

schwarze, säulenförmige Krystalle gebildet. Nach öfterem Extrahieren mit Schwefelkohlenstoff wurde der Körper, der einige Zeit luftbeständig ist, analysiert. Die gefundenen Werte zeigten, daß sich reines Cupribromid gebildet hatte. Die Ausbeute betrug etwa 9 g; es hatte sich also das gesamte Cuprobromid umgesetzt. Die analog den anderen Metallsalzen zu erwartende Zwischenphase der Anlagerung von Bromcyan an Cuprobromid konnte trotz mehrfacher Versuche nicht isoliert werden. Das Verhalten des einwertigen Kupfers weicht also von dem der vorher beschriebenen Fälle bedeutend ab, da es Bromcyan in seine Bestandteile zerlegt.

Ähnlich verhält sich Eisenbromür, das bei höherer Temperatur unter stürmischem Aufschäumen Bromcyan aufnimmt und dann in Ferrisalz übergeht. Diese Reaktion ist, wie eine folgende Mitteilung zeigen soll, von besonderem Interesse, da beide Phasen nebeneinander festgestellt werden konnten.

Weitere Versuche mit Mangan-, Wolfram-, Molybdän- und Quecksilberhalogeniden sind im Gange. Es konnten ferner verschiedene Chlorcyan-Verbindungen mit den genannten Metallhalogeniden hergestellt werden. Blausäure lagert sich in ähnlicher Weise an.

**258. Rudolf Pummerer und Herta Fiedler:
Über gelbe und rote Formen bei Diaryl-chinonen.
(2. Mitteilung über Diaryl-chinone.)¹⁾**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 26. April 1927.)

Theoretischer Teil.

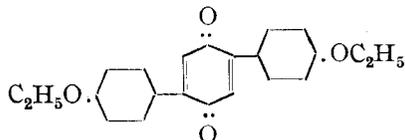
Pummerer und Prell hatten beobachtet, daß das 2.5-Di-*p*-tolyl-1.4-benzochinon in einer gelben und roten Form auftritt, die beide leicht ineinander umzuwandeln sind²⁾. Licht verwandelte die rote Form in die gelbe, die auch beim raschen Auskrystallisieren oder Fällen der Substanz, ebenso beim Ausblasen der Küpe mit Luft entsteht. Bei *p*-Chinonen sind sonst nirgends zwei verschiedene Formen aufgetreten, während das *o*-Benzochinon bekanntlich in einer roten und in einer farblosen Form von Willstätter und seinen Mitarbeitern erhalten worden ist. Die Verhältnisse beim Ditolyl-chinon waren für die Untersuchung nicht sehr günstig, deshalb wurde eine ganze Anzahl anderer Diaryl-chinone hergestellt, um womöglich schärfer ausgeprägte Unterschiede zwischen den beiden Formen zu finden. Auch wenn es sich in diesem Falle nicht um Peroxyd-Diketon-Desmotropie handelt, wofür wenig Wahrscheinlichkeit besteht, so ist die Erscheinung doch interessant und verdient wie alle feineren Isomerien, bei denen unsere Strukturformeln versagen, genaue Untersuchung.

Es hat sich herausgestellt, daß der Gelb-Rot-Dimorphismus — wir wollen die Erscheinung zunächst so bezeichnen — in der Reihe der Diaryl-

¹⁾ I. Mitteilung: „Über die Anlagerung von Benzol an Chinon“, Pummerer und Prell, B. **55**, 3105 [1922].

²⁾ Dieselben B. **55**, 3111 [1922]; vergl. auch R. Scholl, B. **57**, 80 [1924], der beim orangegelben 2.5-Dioxy-1.4-chinon eine nur in Gegenwart von Eisessig beständige, metastabile, hellgelbe Form beobachtet hat.

chinone sehr selten auftritt. Beim Dixylyl-chinon z. B., das sich aus Chinon und *p*-Xylol mittels wasserfreien Aluminiumchlorids erheblich schwerer als das Ditolyl-Derivat erhalten ließ (Fiedler), wurde kein Dimorphismus beobachtet. Ebensovienig bei weiteren 8 Diaryl-chinonen, die aus Kresolen und Kresol-äthern (Dally, s. nächste Abhandlungen), sowie anderen Pherolen (Resorcin, Pyrogallol, α -Naphthol, Huppmann) dargestellt worden sind. Dagegen erwies sich im Gegensatz zum früher beschriebenen Dianisyl-chinon, das nur in der roten Form auftritt, das Di-*p*-phenetyl-chinon (Fiedler) als geeignetes Untersuchungsobjekt:



Die rote Form des Diphenetyl-chinons entsteht beim Umkrystallisieren aus Essigester, Benzol oder Aceton, wenn die Krystallisation langsam erfolgt. Beim Abdunsten können beide Formen auftreten. Die gelbe Form erhält man immer aus der Küpe durch Ausblasen, ferner beim Verdünnen einer Eisessig- oder Schwefelsäure-Lösung mit Wasser, endlich durch Vakuum-Sublimation der roten Form.

Die krystallographische Untersuchung, für deren Durchführung wir Hrn. Prof. R. Gross herzlich danken, zeigte, daß es sich nicht etwa um zwei Ausbildungsformen derselben Krystalle handelt, wie es z. B. beim Diphenochinon vorkommt. Es wurde physikalischer Dimorphismus festgestellt. Um zu entscheiden, ob reiner Dimorphismus vorliegt oder auch chemische Isomerie in Frage kommen kann, wurden weitere Versuche angestellt.

Ein verschiedener Schmelzpunkt konnte nicht festgestellt werden, weil sich schon vor dem Schmp. 186–187° die rote Form ab 150° in die gelbe Form verwandelt. Die Lösungen der beiden Formen scheinen identisch zu sein oder werden es wenigstens mit nicht meßbarer Geschwindigkeit. Unterschiede in der Löslichkeit wurden nicht beobachtet, das Beersche Gesetz gilt. Die Molekulargewichte in verschiedenen Solvenzien erwiesen sich als normal, so daß kein Anzeichen für Assoziation in Lösung vorliegt.

Die Erscheinung ist also vorläufig auf den festen Aggregatzustand beschränkt. Trotzdem ist es aber gelungen, chemische Unterschiede der beiden Formen festzustellen. Das gelbe Chinon hat sich als das energiereichere, reaktionsfähigere erwiesen, wenn man die im Achatmörser feinpulverisierten Substanzen mit einer Lösung von Phenyl-hydrazin in verd. Essigsäure verreibt. Dabei wird die rote Form auch bei vielstündigem Stehen nicht angegriffen, während die gelbe sofort reagiert³⁾. Sie liefert dabei unter Stickstoff-Entwicklung in wenigen Minuten das betreffende grünschwärze Chinhydrin und weiter das Diphenetyl-hydrochinon, wird also reduziert. Die rote Form reagiert auch bei tagelangem Stehen nicht mit Phenyl-hydrazin, sondern erst in der Wärme. Mit anderen Reduktions-

³⁾ Diese Tatsache würde auch mit einer Peroxyd-Formel sehr gut erklärt werden, für die aber sonst gar keine Anhaltspunkte vorhanden sind; vergl. z. B. die Hitze-Beständigkeit der gelben Form. Als Reagens wurde Phenyl-hydrazin, frisch destilliert, mit dem gleichen Volumen 50-proz. Essigsäure gelöst und mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt.

mitteln wurden noch keine derartig großen Unterschiede der Reaktionsfähigkeit beobachtet. Dagegen reagiert die gelbe Form auch mit Phenol unter Bildung eines Phenochinons, das aus 1 Mol. Diphenetyl-chinon und 2 Mol. Phenol besteht, rot gefärbt ist und der roten Form zum Verwechseln ähnlich sieht. Dieses Phenochinon entsteht auch aus der roten Form. Durch die Phenyl-hydrazin-Reaktion erweist sich das Phenochinon als der gelben Form zugehörig, weil es von dem Reagens reduziert wird. Auch läßt sich im Hochvakuum bei 110° das Phenol abtreiben, wobei die gelbe Form hinterbleibt.

Der große Unterschied der Reaktionsfähigkeit bei der roten und gelben Form ist für Dimorphismus immerhin ungewöhnlich, obwohl sich Stoffe wie Pyrit und Markasit auch erheblich in ihrer Reaktionsfähigkeit unterscheiden.

Das Zustandekommen zweier Formen bei der Bildung des Gitters läßt sich in ähnlicher Weise verstehen, wie in anderen derartigen Fällen, die P. Pfeiffer aufgefunden hat, nämlich beim Nitro-methoxy-stilben und einer Nitro-stilben-carbonsäure⁴⁾. Er nimmt dort an, daß sich die Moleküle entweder gleich orientiert im Krystall nebeneinander lagern, oder in anderer Weise, wodurch die Verschiedenheit der Farbe bedingt wird. In unserem Fall liegt es ganz besonders nahe, bei der tieferfarbigen, roten Form ein phenochinon-artiges Gebilde anzunehmen, wo die Chinon-Gruppen eines Moleküls zu den Phenetol-Resten anderer Moleküle in eine Nebervalenz-Beziehung getreten sind.

Beschreibung der Versuche.

1. 2,5-Dixylyl-chinon.

10,8 g Benzochinon werden in 80 g trockenem *p*-Xylol suspendiert und unter Rühren und Luft-Abschluß im Verlauf einer Stunde portionsweise mit 35 g Aluminiumchlorid versetzt. Die Färbung geht von grünlich-braun über dunkelbraun nach schwarz über. Nach ca. 5 Stdn. wird das Reaktionsgemisch durch Aufgießen auf Eis-Salzsäure zersetzt, das überschüssige Aluminiumchlorid eventuell durch längeres Behandeln mit Säure zerstört. Der braunschwarze Niederschlag, das Chinhydron, wird abgesaugt und kann sofort weiter verarbeitet werden. Man löst ihn durch Erhitzen in Eis-essig, filtriert von Ungelöstem ab und oxydiert heiß durch Zugabe von überschüssigem Eisenchlorid. Beim Erkalten fallen die goldbraunen Nadeln des Dixylyl-chinons aus.

Aus Benzol und Aceton goldgelbe Nadeln vom Schmp. 159—160° (unkorr.). Leicht löslich in Essigester, Äther, Alkohol, Benzol, unlöslich in Wasser, in konz. Schwefelsäure blaugüne Färbung.

0,0999 g Sbst.: 0,3059 g CO₂, 0,0590 g H₂O.

C₂₂H₂₀O₂. Ber. C 83,50, H 6,38. Gef. C 83,54, H 6,60.

2. 2,5-Di-*p*-phenetyl-chinon (gelbe und rote Form).

10,8 g Benzochinon werden in 100 ccm Schwefelkohlenstoff suspendiert und mit 21,3 g Phenetol versetzt. Unter Rühren und Feuchtigkeits-Abschluß werden in 1 Stde. portionsweise 30 g Aluminiumchlorid zugegeben. 15 g Rohprodukt. Weiterverarbeitung ist wie beim Dixylyl-chinon. Es fallen gelbbraune Flocken aus. Aus Benzol rote Krystalle vom Schmp. 186—187°

⁴⁾ B. 48, 1777 [1915], 49, 2426 [1916], 51, 554 [1918].

(unkorr.), ab 150° in gelbe Form übergehend. Ziemlich leicht löslich in Essigester, Aceton, Eisessig, Benzol, schwerer in Alkohol, unlöslich in Petroläther, Wasser.

Die kristallographische Untersuchung wurde von H. Fiedler unter der Leitung des Hrn. Prof. R. Groß ausgeführt, wofür ihm auch an dieser Stelle verbindlichst gedankt sei. Der kristallographische Befund ergab:

Die gelbe Substanz zeigt langgestreckte, nadlige Krystalle von prismatischem Habitus, Doppelbrechung, gerade Auslöschung, schwachen Dichroismus (rhombische Symmetrie), Brechungsexponenten: $n_1 = 1.678$, $n_2 = 1.702$.

Die rote Substanz zeigt tafelige Krystalle, meist verzwilligt wie Gips, Doppelbrechung, starken Dichroismus von gelb nach rot, schiefe Auslöschung, Winkel der Auslöschungsschiefe gemessen gegen die Zwillingsnaht 17° 25' (wahrscheinlich monokline Symmetrie), Brechungsexponenten: $n_1 = 1.636$, $n_2 = 1.667$.

Aus diesem Befund ergibt sich physikalischer Dimorphismus der Substanz.

Analysen: 0.1072 g Sbst. (rote Form): 0.2968 g CO₂, 0.0565 g H₂O. — 0.0862 g Sbst. (gelbe Form): 0.2385 g CO₂, 0.0480 g H₂O.

C₂₀H₂₂O₄. Ber. C 75.83, H 5.79. Gef. C 75.61, 75.48, H 5.90, 6.23.

Die Molekulargewichts-Bestimmungen sprachen alle für den monomolekularen Wert. In Benzol und Eisessig ergaben sich weniger genaue Werte, da die Erniedrigung des Gefrierpunktes bei den geringen Substanzmengen, die sich bei den niederen Temperaturen lösen, zu klein ist; gut waren die Werte in Phenol, *p*-Toluidin und Naphthalin.

C₂₀H₂₂O₄. Ber. Mol.-Gew. 348.16. — 1. In Phenol: L = 27.2 g; K = 73; $s_1 = 0.116$ g; $\Delta_1 = 0.087^\circ$; $s_2 = 0.210$ g; $\Delta_2 = 0.164^\circ$; M₁ = 357.8; M₂ = 343.6; Mittelwert = 350.2.

2. In *p*-Toluidin: L = 19.43 g; K = 53, Außentemperatur 38°. $s = 0.035$ g; $\Delta = 0.043^\circ$; M = 319.

3. In Naphthalin: L = 28.28 g; K = 69, Außentemperatur 77°. $s_1 = 0.0471$ g; $\Delta_1 = 0.03^\circ$; M₁ = 357.5. — $s_2 = 0.0946$ g; $\Delta_2 = 0.07^\circ$; M₂ = 329.7; Mittelwert = 343.5.

Phenochinon: 0.100 g Sbst.: 0.277 g CO₂, 0.0553 g H₂O. — 0.0719 g Sbst. verloren bei 110° (5 mm) 0.0248 g Phenol (ber. für 2 Mol. 0.0252).

C₃₄H₃₂O₆. Ber. C 76.09, H 5.98. Gef. C 75.81, H 6.19.

259. Rudolf Pummerer und Georg Huppmann:

Die Kondensation von Chinonen mit Phenolen.

(3. Mitteilung über Diarylchinone.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 26. April 1927.)

Theoretischer Teil.

I. Allgemeines: In der ersten Mitteilung wurde bereits gezeigt, daß aus der Nebenvalenz-Verbindung Phenochinon durch die Wirkung von Aluminiumchlorid ein Kondensationsprodukt entstehen kann, das ebenfalls 2 Phenol-Reste auf 1 Chinon enthält: das *p, p'*-Dioxy-2,5-diphenyl-chinon, das auf dem Wege über sein Hydrochinon entsteht. Hier haben die 2 Phenol-Moleküle also wie die bisher untersuchten Phenoläther im Kern, und zwar in der 4-Stellung reagiert. Der scharfe Konstitutions-Beweis, daß es die von uns ohne weiteres angenommene 4-Stellung und nicht etwa die 2-Stellung ist, wurde inzwischen von Kögl erbracht, der im Rahmen