vermeiden liess. Auch krystallinische, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Nebenproducte wurden beobachtet, unter denen das Nitrosoderivat des Phenols vorzuherrschen scheint.

Am raschesten und in bester Ausbeute erhält man das 3.5.3'.5'-Tetramethyl-diphenochinon-4.4', wenn man das Xylenol in etwa der fünffachen Menge Eisessig auflöst und in der Hitze allmählich so viel einer Lösung von Chromsäureanhydrid in starker Essigsäure zutropfen lässt, dass auf 1 Mol.-Gew. Phenol 1 $\frac{1}{2}$ –2 At.-Gew. activen Sauerstoffs kommen. Theoretisch ist nur 1 At.-Gew. erforderlich, doch lässt sich, wie mehrfache Versuche zeigten, mit dieser Menge nicht das Maximum der Ausbeute an Chinon erzielen. Offenbar wird ein kleiner Theil der Substanz während der Operation weiter oxydirt, sodass man mit dem angegebenen Ueberschuss von Sauerstoff arbeiten muss, um alles Phenol umzuwandeln. Wegen dieser Nebenreactionen darf man die Lösung des Phenols nicht zu concentrirt machen, wenn man die Oxydation in der Hitze ausführt, da sonst unter starker Entwicklung von Kohlensäure ein grösserer Theil des Phenols vollständig verbrannt wird. Stärkere Verdünnung schadet nichts; auch geht die Chinonbildung schon in der Kälte, nur entsprechend langsamer, vor sich.

Bei der angegebenen Arbeitsweise beginnt sich nach Zusatz von  $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{3}$  der Chromsäurelösung das Chinon in kleinen, glänzenden Nadeln abzuschneiden, und säugt man zum Schluss die erkaltete Flüssig-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2829 [1888].

keit ab, so erhält man direct 60—70 pCt. der theoretischen Menge in chemisch reinem Zustand. Eine weitere, doch nicht beträchtliche, Quantität kann durch Aufarbeitung der Mutterlauge gewonnen werden.

Natürlich kann man statt Chromtrioxyd auch Kaliumbichromat und Schwefelsäure zur Oxydation verwenden, doch ist dies nicht so bequem.

Auch beim Eintropfen einer concentrirten, wässrigen Chamäleonlösung in die heisse essigsäure Lösung des Xyl-nols scheidet sich reines Chinon ab, während das Product, das man bei der Einwirkung von Permanganat auf Xylenol in verdünntem Alkali erhält, durch mehrfache Krystallisation gereinigt werden muss.

Ähnlich wirkt Ferricyankalium in alkalischer Lösung. Jeder Tropfen der Oxydationsflüssigkeit ruft die Ausscheidung eines amorphen Niederschlages hervor, der etwa die Farbe einer Alizarinpaste besitzt und erheblich weniger rein ist als die in saurer Lösung gewonnenen Präparate.

Eine Reihe von Oxydationsversuchen haben wir ferner mit Ferrisalzen — Eisenchlorid und Ferriammoniumsulfat — angestellt, in der Hoffnung, durch Anwendung dieser milder wirkenden Mittel eine weitere Oxydation vermeiden und dadurch bessere Ausbeuten erzielen zu können. Fügt man diese Salze zu heissen Lösungen des Phenols in verdünnter oder concentrirter Essigsäure allmählich hinzu, so scheidet sich das Chinon rasch in kleinen, rothen Kryställchen ab, die jedoch weder das schöne Aussehen, noch den hohen Reinheitsgrad der nach dem Chromsäureverfahren gewonnenen Producte besitzen. Die schliessliche Ausbeute an völlig reinem Chinon pflegt daher weniger gut zu sein; auch fallen bei Verarbeitung grösserer Quantitäten die zur Oxydation nöthigen grossen Salzmassen lästig.

Von anderen Oxydationsmitteln sei noch Folgendes bemerkt:

Ammoniumpersulfat wirkt in der Kälte auf eine essigsäure Xylenollösung wenig ein; in der Hitze bilden sich rasch reichliche Mengen Chinon. Wasserstoffsperoxyd oxydirt in saurer Lösung auch in der Wärme auffallend schwach; in alkalischer Lösung war überhaupt keine Wirkung wahrzunehmen. Salpetersäure wandelt das Phenol rasch in Chinon um, doch wird die Ausbeute durch die gleichzeitige Bildung von Nitroxylenol beeinträchtigt. Arbeitet man in verdünnter, kalter Lösung, so tritt die Nitrirung in den Vordergrund, während Wärme und stärkere Concentration die Entstehung von Chinon begünstigen. Chlor- und Bromwasser liefern zwar auch augenblicklich Chinon, sind aber ungeeignete Oxydationsmittel, da der bei der Reaction entstehende Halogenwasserstoff einen Theil des Chinons in halogenirtes Hydrochinon verwandelt.

Das Tetramethyldiphenochinon ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich, nur von siedendem Nitrobenzol wird es reichlich aufgenommen. Erheblich schwerer löst sich der Körper in kochendem Xylol und Eisessig, noch schwerer in Toluol und Benzol. Xylol und Eisessig können zum Umkrystallisiren kleiner Mengen benutzt werden; es sind dabei ungefähr 50 Th. heissen Eisessigs zum Lösen von 1 Th. Chinon erforderlich.



Aus den verschiedenen Mitteln scheidet sich das Chinon bei langsamem Erkalten der Lösung in spitzen, dunkelrothen Nadeln mit blänlichem Oberflächenschimmer aus, die in Farbe und Gestalt dem Chromsäureanhydrid sehr ähnlich sind. Verrieben liefern sie ein rothgelbes Pulver; dass der Körper in fein vertheiltem, amorphem Zustand wie eine Alizarinpaste aussieht, wurde bereits bemerkt. Der Schmelzpunkt der Substanz hängt von der Schnelligkeit des Erhitzens ab und schwankt etwa zwischen 207—217°; mässig rasch erhitzt, pflegt sie bei 210° zu schmelzen.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit gelbbrauner, in rauchender Salpetersäure mit rothbrauner Farbe. Wässriges Alkali greift den Körper auch in der Hitze kaum an, während alkoholische Laugen ihn rasch zerstören.

Die Zusammensetzung des Körpers ergibt sich aus folgenden Analysen.

0.1303 g Sbst.: 0.3791 g CO<sub>2</sub>, 0.0772 g H<sub>2</sub>O. — 0.1875 g Sbst.: 0.5462 g CO<sub>2</sub>, 0.1169 g H<sub>2</sub>O. — 0.1708 g Sbst.: 0.5010 g CO<sub>2</sub>, 0.1055 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.0, H 6.7.  
Gef. » 79.3, 79.5, 80.0, » 6.6, 6.9, 6.9.

Da in dem Chinon die Ketongruppen von Orthosubstituenten umgeben sind, war die Bildung eines Oxims nicht zu erwarten. In der That wirkt *Hydroxylamin* lediglich reducirend auf den Körper ein, denn suspendirt man ihn in Eisessig und digerirt mit einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat, so löst sich das Chinon rasch auf, und aus der farblos gewordenen Lösung krystallisirt beim Erkalten das unten beschriebene Hydrochinon vom Schmp. 220—221° aus.

Dass *Phenylhydrazin* das Chinon in gleicher Weise reducirt, braucht kaum gesagt zu werden.

Die Umwandlung des Chinons in sein Hydrochinon, das 3.5.3'.5'-Tetramethyl-4.4'-dioxydiphenyl, kann durch die meisten der üblichen Reducionsmittel bewirkt werden, nur müssen dabei Stoffe, die sich an das Chinon anlagern können, wie z. B. Halogenwasserstoffsäuren, ausgeschlossen werden.

Ein reines Product in vortrefflicher Ausbeute erhält man, wenn man das Chinon in siedendem Eisessig suspendirt und in kleinen Portionen Zinkstaub einträgt, bis es vollständig in Lösung gegangen und die Flüssigkeit nur noch schwach gefärbt ist. Bei Verarbeitung grösserer Mengen empfiehlt es sich, gegen Schluss der Operation ein paar Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzuzufügen. Man filtrirt heiss vom ungelösten Zink ab und setzt zu dem klaren Filtrat allmählich so lange Wasser hinzu, bis sich alles Phenol ausgeschieden

hat und das Zinkacetat völlig gelöst ist. Ein- bis zwei-maliges Umkrystallisiren aus Eisessig liefert dann das Phenol in reinem Zustand.

Man kann auch von vornherein das Chinon in essigsaurer Suspension mit granulirtem Zink und Schwefelsäure reduciren, doch dürfen die Lösungen nicht zu concentrirt sein, da sonst das Phenol durch Wasser nicht wie bei dem zuerst beschriebenen Verfahren in Krystallen, sondern in amorphen, etwas dunkel gefärbten Flocken gefällt wird und schwerer zu reinigen ist.

Auch Zinnchlorür in essigsaurer Lösung reducirt das Chinon glatt zum Hydrochinon, während ein Gemisch von Zink und Salzsäure gechlortes Hydrochinon vom Schmp. 203° (vergl. unten) liefert.

Das typische Reductionsmedium für Chinone, schweflige Säure, wirkt in diesem Falle sehr schwach, denn nach einstündigem Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Suspension des Chinons in Essigsäure waren nur Spuren des Diphenols gebildet.

Von alkalischen Reductionsmittein haben wir nur das Schwefelammonium untersucht. Von wässrigem Schwefelammonium wird das Chinon selbst in der Hitze kaum angegriffen: fügt man aber etwas Alkohol hinzu, so erfolgt sofort die Redaction. In besonders schönen Krystallen gewinnt man direct reines Diphenol, wenn man das Chinon in heissem Alkohol suspendirt, etwas Ammoniak hinzufügt, Schwefelwasserstoff einleitet und die entstandene klare, farblose Lösung erkalten lässt.

Das Tetramethyl-*p*-diphenol krystallisirt in farblosen, glasglänzenden Nadeln und flachen Prismen, die scharf und constant bei 220–221° schmelzen. In der Hitze wird es von Eisessig und Alkohol ziemlich leicht aufgenommen, schwer dagegen von heissem Benzol und Toluol, fast garnicht von Ligroin.

0.1422 g Sbst. : 0.4118 g CO<sub>2</sub>, 0.0932 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 79.3, H 7.4.

Gef. » 79.0, » 7.3.

Einstündiges Kochen mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid verwandelt das Phenol in sein Diacetat, das aus Eisessig in langen, feinen Nadeln krystallisirt und bei 174–175° unter vorhergehendem Erweichen schmilzt. Es ist im allgemeinen leichter löslich als das freie Phenol, namentlich in Chloroform.

0.1458 g Sbst.: 0.3916 g CO<sub>2</sub>, 0.0916 g H<sub>2</sub>O. — 0.1233 g Sbst.: 0.3347 g CO<sub>2</sub>, 0.0794 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 73.6, H 6.7.

Gef. » 74.3, 74.0, » 7.1, 7.2.

Das *Molekulargewicht* der Substanz wurde nach der kryoskopischen Methode in Naphtalin festgestellt.

0.4216 g Sbst. in 20 g Naphtalin: 0.462° Depr. — 0.6522 g Sbst. in 20 g Naphtalin: 0.693° Depr.

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>. Ber. Mol.-Gew. 326. Gef. Mol.-Gew. 315, 322.

Das Diphenol wird mit grösster Leichtigkeit in das Chinon zurückverwandelt, wobei als Zwischenproduct zunächst ein Chinhydron gebildet wird. Aus Eisessig scheidet sich diese Substanz in etwas grünstichig dunkelstahlblauen Blättchen aus, deren Schmelzpunkt, wenn man mässig rasch erhitzt, bei  $201^{\circ}$  liegt.

0.1096 g Subst.: 0.3144 g  $\text{CO}_2$ . 0.0703 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_4$ . Ber. C 79.7, H 7.1.

Gef. » 80.2, » 7.3.

Herrscht in einer Lösung von Chinon und Hydrochinon das Letztere vor, so erhält man Producte, deren Farbe dem Grün näher liegt. Darum färbt sich auch nicht ganz reines Diphenol beim Liegen an der Luft rasch grünlich oder grünlichbraun, während getrocknete, reine Präparate haltbar sind.

Sehr rasch geht die Rückoxydation des Diphenols zu Chinon in alkalischer Lösung vor sich; zumal, wenn man einen Luftstrom hindurchleitet, beginnt sofort die Abscheidung röthlichgelber Flocken des Chinons.

Dass alle oben aufgezählten Oxydationsmittel, die das *vic. m*-Xylenol in das Diphenochinon überführen, noch leichter die gleiche Umwandlung des Diphenols bewirken, braucht nicht näher ausgeführt zu werden. In diesem Falle sind auch Chlor- und Brom-Wasser verwendbar. Besonders hübsch ist die Erscheinung, wenn man Bromdämpfe auf eine Suspension des Diphenols in Wasser fallen lässt: die ganze Masse färbt sich zunächst intensiv grün, worauf nach wenigen Augenblicken die Farbe in roth umschlägt. Aehnliches beobachtet man bei der Einwirkung verdünnter, mässig erwärmter Salpetersäure. Bemerkte sei noch, dass Wasserstoffsperoxyd auch auf das Diphenol nur verhältnissmässig schwach oxydirend wirkt.

Von den Substanzen, die man aus dem Chinon durch Halogenwasserstoffsäuren, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, Alkohol bei hoher Temperatur, Anilin u. s. w. erhält, ist bis jetzt nur das Einwirkungsproduct von Chlorwasserstoff etwas näher untersucht worden.

Dieser Körper, der das 2-Chlor-3.5.3'.5'-tetramethyl-4.4'-dioxydiphenyl,  $\text{C}_6\text{HCl}(\text{CH}_3)_2(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{OH})$ , darstellt, wird leicht in reinem Zustand gewonnen, wenn man das Chinon in siedendem Eisessig auflöst und für je 1 g Chinon 1 cem reine, concentrirte Salzsäure hinzufügt, darauf allmählich Wasser bis zur völligen Ausscheidung des Reactionsproductes zusetzt und schliesslich den Körper aus Eisessig umkrystallisirt. Arbeitet man in grösserer Concentration, indem man beispielsweise das Chinon in der fünffachen Menge Eisessig suspendirt, so färbt sich die beim Zusatz von Salzsäure entstehende Lösung dunkelbraun, und das bald ausfallende Anlagerungsproduct kann nur durch mehrfaches Umkrystallisiren völlig gereinigt werden.

Der Körper bildet feine Nadelchen, schmilzt bei 203° und ist schwer löslich in Petroläther und Benzol, mässig in Toluol und Chloroform, leicht in Aethyl- und Methyl-Alkohol, sowie Eisessig.

0.1065 g Sbst.: 0.0544 g AgCl.

$C_{16}H_{17}O_2Cl$ . Ber. Cl 12.8. Gef. Cl 12.6.

Das Verhalten der Verbindung gegen Oxydationsmittel, von denen sie, wie erwähnt, wesentlich schwerer angegriffen wird als das Stammphenol, muss noch genauer untersucht werden.

Greifswald, Chemisches Institut.

#### 45. Ernst Erdmann und Hugo Erdmann: Tetrajodäthylen und Dijodäthylen.

(Eingegangen am 5. Januar 1905.)

In einer Veröffentlichung von Heinrich Biltz und Ernst Küppers über die Darstellung des Dijodacetylen wird ausgeführt, da Dijodacetylen in siedender Toluollösung «zwei Atome Jod aufnehme und in das »als geruchloses Antisepticum wichtige« Tetrajodäthylen (Dijodoform) übergehe, so sei auch für dieses eine sehr bequeme Darstellungsmethode geschaffen<sup>1)</sup>.

Wir möchten hierzu bemerken, dass die von L. Maquenne<sup>2)</sup> angegebene Darstellungsweise von Tetrajodäthylen in etwas modificirter Form sich sehr wohl zur Darstellung grösserer Mengen dieser Substanz eignet und uns bequemer erscheint als die von Biltz und Küppers vorgeschlagene Zerlegung des Darstellungsverfahrens in zwei verschiedene Operationen, zumal das zu isolirende Zwischenproduct, das Dijodacetylen, explosionsartiger Zersetzung fähig ist<sup>3)</sup>.

Wir verfahren so, dass 600 g Jod und 160 g gepulvertes, hochprocentiges Calciumcarbid in einen mit Rührwerk versehenen Porzellanopf gegeben und mit 200 ccm Benzol angerührt werden. In den Topf wird Kohlendioxyd eingeleitet, durch einen Hahnrichter werden dann 400 ccm Wasser im Laufe von 3 Stunden eingetropt, sodass die Temperatur nicht über 45° steigt. Wird der Brei sehr steif, so fügt man zeitweise etwas Benzol (im Ganzen noch 175 ccm) hinzu.

In Ermangelung eines passenden Rührwerkes kann die Operation auch in einer grossen Reibschale vorgenommen werden, man wird dann aber durch sublimirende Joddämpfe belästigt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 4415 [1904].

<sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. [3] 7, 777; 9, 643 [1893]; Chem. Centralblatt 1893, I, 149; II, 713.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 30, 1203 [1897]; 18, 2275 [1885].