

5.786 mg Sbst.: 0.0408 g Molybdat. — 183.887 mg Sbst.: 128.942 mg $\text{Mn}_3\text{P}_2\text{O}_7$. — 3.737 mg Sbst.: 2.630 mg $\text{Mn}_3\text{P}_2\text{O}_7$.

$(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{P})_2\text{Mn}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$. Ber. P 10.23, Mn 27.15. Gef. P 10.24, Mn 27.13, 27.23.

Das tertiäre Anilinsalz wurde dadurch erhalten, daß die Säure in absol. Alkohol gelöst und mit einem großen Überschuß von Anilin versetzt wurde. Nach einigen Minuten wurde das entstandene Salz mit viel Äther ausgefällt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Glänzende Blättchen, Schmp. 213°.

4.370 mg Sbst.: 0.358 ccm N (21°, 767 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_3\text{P}$ (449.29). Ber. N 9.35. Gef. N 9.41.

Sekundäres *p*-Toluidinsalz wurde dadurch dargestellt, daß die Säure in 50-proz. Alkohol mit einer alkohol. Lösung von *p*-Toluidin versetzt und sich selbst überlassen wurde. Dabei schied sich ein glänzendes Krystallnadelchen aus, die aus Wasser umkrystallisiert wurden. Schmp. 211°.

7.669 mg Sbst.: 0.479 ccm N (20°, 779 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_2\text{P}$ (384.26). Ber. N 7.29. Gef. N 7.30.

Bei der Lösung unter Erwärmung von Phosphinsäure-oxy-propionsäure in Überschuß von Phenylhydrazin krystallisiert beim Erkalten das Tri-phenylhydrazinsalz. Die Krystalle wurden aus Alkohol umkrystallisiert und hatten einen Schmelzpunkt von 184°.

3.513 mg Sbst.: 0.508 ccm N (18°, 771 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{O}_6\text{N}_3\text{P}$ (494.34). Ber. N 17.00. Gef. N 16.87.

Stockholm, Org.-chem. Laborat. d. Universität, im Februar 1925.

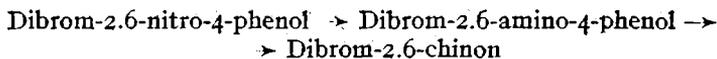
128. H. van Erp: Vereinfachte Darstellung einiger organischer Präparate, II. Mitteilung: Chlor-chinon.

(Eingegangen am 17. Februar 1925.)

Cl

Das Chlor-chinon, O::O, wird, laut Angaben der Literatur, augenscheinlich noch immer nach der Methode von Levy und Schultz¹⁾ mit ihren beiden Phasen: Chinon → Chlor-hydrochinon → Chlor-chinon dargestellt. Von der Möglichkeit, durch Verwendung von Chlor-hydrochinon, das schon seit langem unter dem Namen „Adurol“ im Handel ist, als Ausgangsmaterial, die erste Phase zu umgehen, scheint man dagegen bisher keinen Gebrauch gemacht zu haben. Dieses Verfahren würde die Chlor-chinon-Darstellung erheblich abkürzen, sie allerdings aber kaum verbilligen, denn im Preise unterscheiden sich Chinon und Adurol nur wenig.

Vor ungefähr fünfzehn Jahren habe ich²⁾ mitgeteilt, daß Dibrom-2.6-chinon leicht und mit befriedigender Ausbeute nach dem Schema:



darstellbar ist, ohne daß hierbei die mittlere Stufe für sich abge sondert zu werden braucht. Als ich nun vor kurzem größere Quantitäten Chlor-chinon darzustellen hatte und hierbei die teuren Arbeitsmate-

¹⁾ A. 210, 138, 145 [1881].

²⁾ vergl. A. 380, 260 [1911]; Soc. 103, 1416 [1913]; J. pr. [2] 92, 360 [1915]; A. 412, 291 [1917]; R. 39, 481 [1920]; J. pr. [2] 104, 83 [1922].

³⁾ R. 30, 284 [1911].

rialien Chinon bzw. Adurool umgehen wollte, habe ich das soeben gekennzeichnete Verfahren auf das Chlor-2-nitro-4-phenol ausgedehnt, und zwar auch in diesem Fall mit bestem Erfolg. Das Rohprodukt, dessen Ausbeuten sich bis auf reichlich 84% d. Th. steigern ließen, wurde sogleich mit heßbrauner Farbe und nicht harzig erhalten; nach einmaliger Krystallisation aus verd. Alkohol war die Farbe des Präparats rein hellgelb, der Schmelzpunkt lag bei 55—56.5° und der Chlorgehalt war 24.79%, während für das bekanntlich schwer zu reinigende⁴⁾ Chlor-chinon meistens 57^o angegeben ist und 24.88% Cl berechnet werden. Das Rohprodukt wird also entweder gar nicht oder doch sehr wenig mit dem Dichlor-chinon verunreinigt gewesen sein, das beim Arbeiten nach Levy und Schultz regelmäßig entsteht und als eine sich der Reinigung des Chlor-chinons hartnäckig widersetzende Beimengung üblen Ruf genießt.

Da nun, meines Wissens, das oben erwähnte Dibrom-chinon-Verfahren in der Referaten-Literatur damals keine Erwähnung gefunden hat, scheint es mir angebracht, über die entsprechende Darstellung des Chlor-chinons zu berichten, namentlich mit Rücksicht auf den verhältnismäßig niedrigen Preis des *p*-Nitro-phenols, das nach Kollrepp⁵⁾ leicht, jedoch in viel größeren Quantitäten auf einmal (z. B. 250 g), in Chlor-2-nitro-4-phenol überzuführen ist. Letzteres läßt sich bereits als Rohprodukt weiter verwenden. Bei der Auswahl der Reduktionsmittel für diese Nitroverbindung ist man im übrigen nicht mehr, wie früher⁶⁾, auf Zinn und Essigsäure angewiesen, sondern kann das schon des öfteren von anderer Seite zu ähnlichen Zwecken benutzte Hydrosulfit oder aber, noch billiger, Essigsäure, Zink und Schwefeldioxyd zur Anwendung bringen. Hiermit wurden sogar die besten Ausbeuten erzielt.

In gleicher Weise ließ sich aus Dichlor-2.6-nitro-4-phenol — auch dieses Arbeitsmaterial ist nach Kollrepp⁷⁾ leicht und in beträchtlichen Mengen auf einmal⁸⁾ aus *p*-Nitro-phenol darstellbar — Dichlor-2.6-chinon erhalten. Die Ausbeuten an Rohprodukt betragen hierbei reichlich 90% d. Th.; das Präparat ist sogleich von hellgelber Farbe und schmilzt bei 120.5 bis 121°, während die meisten Angaben zwischen 120 und 121° schwanken.

Beschreibung der Versuche.

1. Chlor-chinon aus Chlor-2-nitro-4-phenol.

Zu 300 g grob granuliertem Zink, 50 ccm Wasser und 50 ccm Eisessig wurde auf einem lebhaft siedenden Wasserbade langsam und unter stetem Umschwenken die Lösung von 52 g des Phenols in 100 ccm Eisessig, gemischt mit 100 g kaltgesättigter wäßriger Schwefeldioxyd-Lösung, hinzugefügt. Bei richtig geleiteter Operation schäumte die Flüssigkeit nur mäßig und war stets von hellgelber Farbe. Sie wurde noch kurze Zeit über freiem Feuer aufgeköcht, um den Zinkschlamm dichter zu machen, wobei sich das stete Vorwalten von Schwefeldioxyd als unerläßlich für den beabsichtigten Erfolg erwies, hiernach noch heiß und möglichst rasch an der Pumpe durch Asbest filtriert, mit heißem, Schwefeldioxyd enthaltendem Wasser abgesaugt, schnell abgekühlt und sodann in dünnem Strahle unter Turbinieren in eine Mischung von geschabtem Eis, 80 g feinpulvrigem Kaliumbichromat

⁴⁾ vergl. Am. Soc. 44, 1956 [1922]. ⁵⁾ A. 234, 3 [1886].

⁶⁾ R. 30, 284 [1911]. ⁷⁾ A. 234, 8 [1886]. ⁸⁾ R. 37, 99 [1917].

und 100 ccm Schwefelsäure einfließen gelassen; die Temperatur blieb hierbei unter 0° . Eine gelegentlich sich zeigende, rein grüne Farbe des Oxydationsmediums wurde durch Zugabe von Bichromatblei sofort wieder in die Mischfarbe umgewandelt. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. wurde die Flüssigkeit erschöpfend ausgeäthert, die Ätherlösung mittels Bicarbonatlösung behutsam, aber vollständig entsäuert, mit geschmolzenem Natriumsulfat entwässert und schließlich langsam abdestilliert; der Rückstand wurde über Phosphorpentoxyd getrocknet: 36 g hellbraunes Pulver. Letzteres wurde in Alkohol heiß gelöst und mit Wasser langsam wieder zur Abscheidung gebracht. Das Chlorchinon (31.5 g) fiel dann als rein hellgelbes Krystallpulver vom Schmp. 56 bis 56.5° (korr.) aus.

0.2635 g Sbst.: 0.4883 g CO_2 , 0.0582 g H_2O . — 0.2535 g Sbst.: 0.2541 g AgCl.
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$. Ber. C 50.54, H 2.12, Cl 24.88. Gef. C 50.55, H 2.42, Cl 24.79.

Aus der alkoholischen Mutterlauge wurde mittels Schwefeldioxyds eine grau gefärbte Substanz erhalten, die, aus Benzol unter Zusatz von Kohle umkrystallisiert, bei 105.5° (korr.) schmolz; das Produkt konnte mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure in eine andere Substanz vom Schmp. 70.5° (korr., aus Alkohol) umgewandelt werden. Für Chlorhydrochinon und sein Diacetylderivat findet sich hiermit Übereinstimmendes angegeben.

2. Dichlor-2.6-chinon aus Dichlor-2.6-nitro-4-phenol.

Darstellung im großen ganzen wie oben; 20.8 g des Phenols lieferten 13.6 g eines sich schon während der Oxydation fast vollständig abscheidenden hellgelben Produkts vom Schmp. 120.5 — 121° (korr.); durch Ausäthern der Reaktionsflüssigkeit ließen sich noch 2.7 g von hellbrauner Farbe gewinnen. Nach einmaliger Krystallisation der Hauptmenge aus Alkohol schmolz das Dichlor-2.6-chinon bei 121° (korr.).

Behandlung mit Schwefeldioxyd, sodann mit viel Essigsäureanhydrid, wie oben, lieferte Substanzen, die bei 161 — 162° (korr.) bzw. bei 75.5° (korr.) schmolzen, die diesbezüglichen Daten für Dichlor-2.6-hydrochinon und sein Diacetylderivat schwanken zwischen 157° und 164° bzw. zwischen 66.5° und 113° .

Haarlem (Holland), im Februar 1925.