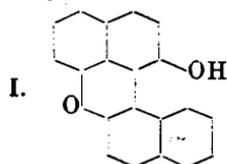


421. Rudolf Pummerer und Emil Cherbuliez: Dehydro-methylnaphthol, ein Beitrag zur Kenntnis der Aroxylye und Methylen-quinone. Über die Oxydation der Phenole. II.

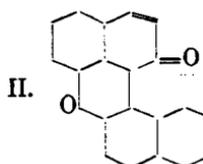
[Aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Bayr. Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 23. Oktober 1914.)

Einleitung.

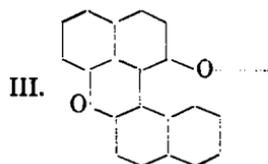
In der ersten Mitteilung¹⁾ haben R. Pummerer und F. Frankfurter über ein neues organisches Radikal berichtet, das durch Einwirkung dehydrierender Mittel auf Oxy-binaphthylenoxyd (I), ein kompliziertes 2-Naphthol, entsteht und sowohl die Reaktionen des dreiwertigen Kohlenstoffs, eines α -Keto-methyls (II), wie gewisse Oxydationswirkungen zeigt, die auf die Existenz eines isomeren Radikals mit einwertigem Sauerstoff — eines Aroxylys (III) — schließen lassen. Für die dimolekulare Verbindung waren dementsprechend drei Formeln, die eines Äthans, eines aromatischen Peroxyds und die unsymmetrische eines Chinoläthers diskutiert worden.



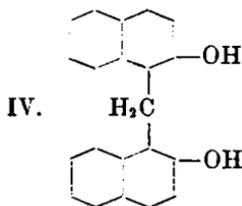
Oxy-binaphthylenoxyd.



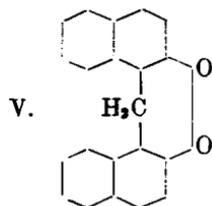
α -Ketomethyl.



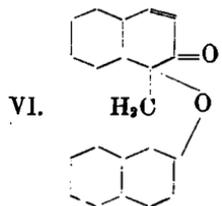
Aroxylyl.



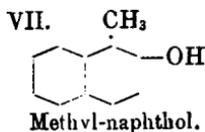
Dinaphthol-methan.



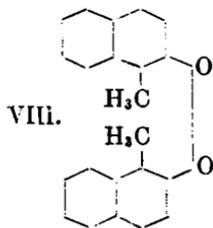
Dehydro-dinaphtholmethan
als Peroxyd



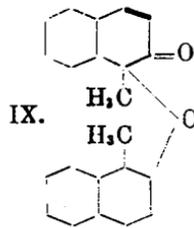
als Chinoläther



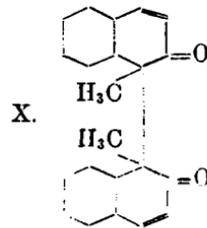
Methyl-naphthol.



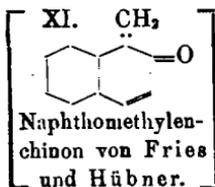
als Peroxyd



Dehydro-methyl-naphthol
als Chinoläther
formuliert.



als Athan



Naphthomethylen-
chinon von Fries
und Hübner.

¹⁾ B. 47, 1472 [1914].

Die dort an einer sehr komplizierten Verbindung entdeckten Reaktionen suchten wir bei einfacheren Derivaten des 2-Naphthols, die ebenfalls in 1-Stellung substituiert sind, wiederzufinden. Nach einer Voruntersuchung über die Oxydation des Dinaphthol-methans (IV) haben wir aus dem 1-Methyl-2-naphthol einen Dehydrokörper erhalten, der mit dem früher beschriebenen Dehydro-oxy-binaphthylendioxyd große Ähnlichkeit besitzt und besonders die Aroxyreaktionen sehr deutlich zeigt. Ferner hat sich ergeben, daß die von uns studierte Klasse von Dehydrokörpern ziemlich verbreitet ist, da mehrere hierher gehörige Verbindungen in der Literatur als »Methylen-chinone« aufgefaßt sind.

Theoretischer Teil.

I. Dehydro-dinaphthol-methan.

In der Literatur ist bereits ein cyclisches aromatisches Peroxyd (V) beschrieben, das sich vom β -Dinaphthol-methan ableitet. Es entsteht nach J. Abel¹⁾ durch Oxydation des Phenols mit Brom oder Hypochlorit und wurde von seinem Entdecker in Übereinstimmung mit der damals geltenden Chinonformel als Superoxyd aufgefaßt. Abel hat auch ein anormales Monoxim der Verbindung beschrieben, das unter Austritt von zwei Molekülen Wasser entsteht.

Wir haben dieses blaßgelbe Dehydro-dinaphthol-methan genauer studiert und konnten bestätigen, daß es beim Erwärmen mit Eisessig und Zinkstaub sehr leicht Dinaphthol-methan zurückliefert. Es hat aber keine Peroxyd-Eigenschaften. Die mehrfach umkristallisierte Verbindung vermag auch bei höheren Temperaturen Hydrochinon nicht zu Chinon zu oxydieren, sie reagiert auch nicht mit Triphenylmethyl in kochendem Benzol, ist hingegen empfindlich gegen Permanganat und liefert selbst mit einem Überschuß von Phenylhydrazin nur ein normales Monophenylhydrazon von orangegelber Farbe. Deshalb ist der Dehydrokörper nach unserer Meinung als cyclischer Chinoläther (VI) anzusprechen.

II. Dehydro-1-methyl-2-naphthol.

a) Darstellungsmethoden.

1-Methyl-2-naphthol ist von K. Fries und E. Hübner nach einer interessanten Methode gewonnen worden: durch Erhitzen des vorerwähnten Dinaphthol-methans mit Zinkstaub und Natronlauge²⁾. Wir haben diese Verbindung als einfachstes leicht zugängliches 2-Naphthol mit substituierter 1-Stellung genauer auf ihr Verhalten

¹⁾ B. 25, 3483 [1892].

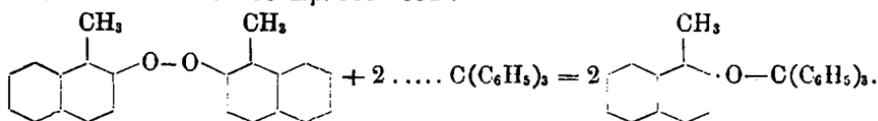
²⁾ B. 39, 435 [1905].

gegen Oxydationsmittel geprüft. Behandelt man die alkalische Lösung der Substanz mit 1 Äquivalent Ferricyankalium, so fällt das Naphthol quantitativ in Form eines blaßgelben Oxydationsproduktes aus. Aus dieser Darstellungsweise des Körpers geht hervor, daß pro ein Mol. Methyl-naphthol nur ein Atom Wasserstoff wegoxydiert worden ist, die Titration der entstandenen Verbindung mit Zinnchlorür sowie die Molekulargewichtsbestimmung ließen ebenfalls keinen Zweifel darüber, daß im Dehydro-methyl-naphthol eine dimolekulare Verbindung vorliegt, für die ähnlich wie früher für das Dehydro-oxy-binaphthylendioxyd drei Formulierungen in Betracht kommen: die als aromatisches Peroxyd (VIII), als Äthan [1.1-Dimethyl-2.2-diketo-tetrahydro-binaphthyl (X)], oder als Chinoläther (IX). Wir waren sehr erstaunt, daß sich diese Verbindung bei der näheren Untersuchung als identisch mit dem von Fries und Hübner beschriebenen Methylen-chinon (XI) erwies¹⁾. Wir haben dann genau nach der von diesen Autoren angegebenen Methode — Einwirkung von Natriumnitrit in Eisessig — das vermeintliche Methylenchinon dargestellt und auch von diesem Präparat die fehlende Bestimmung des Molekulargewichts und des Oxydationswerts nachgeholt. Beide schließen die Methylenchinonformel aus, auch die von uns erhaltenen Analysenwerte stimmen nicht darauf, sondern auf das wasserstoffreichere Dehydro-methyl-naphthol. Als dritte Darstellungsmethode dieses Körpers ist noch die Behandlung einer wäßrigen Suspension von Methyl-naphthol mit Eisenchlorid zu erwähnen, die sehr gute Resultate gibt.

Dehydro-methyl-naphthol verschiedenster Herkunft krystallisiert aus Essigester in blaßgelben, derben Prismen vom Schmp. 133—134°, die von Fries und Hübner gegebene Beschreibung können wir im allgemeinen bestätigen.

b) Reaktionen und Konstitution.

Schon Fries und Hübner haben festgestellt, daß die Verbindung mit Eisessig und Zinkstaub sehr leicht quantitativ Methyl-naphthol zurückliefert. Die wichtigste von uns aufgefundene Reaktion ist die Addition von Triphenylmethyl an den Dehydrokörper, die in kochendem Benzol äußerst glatt verläuft und zu dem Methyl-naphthol-äther des Triphenyl-carbinols führt. Die Ausbeute betrug 80 % der Theorie an krystallisierter Substanz, farblose Tafeln vom sofort konstanten Schmp. 151—152°.



¹⁾ a. a. O.

193*

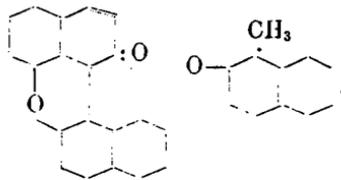
besonders beim Erwärmen, in Radikale dissoziiert. Wenn in diesem Falle das α -Ketomethyl, welches aus IX oder X entstehen könnte, nur in der tautomeren Aroxyl-Form reagiert, so kann auch aus dem dimolekularen Körper IX oder X restlos der gefundene Triphenylmethyl-äther entstehen. Gegen die beiden letztgenannten Formeln spricht der mißglückte Versuch, aus Dehydro-methyl-naphthol ein Phenylhydrazon zu gewinnen. Unter genau denselben Bedingungen (kurzes Erwärmen in alkoholischer Lösung mit Überschuß von Phenylhydrazin und etwas Mineralsäure), wo aus dem Dehydro-dinaphtholmethan, einem cyclischen Chinoläther, ein Phenylhydrazon entsteht, wird das Dehydro-methyl-naphthol größtenteils unverändert zurückerhalten. Verfärbung ist hier nicht zu beobachten. Zugunsten einer der Formeln IX oder X kann man dagegen geltend machen, daß Dehydro-methyl-naphthol wie der cyclische Chinoläther gegen Permanganat im indifferenten Mittel (Aceton oder Pyridin) empfindlich ist. Ob man dies durch spurenweise Dissoziation und beginnende Zersetzung in Methylenchinon (siehe unten) erklären kann, steht dahin.

Gegen Brom ist Dehydro-methyl-naphthol in Benzollösung sehr beständig im Gegensatz zu Dehydro-oxy-binaphthylenoxyd, in Übereinstimmung mit Dehydro-dinaphthol-methan. Auch als in je eine Xylol-Lösung bei Wasserbad-Temperatur vergleichend Sauerstoff und Stickstoff eingeleitet wurde, war im Laufe einer Stunde keinerlei Farbänderung der Sauerstoffprobe zu bemerken. Könnte aus Dehydro-methyl-naphthol durch Dissoziation auch nur intermediär ein α -Ketomethyl entstehen, so sollte man Empfindlichkeit gegen Sauerstoff oder Brom erwarten.

c) Die Frage der Radikal-Dissoziation.

Die Dissoziation des Dehydro-methyl-naphthols in Radikale mit einwertigem Sauerstoff (Aroxyle) ist trotz der Triphenylmethyl-Addition nicht mit Sicherheit nachweisbar; weder die Molekulargewichtsbestimmung noch die optische oder colorimetrische Untersuchung ergab sichere Anhaltspunkte, wenn auch die Benzollösung beim Erwärmen gelber, beim Abkühlen blasser wird. Die Annahme der Dissoziation bietet jedoch die wahrscheinlichste und beste Erklärung für das Verhalten der Substanz und ihre Ähnlichkeit mit dem Dehydro-oxy-binaphthylenoxyd. Während aber dort die α -Ketomethyl-Form besonders begünstigt ist, hat sich hier die Aroxyl-Form im Triphenylmethyl-Additionsprodukt festhalten lassen. Die Konstitution der dimolekularen Verbindungen ist in beiden Fällen noch unsicher.

Die violette Benzollösung des Dehydro-oxy-binaphthylenoxyds, die im wesentlichen nur α -Ketomethyl enthält, reagiert in der Kälte nicht mit Dehydro-methyl-naphthol, in der Wärme aber sehr prompt unter Aufhellung der Farbe zu hellbraun. Totale Entfärbung zu gelb tritt in kochendem Benzol auch bei Überschuß an Dehydro-methyl-naphthol nicht ein; das Spektrum des violetten Radikals bleibt in der Hitze noch sichtbar, verschwindet aber beim Abkühlen, wenn man geeignete Mengen der Reagenzien anwendet. Derartig verdünnte Lösungen, die nur violettes Radikal (ohne Dehydro-methyl-naphthol) enthalten, zeigen ein andres Verhalten: bei ihnen ist nämlich, wegen der schon in der Kälte totalen Dissoziation, die Farbtiefe von der Temperatur unabhängig, auch die verdünntesten kalten Lösungen zeigen noch das charakteristische Radikalspektrum. Deshalb liegt es nahe, in der Lösung, die beide Dehydro-Körper enthält, ein in der Hitze merklich, in der Kälte aber unmerklich dissozzierendes Additionsprodukt aus violettem α -Ketomethyl und 1-Methyl-2-naphthoxyl anzunehmen, das dem oben beschriebenen Triphenylmethyl-Additionsprodukt analog entstanden und konstituiert ist:



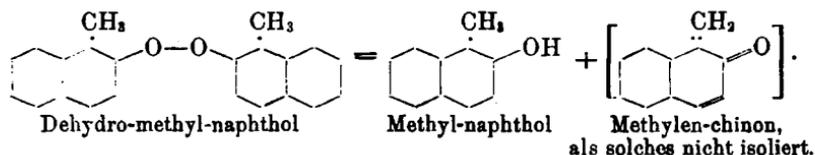
Dehydro-methyl-naphthol sowie die weiter unten beschriebenen Dehydro-Körper machen aus Oxy-binaphthylen-oxyd beim gelinden Erwärmen in Benzollösung das violette Radikal frei, eine Verdrängungsreaktion von der Art, wie sie von Schlenk auch bei der Umsetzung von Triarylmethylen mit Chlormethanen oder von Metallketylen mit Ketonen beobachtet worden ist. Ein Überschuß von Dehydro-methyl-naphthol hellt dann die Farbe wieder auf.

d) Selbstzersetzung.

Die Selbstzersetzung von Radikalen verläuft nach H. Wieland¹⁾ sehr häufig in der Weise, daß ein Molekül des Radikals einem zweiten 1 Atom Wasserstoff entzieht: $2RH = R + RH_2$. So zerfällt ein Doppelmolekül Dehydro-oxy-binaphthylenoxyd in 1 Molekül Oxy-binaphthylen-oxyd und 1 Molekül Binaphthylen-dioxyd. Beim Kochen von Dehydro-methyl-naphthol in Xylollösung scheint die Zersetzung analog

¹⁾ B. 44, 2550 [1911]. Dort hat dieser Forscher auch zuerst die Hypothese der Dissoziation von Peroxyden aufgestellt.

unter Bildung gleicher Teile Methylnaphthol und Methylenchinon zu verlaufen:



Die berechnete Menge an Methylnaphthol wurde isoliert, ebenso das gleiche Gewicht einer noch nicht krystallisiert erhaltenen alkalisch unlöslichen Substanz, die aber nicht das Methylenchinon, sondern ein Polymerisationsprodukt davon ist. Sie geht nämlich durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in ein bei 243—245° schmelzendes Phenol über, dessen Konstitution wie die des polymeren Chinons noch der Aufklärung harret.

Auch in kochendem Eisessig verläuft die Selbstzersetzung sehr rasch in genau demselben Sinne, Fries und Hübner haben bei ihrem diesbezüglichen Versuch offenbar die Rückbildung des halben Gewichtes Methylnaphthol übersehen und nur das alkalisch unlösliche, bis jetzt nicht krystallisierbare Produkt beobachtet.

III. Andre Methylen-chinone bezw. Dehydrokörper.

a) Dehydro-6-brom-1-methyl-2-naphthol.

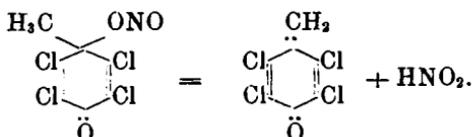
Das erste halogenfreie, in der Methylengruppe unsubstituierte, Methylenchinon, das in der Literatur bekannt wurde, war das aus 1-Methyl-2-naphthol und dieses ist nach dem Vorstehenden als Dehydro methyl-naphthol zu bezeichnen.

Das Gleiche gilt von dem analogen bromierten Methylenchinon, das Fries und Hübner aus dem 1-Methyl-6-brom-2-naphthol dargestellt haben. Wir konnten auch diese Verbindung mit nur einem Äquivalent Ferricyankalium aus dem Naphthol als Rohprodukt in quantitativer Ausbeute erhalten und sie als dimolekular erweisen, auch die Analyse der genannten Autoren stimmt besser auf die Dehydroformel als auf die von ihnen angenommene des Methylenchinons. Außer der von Fries und Hübner beobachteten Form vom Schmp. 144° haben wir noch eine andre vom Schmp. 119° beobachtet, die wir zunächst sowohl nach der Salpetrigsäure-Methode wie nach unserer immer als primäres Produkt erhielten, das sich dann allmählich in die höherschmelzende Form verwandelte. Die nähere vergleichende Untersuchung der zwei Formen steht noch aus. Die genannten Autoren haben beim Kochen der Verbindung mit Acetylchlorid ein Additionsprodukt des Säurechlorids an das gebromte Methylenchinon isoliert. Nach dem Verlauf der Selbstzersetzung bei

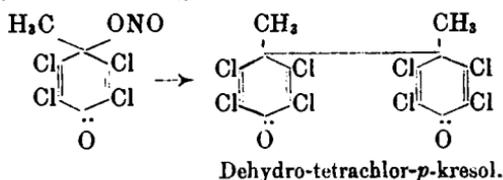
der Grundsubstanz ist dies ganz gut verständlich, man sollte jedoch acetyliertes Brommethylnaphthol dabei als Nebenprodukt erwarten. Wir haben diesen Versuch noch nicht angestellt.

b) Dehydro-tetrachlor-*p*-kresol.

Nachdem zwei Methylenchinone der Naphthalinreihe als Dehydronaphthole erkannt waren, haben wir auch das erste überhaupt beschriebene, in der Methylengruppe unsubstituierte Methylenchinon, das Tetrachlor-*p*-metylenchinon von Zincke¹⁾ aus Tetrachlor-*p*-kresol dargestellt. Es entsteht durch Erwärmen des Chinitrols mit Methylalkohol, wobei nach Zincke salpetrige Säure austritt:



Dieses Methylenchinon äußert schon bei gewöhnlicher Temperatur starke Oxydationswirkungen, z. B. setzt es sich sehr rasch mit Hydrochinon um unter Bildung von Chinon und Tetrachlor-*p*-kresol. Die quantitative Verfolgung dieser Reaktion in einer ätherischen Suspension des Methylenchinons hat ergeben, daß dem Körper nicht die obige Formel zukommen kann, da der Oxydationswert nur der halbe ist. Dabei wurde in einer Portion das gebildete Chinon, in einer andern das unverbrauchte Hydrochinon als Chinhydron möglichst quantitativ ausgefällt. Die Bildung der Substanz aus dem Chinitrol muß also unter Elimination — vielleicht Dissoziation — von Stickstoffdioxid erfolgt sein, etwa nach folgendem Formelbild:



Auch eine isomere Form des Dehydro-tetrachlor-*p*-kresols als Peroxyd oder Chinoläther ist natürlich denkbar, wenn man unsere Vorstellung von der Tautomerie der Ketomethyle und Aroxylye annimmt. Auf diese wasserstoffreichere Formel stimmen auch Zinckes Analysen besser als für Methylenchinon.

Dieser Dehydrokörper setzt schon bei gewöhnlicher Temperatur aus Oxy-binaphthylenoxyd violettes Radikal in Freiheit, durch einen Überschuß von Dehydrokörper verschwindet die Farbe wieder; die

¹⁾ A. 328, 293 [1904].

Wirkung ist also analog der des Dehydro-methyl-naphthols, tritt aber schon in der Kälte sehr rasch ein.

Der Versuch, die dimolekulare Natur des Dehydrokörpers durch eine kryoskopische Bestimmung in Benzol zu beweisen, führte zu der überraschenden Beobachtung, daß das Molekulargewicht das einfache ist. Dies beruht aber weniger auf einer so starken Dissoziation der Substanz in Radikale, als vielmehr auf augenblicklicher Zersetzung beim Auflösen.

Es sind auch in der Benzolreihe *o*-Methylenchinone mit unsubstituierter Methylengruppe beschrieben worden¹⁾, welche gleich den besprochenen Naphthalinderivaten eine schon den Entdeckern aufgefallene große Reaktionsträgheit besitzen. Da von diesen Verbindungen ebensowenig wie von den andren besprochenen Methylenchinonen Molekulargewichtsbestimmungen oder Titrations veröffentlicht sind, so besteht die Möglichkeit, daß auch sie nicht monomolekular sind, sondern zur Klasse unserer Dehydrokörper gehören.

IV. Die Oxydation der Phenole.

Die Reaktionsfähigkeit der Phenole gegenüber Oxydationsmitteln nimmt bei negativer Substitution ab. Dies geht schon aus der Betrachtung der vier Phenole hervor, von denen wir bisher Dehydrokörper kennen. Besonders auffällig ist das verschiedene Verhalten des Methylnaphthols und seines Bromderivats gegen Eisenchlorid, wie aus folgender Tabelle hervorgeht²⁾.

	Oxy- binaphthyl- oxyd	1-Methyl- 2-naphthol	1-Methyl- 6-brom- 2-naphthol	Tetrachlor- <i>p</i> -kresol
Luft	+	—	—	—
Eisenchlorid in kalter, wäß- riger Suspension	+	+	—	—
Ferricyankalium in schwach alkalischer Lösung	+	+	+	—

Aber auch allgemein kann man beobachten, daß durch den Eintritt negativer Gruppen, besonders der ungesättigten, die Oxydierbarkeit der Phenole abnimmt. Während die Phenole, Naphthole und Anthrole durch Ferricyankalium in schwach alkalischer Lösung leicht oxydiert werden, ist dies bei den Oxyaldehyden, Oxycarbonsäureestern,

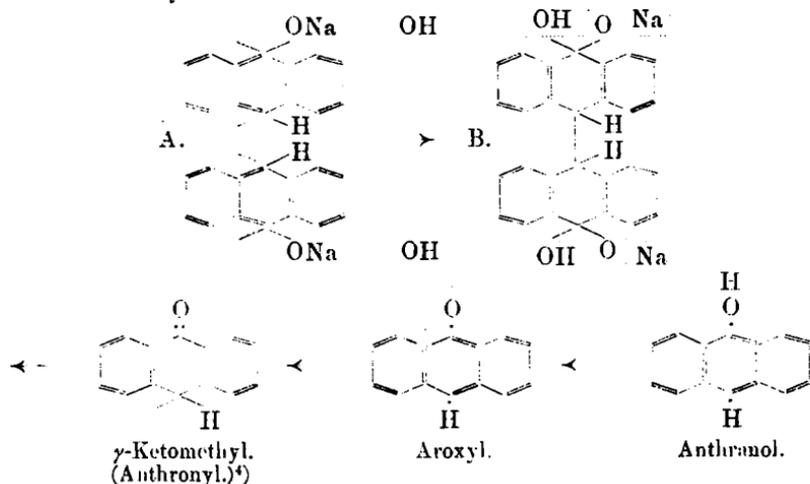
¹⁾ K. Fries und K. Kann, A. 353, 335 [1907]. Th. Zincke und C. v. Hohenst, A. 353, 357 [1907].

²⁾ + bedeutet eintretende Oxydation, — das Gegenteil (Beobachtungsdauer $\frac{1}{4}$ Stunde).

Nitrophenolen und vielen Oxyketonen, auch beim 1- und 2-Oxy-anthrachinon, nicht der Fall.

Die Oxydierbarkeit der Phenole läßt sich nach der hemmenden Wirkung negativer Gruppen mit ihrer Kupplungsfähigkeit¹⁾ vergleichen; hier wie dort fragen wir uns außerdem, ob das Reagens an der Hydroxylgruppe oder an der Kohlenstoff-Doppelbindung angreift. Durch die wichtige Arbeit von Kurt H. Meyer¹⁾, welche die Kupplungsfähigkeit auch der Phenoläther nachweist, erscheint jetzt der Additionsmechanismus der Phenolkupplung (Addition von Diazoniumhydrat an die Kohlenstoff-Doppelbindung mit folgender Wasserabspaltung) als mindestens gleichberechtigt mit der früheren Auffassung, die durch Dimroth und Hartmann²⁾ experimentell gestützt ist. Eine Entscheidung ist in den meisten Einzelfällen nicht möglich.

Kurt H. Meyer hat auch bei der Phenol-Oxydation eine sehr interessante Beobachtung gemacht und im Sinne eines Additionsmechanismus gedeutet. Bei der Oxydation des Anthranols in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium entsteht nicht Dianthranol, sondern dessen Ketoform, das Dianthron³⁾. Der genannte Forscher formuliert den Vorgang folgendermaßen (Formel A und B) als Addition von zwei Hydroxylgruppen an die Kohlenstoffenden eines gedachten dimolekularen Systems.



¹⁾ K. H. Meyer, A. Irschick und H. Schlösser, B. 47, 1741 [1914].

²⁾ B. 41, 4012 [1908].

³⁾ Kurt H. Meyer, A. 379, 53 [1910].

⁴⁾ Ein Derivat dieser hypothetischen Verbindung ist das Phenylanthronyl Schlenks, A. 394, 191 [1912].

Nachdem wir inzwischen am Oxy-binaphthylen-oxyd erfahren haben, daß bei der Phenol-Oxydation Ketomethyle auftreten können, dürfen wir diese Meyersche Auffassung der Reaktion getrost unter Zwischenbildung eines Ketomethyls formulieren, dessen in diesem Falle nicht umkehrbare Polymerisation dann zum Dianthron führt.

Das Ketomethyl braucht aber nicht direkt durch Addition von Hydroxyl an den Kohlenstoff entstanden zu sein, es ist noch eine andre Auffassung des Reaktionsverlaufs denkbar. Da nämlich, wie wir gezeigt haben, die Aroxyde in diesem Gebiet eine wichtige Rolle spielen, besteht auch die Möglichkeit, daß sie das primäre Produkt der Einwirkung z. B. von Ferricyankalium auf die Phenol-Alkalisalze sind, daß dieses Oxydationsmittel also an der Hydroxylgruppe angreift und direkt dehydrierend wirkt¹⁾. Nach dieser Auffassung würde die Oxydation des Anthranols zu Dianthron im Sinne der Pfeile von rechts nach links verlaufen.

Gleichviel welchen Mechanismus der Phenol-Oxydation man bevorzugt, immer werden als Zwischenprodukte Ketomethyle oder die damit isomeren Aroxyde auftreten, von deren Beständigkeitsverhältnissen und Verbindungsmöglichkeiten das Endresultat der Oxydation abhängt.

Experimenteller Teil.

I. Dehydro-dinaphthol-methan.

Den Angaben von J. Abel²⁾ über die Darstellung des Dehydro-dinaphthol-methans haben wir noch hinzuzufügen, daß man den Körper auch mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung leicht erhält:

3 g Dinaphthol-methan wurden in 20 ccm ca. *n.*-Natronlauge gelöst, mit 100 ccm Wasser verdünnt und bei Zimmertemperatur mit einer wäßrigen Lösung von 7 g Ferricyankalium (berechnet für 2 Atome Wasserstoff 6.6 g) versetzt. In der von dem hellgelben Niederschlag abfiltrierten Lösung wurde das unverbrauchte Ferricyankalium durch Titration ermittelt, das sich gleich dem angewandten Überschuß von 6%^o ergab.

Das gelbe Oxydationsprodukt, für welches wir die Bezeichnung des Entdeckers (Diketodi-naphthylmethan) nicht beibehalten können und durch Dehydro-dinaphthol-methan ersetzen, wurde zur Reinigung in etwa der 40-fachen Menge Sprit heiß aufgenommen,

¹⁾ Wir haben schon in der ersten Mitteilung dem Sinne nach lediglich solche Fälle von Phenol-Oxydation diskutiert, wo das Oxydationsmittel im Endeffekt dehydrierend wirkt und nicht etwa Sauerstoff in das Molekül hineinträgt. Dies zur Erwiderung auf die Notiz von Wichelhaus in diesen Berichten, S. 2261 [1914].

²⁾ B. 25, 3483 [1892].

und die auf $\frac{1}{3}$ des Volumens konzentrierte Lösung zur Krystallisation aufgestellt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man den Körper in schwefelgelben Blättchen vom Schmp. 171—172° (Abel 168—169°), die in ihren Eigenschaften durchaus den Literaturangaben entsprechen. Die vorliegenden Analysen der Substanz haben wir durch eine Molekulargewichtsbestimmung ergänzt.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol, $K = 50$.

0.1759 g Sbst.: 18.1 g Benzol, Depr. = 0.179°.

Mol.-Gew. Ber. 298. Gef. 272.

Phenylhydrazon. Zur Darstellung des Phenylhydrazons wurde 1 g Dehydrokörper in 100 ccm Sprit heiß gelöst, mit 1 g Phenylhydrazin und einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt und eine Stunde am Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Die dunkelrot gefärbte Flüssigkeit wurde mit 50 ccm heißem Wasser versetzt und erkalten gelassen, wobei sich das Phenylhydrazon in feinen gelbroten Nadeln abschied, deren Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und vorsichtigem Fällen der heißen Benzollösung mit Petroläther bei 168—169° lag. Einige Male wurde der Übergang der feinen Nadeln in derbe rote Prismen beobachtet, z. B. beim längeren Stehen einer mit Petroläther gefällten Benzollösung. Die Substanz löst sich heiß in ca. 20 Tln. Benzol oder 40 Tln. absoluten Alkohols.

0.1803 g Sbst.: 0.5528 g CO_2 , 0.0875 g H_2O . — 0.1502 g Sbst.: 10.2 ccm N (19°, 710 mm).

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{ON}_2$. Ber. C 83.46, H 5.20, N 7.22.

Gef. » 83.60, » 5.43, » 7.40.

II. Dehydro-1-methyl-2-naphthol.

1. Darstellungsmethoden.

a) Nach Fries und Hübner mit salpetriger Säure.

Wir arbeiteten anfangs genau nach der Vorschrift von Fries und Hübner: Die Lösung des Methylnaphthols in 15 Tln. Eisessig wird bei gewöhnlicher Temperatur im Lauf einer Stunde mit 3 Tln. Natriumnitrit versetzt¹⁾ und nach circa 8-stündigem Stehen in viel kaltes Wasser gegossen. Das lange Stehen ist unnötig, wir haben schon nach einer Stunde in Wasser gegossen und so ein Produkt erhalten, das ohne vorheriges Anreiben mit Eisessig, durch zweimaliges Umkrystallisieren aus 7 Volumteilen Essigester in drusig angeordneten Prismen vom Schmp. 133—134° erhalten wird (Fries und Hübner 132°), die Ausbeute an reinem Material beträgt etwa 50% der zu erwartenden Menge. Die Eigenschaften der Verbindung entsprechen den

¹⁾ Dabei krystallisiert nicht nur Natriumacetat, sondern auch Dehydrokörper aus.

von Fries und Hübner gemachten Angaben, die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist jedoch im ersten Augenblick gelb, wird dann erst grün und schließlich braun.

b) Mit Ferricyankalium.

8 g Methylnaphthol wurden in einem kleinen Alkaliüberschuß gelöst, zu $\frac{1}{2}$ l verdünnt, mit 100 ccm Kochsalzlösung versetzt und unter Umschütteln mit der Lösung der für 1 Atom Wasserstoff berechneten Menge Ferricyankalium bei -3° versetzt. Im Filtrat vom blaßgelben Niederschlag ist kein Methylnaphthol mehr nachweisbar, ebensowenig enthält der Niederschlag alkalilösliche Substanz. Die Aufarbeitung des Rohprodukts geschieht wie unter a).

c) Mit Eisenchlorid.

Die durch Ansäuern einer alkalischen Methylnaphthol-Lösung ausgefällte Suspension wurde mit einem Überschuß von Eisenchlorid-Lösung 1 Stunde unter Gasperlensatz an der Maschine geschüttelt. Das abgesaugte und ausgewaschene Reaktionsprodukt wurde in verdünnter Natronlauge angerieben und so das unveränderte Methylnaphthol extrahiert. Der Rückstand (aus 1 g z. B. 0.7 g) wurde wie oben umkrystallisiert und erwies sich als in jeder Beziehung mit den andren Produkten identisch.

2. Analytisches.

a) Analysen.

Zwei Präparate, das erste mit salpetriger Säure dargestellt, einmal aus Benzin, dann aus Essigester umkrystallisiert, das zweite, mit Ferricyankalium dargestellt, viermal aus Essigester umkrystallisiert, lieferten übereinstimmend Werte, die besser auf Dehydro-methylnaphthol, als auf Methylenchinon stimmen.

0.1076 bzw. 0.1447 g Sbst.: 0.3298 bzw. 0.4467 g CO_2 , 0.0584 bzw. 0.0766 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$. Ber. C 84.08, H 5.73.
Gef. » 83.39, 84.19, » 6.07, 5.92.

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}$. Ber. C 84.58, H 5.17.

b) Titration.

Obwohl in der Darstellung mit 1 Äquivalent Ferricyankalium bereits eine Gewähr vorliegt, daß wir es nicht mit einem Methylenchinon zu tun haben, wurde diese Tatsache doch auch noch durch Titration bestätigt:

0.0823 bzw. 0.0810 g Sbst. wurden in 40 ccm (durch Auskochen im Kohlensäurestrom von Luft befreitem) Eisessig bei $40-50^{\circ}$ unter Kohlensäure

gelöst, dann mit einer 6.95 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Zinnchlorür-Lösung entsprechenden Menge einer etwas verdünnteren wäßrigen Zinnchlorür-Lösung versetzt und langsam bis auf 65° erwärmt, wobei Entfärbung eintrat. Die Rücktitration mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung ergab einen Jodverbrauch von 2.30 bzw. 1.87 ccm. Verbraucht wurden also im ersten Fall 4.65 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Zinnchlorür (88.5% d. Th.), im zweiten Fall 5.08 (98.5% d. Th.).

Die beiden vereinigten Reduktionslösungen wurden mit Alkali abgestumpft, ausgeäthert, und der Rückstand mit Natronlauge unter Zusatz von Tierkohle umgelöst, wobei 0.128 g Methylnaphthol (statt 0.152) vom Schmp. 105° (statt 110°) resultierten.

c) Molekulargewichtsbestimmungen.

Im Lösungsmittel Benzol ($K = 50$) wurden bei verschiedener Konzentration 3 kryoskopische Bestimmungen gemacht, die keinen Anhaltspunkt für das Bestehen einer Dissoziation ergaben.

0.0900 (I), 0.1621 (II), 0.2529 (III) g Sbst. wurden gelöst in 17.95 g Benzol und gaben folgende Depressionen: 0.090° (I), 0.153° (II), 0.242° (III).

$C_{12}H_{18}O_2$. Mol.-Gew. Ber. 314. Gef. 279, 295, 283.

Nitrobenzol ($K = 70$).

0.1314 g Sbst. 24.0 g Nitrobenzol. Depr. 0.122°.
Mol.-Gew. Ber. 314. Gef. 314.

3. Selbstzersetzung.

1 g Dehydro-methyl-naphthol wurde $\frac{1}{2}$ Stunde in 5 ccm Xylol gekocht, dann im Vakuum eingedampft und der mit Krystallen durchsetzte ölige Rückstand wiederholt mit *n*-Natronlauge verrieben. Eine völlige Extraktion des entstandenen Methylnaphthols ist so nicht erreicht, inmerhin lieferten die alkalischen Extrakte beim Ansäuern 0.4 g Methylnaphthol, das nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 107—103° schmolz.

Der alkaliumlösliche Anteil wog 0.5 g und lieferte bei der Reduktion mit kochendem Eisessig und Zinkstaub 0.4 g eines alkalilöslichen, bei 243—245° schmelzenden, in farblosen Schuppen krystallisierenden Körpers, dessen nähere Untersuchung noch aussteht.

In einem andren Versuch wurde die Zersetzung in kochendem Eisessig studiert, die nach der Farbenänderung zu schließen schon in wenigen Sekunden erfolgt. Bei unserem Versuch wurden 0.5 g $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht, in Wasser gegossen, mit Soda die Hauptmenge der Säure abgestumpft und 0.2 g Methylnaphthol isoliert. Der alkaliumlösliche Anteil (0.2 g) lieferte bei der Reduktion auch hier denselben alkalilöslichen Körper vom Schmp. 243° wie oben (Mischprobe).

4. Addition von Triphenylmethyl.

1 g Dehydrokörper, 2 g Triphenyl-chlor-methan (berechnet 1.8 g für 2 Triphenylmethyl auf ein Mol Dehydrokörper) und 4 g Kupferpulver wurden unter Kohlensäure mit 20 ccm luftfreiem Benzol $\frac{1}{2}$ Stunde am Wasserbade erhitzt. Die gelb gefärbte Lösung wurde an der Luft nicht vollkommen farblos und lieferte nach der Filtration beim Eindampfen im Vakuum (bei 30°) ein gelbes Öl, das beim Versetzen mit 5 ccm Benzin rasch erstarrte. Die Ausbeute an den fast farblosen Krystallen (Tafeln) vom Schmp. 151—152° betrug 1.9 g. Bei nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzin war der Schmp. 152°. Aus der ersten Benzin-Mutterlauge wurden durch Eindunsten und Anreiben mit Petroläther noch 0.4 g eines etwas weniger reinen Produkts gewonnen. Die Gesamtausbeute beläuft sich also auf ca. 79% der Theorie an Triphenylmethyl-Additionsprodukt. Nirgends konnte in den letzten Mutterlaugen Methyl-naphthol aufgefunden werden. Für die Analyse wurde die Substanz nochmals umkrystallisiert:

0.1553 g Sbst.: 0.5123 g CO₂, 0.0884 g H₂O.

C₃₀H₂₄O. Ber. C 89.96, H 6.04.

Gef. » 89.99, » 6.37.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol (K = 50).

1.973 g Sbst. 23.1 g Benzol. - Depr. 0.116°.

Mol.-Gew. Ber. 400. Gef. 370.

Der Körper ist gegen Permanganat sowohl in Aceton- wie in Pyridin-Lösung beständig.

Säurespaltung. 0.330 g Substanz wurden mit 10 ccm gesättigter alkoholischer Salzsäure 2 Stunden am Wasserbad erhitzt, wobei Verflüssigung, aber nicht völlige Lösung der Substanz eintrat. Dann wurde mit Wasser versetzt, der Alkohol verjagt und mit Alkali das gebildete Methyl-naphthol aufgenommen. Aus der alkalischen Lösung wurden durch Fällen mit Säure und Sublimation 0.094 g (ber. 0.130 g) reines Methyl-naphthol vom Schmp. 110° erhalten. Der alkalienlösliche Anteil wog 0.194 g (ber. für Triphenylcarbinol 0.215), bestand aber nicht ausschließlich aus diesem und zeigte den unscharfen Schmp. 120—130°. Durch Umkrystallisieren aus viel Benzin wurde — allerdings unter großen Verlusten — reines Triphenylcarbinol isoliert.

Neben dem Triphenylcarbinol dürfte durch reduzierende Wirkung der alkoholischen Säure auf den Triphenylcarbinol-naphtholäther auch Triphenylmethan gebildet worden sein. Dieses entstand ausschließlich in quantitativer Ausbeute bei der Spaltung mit alkoholischer Schwefelsäure. 0.155 g Sbst. gaben 0.051 g Methyl-naphthol (ber. 0.061) und 0.094 g Triphenylmethan (ber. 0.095), das bei 88—90° schmolz.

III. Dehydro-6-brom-1-methyl-2-naphthol.

Die Ausführung der Oxydation des Brom-methyl-naphthols mit einem Äquivalent Ferricyankaliumlösung geschah genau so, wie

es beim bromfreien Körper angegeben ist. Auch hier war im Filtrat kein Bromnaphthol fällbar. Das getrocknete Rohprodukt wurde in dem halben Gewicht Essigester gelöst, nach wochenlangem Stehen krystallisierten gelbe Prismen vom Schmp. 117°. Nach nochmaligem Umkrystallisieren lag er bei 117—118°. Dieses Produkt wurde in 50 Tln. Aceton gelöst und mit Wasser versetzt, so daß noch keine Trübung eintrat. So resultierten nach mehreren Tagen und öfterem vorsichtigem Wasserzusatz mehrere Millimeter lange Prismen vom Schmp. 119—120°.

Molekulargewichtsbestimmung in Nitrobenzol ($K = 70$).

0.1460 g Sbst. 24.7 g Nitrobenzol. Depr. 0.091°.

$C_{27}H_{16}O_2Br_2$. Mol.-Gew. Ber. 472. Gef. 459.

Diese Substanz, die vollkommen schmelzpunktskonstant war, zeigte nach einmonatigem Liegen im Exsiccator eine Verwandlung: Der Schmelzpunkt war auf 134° gestiegen. Ein anderes Präparat, das nach der Vorschrift von Fries und Hübner dargestellt war, aber einen tiefen Schmelzpunkt hatte, zeigte beim Übergießen mit Aceton vorübergehende Lösung, darauf Krystallisation gelber Blättchen, die jetzt den von Fries und Hübner für das Methylenchinon angegebenen Schmp. 144° hatten. Durch Impfen mit diesem Präparat ließen sich dann alle Präparate vom Schmp. 119° aus ihren Lösungen fast quantitativ in der hochschmelzenden Form erhalten. Die von den genannten Autoren für die als Methylenchinon aufgefaßte Substanz erhaltenen Analysenwerte stimmen noch etwas besser auf die dimolekulare Dehydroformel.

$C_{11}H_7BrO$. Ber. C 56.16, H 3.01, Br 34.02.

$C_{22}H_{16}Br_2O_2$. » » 55.94, » 3.42, » 33.87.

Gef. » 56.06, » 3.48, » 33.77.

Die Molekulargewichtsbestimmung des bei 143° schmelzenden Körpers ergab ebenfalls das doppelte Molekulargewicht:

0.1049 bzw. 0.2144 g Sbst. 24.03 g Benzol. Depression: 0.0473° bzw. 0.101°.

$C_{22}H_{16}Br_2O_2$. Mol.-Gew. Ber. 472. Gef. 470, 442.

IV. Dehydro-tetrachlor-*p*-kresol.

I. Versuch.

0.5 g Zinckescher Körper¹⁾ werden übergossen mit einer Auflösung von 1.5 g Hydrochinon in 25 ccm Äther, in Eis gekühlt, das gebildete Chinhydron abgesaugt und mit wenig Äther nachgewaschen.

¹⁾ A. 328, 293 [1904].

Ausbeute 0.22 g Chinhydron. Für die dimolekulare Äthan- oder Peroxyd-Formel berechnen sich 0.241 g Chinhydron, für die von Zincke angenommene Methylenchinon-Formel der doppelte Oxydationswert.

II. Versuch.

0.9 g Methylenchinon werden übergossen und verrieben mit der für Methylenchinon berechneten Hydrochinonmenge (0.45 g) in 25 ccm Äther. Für Superoxyd sollten nur 0.218 g Hydrochinon zur Reduktion verbraucht werden, also wären 0.232 g Hydrochinon überschüssig. Tatsächlich wurden auf Zusatz von einer gesättigten Ätherlösung von 1 g Chinon 0.45 g Chinhydron bei Eiskühlung gefällt (ber. nach der Peroxydformel 0.464).

Bei beiden Versuchen wurde aus der eingedampften Ätherlösung durch Extrahieren mit heißem Wasser als Rückstand Tetrachlor-*p*-kresol erhalten (im ersten Fall 0.45 g statt 0.5 g), das nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Benzin rein war.

Analytisches.

Ein Vergleich der theoretisch für Methylenchinon ($C_7H_2Cl_4O$) und Dehydrokörper ($C_{14}H_6Cl_8O_2$) berechneten Werte mit den von Zincke gefundenen fällt zugunsten unserer Formel aus.

$C_7H_2Cl_4O$.	Ber. C 34.48,	H 0.82,	Cl 58.13.
$C_{14}H_6Cl_8O_2$.	> > 34.34,	> 1.23,	> 57.89.
	Gef. > 34.35, 34.51,	> 1.38, 1.32,	> 57.53, 57.73.