

mit Chromsäuregemisch entsteht Terephthalsäure, beim Erwärmen mit alkoholischem Kali β -Dichlormethyl-styrol (V).

1-Methyl-4 (β -Dichlorvinyl)-benzol (Formel V).

4 g des Trichlorids werden in 40 ccm absolutem Alkohol gelöst, 7 ccm 33-prozentiger Kalilauge zugefügt und die Mischung kurz am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt, mehrmals ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Tierkohle geschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Abdunsten hinterbleibt ein fester, anisartig riechender Körper, der aus Methylalkohol in weißen Blättchen vom Schmp. 40—41° krystallisiert. Er ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol und in Benzin.

0.1410 g Sbst.: 0.2974 g CO₂, 0.0530 g H₂O. — 0.1470 g Sbst.: 0.2269 g AgCl.

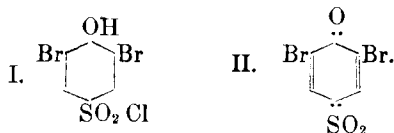
C₉H₈Cl₂. Ber. C 57.76, H 4.32, Cl 37.92.
Gef. » 57.53, » 4.20, » 38.16.

161. Th. Zincke und R. Brune: Über chinoiden Sulfoverbindungen.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingeg. am 26. Februar 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

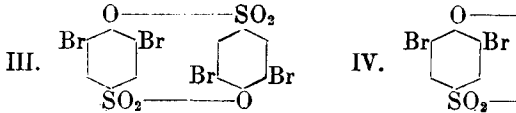
Das 2,6-Dibromphenol-4-sulfonsäurechlorid (I) zeigt, wie schon erwähnt worden ist¹⁾, ein den Pseudohalogeniden ähnliches Verhalten. Wird es in Acetonlösung mit Soda- oder Natriumacetatlösung versetzt, so tritt Abspaltung von Salzsäure ein, und die Lösung färbt sich intensiv gelb. Unserer Meinung nach bildet sich hierbei eine chinoiden Verbindung, der Formel II entsprechend:



Eine Isolierung der gelben, chinoiden Verbindung ist bis jetzt nicht gelungen; die Lösung wird bald farblos und scheidet einen weißen, krystallinischen Körper aus, dessen Zusammensetzung der obigen Formel entspricht.

¹⁾ Diese Berichte 40, 3040 [1907].

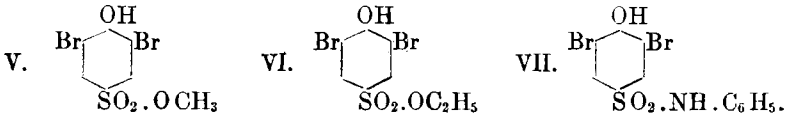
In dieser weißen Verbindung liegt jedenfalls ein polymeres Chinon vor, wahrscheinlich di- oder trimolekular. In welcher Weise die Polymerisation zustande kommt, läßt sich vorläufig nicht feststellen; möglich erscheint uns die Formel III.



Für ausgeschlossen halten wir, daß die weiße Verbindung ein Anhydrid ist, wie es Formel IV vorstellt, entstanden durch Umlagerung des zuerst auftretenden Chinous.

Ganz ähnliche Erscheinungen zeigen verschiedene Pseudobromide, so z. B. die des *p*-Äthylphenols, des *o*-Oxy-mesitylens und des *o*-Oxy-durols¹⁾. Die Chinonbildung erfolgt hier aber meistens leichter, sie tritt vielfach schon ein, wenn das Pseudobromid, in Äther oder Benzin gelöst, mit Natriumacetatlösung geschüttelt wird. In einigen Fällen ist es auch gelungen, neben der polymeren Form die einfache Verbindung darzustellen²⁾. Am beständigsten haben sich bei diesen Versuchen die *o*-Methylenchinone erwiesen; es ist möglich, daß das auch für die Sulfoderivate zutrifft. Dahin gehende Versuche sollen angestellt werden.

Das auf die oben angegebene Weise erhaltene polymere Chinon zeigt wie die Methylenchinone Additionsfähigkeit; es kann sich mit Methyl- und Äthylalkohol und mit Anilin verbinden; die entstehenden Verbindungen entsprechen den Formeln:



Diese Verbindungen können auch direkt aus dem Sulfochlorid dargestellt werden; vorübergehend tritt dann bei ihrer Bildung eine intensiv gelbe Farbe der Lösung ein. Das Chinon entsteht als Zwischenprodukt, und darauf beruht es wohl, daß die Reaktion, ähnlich wie bei den Pseudobromiden, so rasch und leicht verläuft.

Experimenteller Teil.

Polymeres Dibrom-sulfochinon (Formel III).

4 g Dibrom-*p*-phenolsulfochlorid werden in 10 ccm Aceton kalt gelöst, 7 ccm einer wäßrigen, 20-prozentigen Kaliumacetatlösung zu-

¹⁾ Ann. d. Chem. **322**, 212; **353**, 335; **353**, 357.

²⁾ Ann. d. Chem. **358**, 368.

gesetzt und gut durchgerührt. Die Mischung erwärmt sich gelinde und nimmt, ohne sich zunächst zu trüben, eine intensiv gelbe Farbe an. Beim Stehen tritt allmählich Entfärbung ein, und gleichzeitig scheidet sich ein weißer, krystallinischer Niederschlag ab. Man läßt einige Stunden stehen, filtriert ab und mischt zuerst mit verdünntem Aceton (2 Vol. Aceton, 1 Vol. Wasser), dann mit Wasser zur Entfernung des beigemischten Chlorkaliums aus.

Die Ausbeute beträgt etwa 40 % der berechneten; es bleibt immer ein Teil des Sulfochlorids unverändert, und ein anderer geht in die Sulfosäure über.

Auf die angegebene Weise dargestellt, bildet das Sulfochinon ein weißes, krystallinisches Pulver, das sich beim Aufbewahren rötlich färbt, am Licht aber wieder heller wird. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer in Benzol, ist es so gut wie unlöslich, heißes Benzol löst geringe Mengen, die sich beim Erkalten in kleinen, rasch verwitternden Blättchen wieder abscheiden. Zum Umkrystallisieren eignet sich Nitrobenzol, das in der Wärme reichlich löst; beim Erkalten scheiden sich kleine, glänzende Tafeln und Säulen vom rhombischen Habitus aus. Auch Tetrachloräthan kann zum Umkrystallisieren verwendet werden; die sich ausscheidenden Krystalle sind kleiner und weniger gut ausgebildet.

Zur Analyse wurde die nicht umkrystallisierte Substanz verwendet.

0.1758 g Sbst.: 0.1506 g CO₂, 0.0141 g H₂O. — 0.1614 g Sbst.: 0.1925 g AgBr. — 0.1578 g Sbst.: 0.1157 g BaSO₄.

Ber. C 22.92, H 0.64, Br 50.93, S 10.21.

Gef. » 23.36, » 0.40, » 50.75, » 10.07.

Das polymere Sulfochinon ist sehr widerstandsfähig: von Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure, wird es kaum angegriffen, auch Reduktionsmittel wirken kaum ein. Mit Alkoholen und mit primären Arylaminen tritt es dagegen leicht in Reaktion. Versuche, die Molekulargröße durch Siedepunktserhöhung in Phenol oder Nitrobenzol zu bestimmen, haben keine sicheren Ergebnisse geliefert.

2,6-Dibromphenol-4-sulfonsaures Methyl (Formel V).

Aus dem Sulfochlorid und aus dem polymeren Sulfochinon dargestellt; im ersteren Fall muß man das Chinon als Zwischenprodukt annehmen. Das Sulfochlorid wird in 3 Tln. absolutem Alkohol gelöst und in der Kälte etwa ein Teil 25-prozentiges Ammoniak oder eine entsprechende Menge von Alkali zugefügt, wobei die Lösung zunächst intensiv gelb, dann wieder farblos wird. Man verdünnt jetzt mit Wasser, säuert mit Salzsäure an, zieht den

Niederschlag mit Methylalkohol aus, fällt mit Wasser und reinigt durch Umkrystallisieren aus heißem Benzol.

Zur Darstellung aus dem Sulfochinon erwärmt man dieses mit 10 Thn. Methylalkohol und setzt nach und nach 1—1½ Tle. 25-prozentiger Kalilauge zu. Das Chinon geht in Lösung, man verdünnt mit Wasser, fällt mit Säure aus und reinigt wie oben.

Der Methyl ester krystallisiert in Täfelchen von rhombischem Habitus; er ist in Alkohol, Äther, Eisessig leicht löslich, weniger in Benzol, schwer in Benzin. Der Schmelzpunkt liegt bei 196—197°. Alkali und Soda lösen ohne Veränderung.

0.2058 g Sbst.: 0.1824 g CO₂, 0.0368 g H₂O. — 0.1462 g Sbst.: 0.1588 g AgBr. — 0.1680 g Sbst. (aus Chinon dargestellt): 0.1823 g AgBr, 0.1118 g BaSO₄.

C₇H₆Br₂SO₄. Ber. C 24.27, H 1.75, Br 46.22, S 9.27.
Gef. » 24.17, » 2.00, » 46.22, 46.18, » 9.14.

2.6-Dibromphenol-4-sulfonsaures Äthyl (Formel VI).

Aus dem Chlorid und dem Sulfochinon in derselben Weise dargestellt und gereinigt wie der Methyl ester. Farblose, leicht spaltbare Prismen von 146—147° Schmelzpunkt. Leicht löslich in Alkali, Soda, Alkohol, Äther, Eisessig, schwerer in Benzol und in Benzin.

0.1986 g Sbst.: 0.1926 g CO₂, 0.0458 g H₂O. — 0.1480 g Sbst. (aus Chinon dargestellt): 0.1458 g AgBr, 0.0945 g BaSO₄.

C₈H₆Br₂SO₄. Ber. C 26.66, H 2.24, Br 44.42, S 8.91.
Gef. » 26.45, » 2.53, » 44.52, » 8.77.

2.6-Dibromphenol-4-sulfanilid (Formel VII).

Aus Sulfochlorid und aus dem polymeren Chinon dargestellt. Das Sulfochlorid wird mit überschüssigem Anilin angerieben, dann etwas Alkohol zugefügt und auf dem Wasserbad erwärmt, bis Lösung eingetreten ist. Man säuert dann an, fällt mit Wasser aus und reinigt durch Lösen in Alkohol, Behandeln mit Tierkohle und Umkrystallisieren aus Benzol.

Bei dem Chinon muß mit Anilin erhitzt werden, bis Lösung eingetreten ist, sonst verfährt man in gleicher Weise.

Das Anilid krystallisiert in farblosen, zu Rosetten vereinigten Blättchen vom Schmp. 177°. Es ist in Alkali und in Soda ohne Veränderung löslich; leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, schwerer in Benzol, wenig in Benzin.

0.5478 g Sbst.: 17 ccm N (15°, 749 mm). — 0.1562 g Sbst. (aus Chinon dargestellt): 0.1442 g AgBr, 0.0886 g BaSO₄.

C₁₂H₉Br₂NSO₂. Ber. Br 39.28, N 3.45, S 7.88.
Gef. » 39.29, » 3.58, » 7.79.