

Über die chemische Reaktion, die der Inhibierung der Polymerisation von Styrol durch Chinon zugrunde liegt

Von W. Kern und K. Feuerstein

(Eingegangen am 18. Februar 1941)

I. Allgemeines über die Wirkung von Inhibitoren auf die Kettenpolymerisation

Die thermische Polymerisation des Styrols zu Polystyrol ist eine Kettenreaktion¹⁾. Die Bildung eines Makromoleküls erfolgt nach folgendem Reaktionsmechanismus: Durch eine Primärreaktion wird ein Styrolmolekül aktiviert, das dann andere Styrolmoleküle anlagert, wobei das aktive Zentrum am Kopf des linearen Makromoleküls bei jedem einzelnen Wachstumsakt um ein Grundmolekül in der Kette weiterwandert; durch die Abbruchreaktion, welche entweder in einer Aneinanderlagerung zweier wachsender Ketten²⁾, die man auch als „Makroradikale“ bezeichnen kann, oder in einer anderen noch unbekanntem Reaktion besteht, wird das fertige Makromolekül gebildet.

Diese Vorstellung über den Reaktionsmechanismus der Polymerisation muß auch der Ausgangspunkt sein für das Verständnis der Wirkung von Inhibitoren. Ein Inhibitor kann den Ablauf der Reaktionskette auf verschiedene Arten unterbrechen.

1. Er kann die bei der Startreaktion gebildeten Reaktionskeime inaktivieren, indem er die Energie, die zur Bildung der aktivierten Moleküle führte, aufnimmt, wodurch die Reaktionskeime wieder in nichtaktivierte Moleküle übergehen, oder aber indem er mit den aktivierten Molekülen eine chemische Umsetzung eingeht, durch die die Polymerisationskeime vernichtet werden. Das inhibierende Molekül kann also in

¹⁾ H. Staudinger u. W. Frost, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2351 (1935).

²⁾ G. V. Schulz, Kinetik der Polymerisationsprozesse, in Ergebn. d. exakt. Naturw. XVII, 317 (1938).

reversibler oder irreversibler Weise verändert werden. In letzterem Fall wird der Inhibitor verbraucht; die inhibierende Wirkung ist also zeitlich begrenzt, während dies bei einer reversiblen Veränderung der Inhibitormoleküle nicht der Fall sein kann. Da die aktiven Polymerisationskeime zerstört werden, gilt als weiteres Kennzeichen, daß kein Polymerisat gebildet wird. Dabei muß natürlich vorausgesetzt werden, daß die Konzentration des Inhibitors groß ist und alle Polymerisationskeime vernichtet werden; nach Ablauf der Induktionsperiode setzt die Polymerisation mit derselben Geschwindigkeit ein, mit der sie ohne Zusatz eines Inhibitors unter den gegebenen Bedingungen verlaufen würde. Stoffe, die in dieser Weise in den Polymerisationsverlauf eingreifen, kann man als „Inhibitoren im eigentlichen Sinne“ bezeichnen.

Ein solcher Verlauf der inhibierten Polymerisation des Styrols ist von Foord¹⁾ z. B. bei Chinonen, ebenso bei einigen Aminen beobachtet worden. Dagegen ist ein Inhibitor, der die Reaktionskeime vernichtet, dabei selbst unverändert bleibt und deshalb die Polymerisation auf unbegrenzte Zeit verhindert, bisher nicht aufgefunden worden. Außerdem hat sich gezeigt¹⁾, daß die Polymerisationsverhinderung beim Styrol durch Chinone zeitlich begrenzt ist und die Polymerisation nach Ablauf einer Induktionsperiode, die der Konzentration der Chinone proportional ist, mit derselben Geschwindigkeit erfolgt wie ohne Zusatz eines inhibierenden Stoffes. Dies ist eine wesentliche Stütze für die Anschauung, daß diese Verhinderung der Polymerisation auf einer chemischen Umsetzung aktivierter Styrolmoleküle mit den Chinonen beruht. Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit²⁾, über diese chemische Reaktion und die dabei entstehenden Reaktionsprodukte Aufschluß zu geben.

2. Der Eingriff eines Inhibitors in den Polymerisationsablauf kann aber auch durch Beschleunigung der Kettenabbruchreaktion erfolgen. Dabei wird also die Polymeri-

¹⁾ St. G. Foord, J. chem. Soc. (London) 1940, 48.

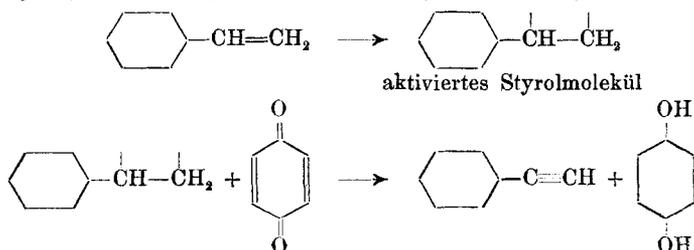
²⁾ Die Arbeit wurde Ende des Jahres 1938 im Chemischen Institut der Universität Frankfurt/Main begonnen und aus äußeren Gründen Mitte 1939 abgebrochen. Herrn Prof. Dr. Borsche danken wir für die Überlassung eines Arbeitsraumes, dem Reichsamt für Wirtschaftsausbau für die zur Verfügung gestellten Mittel, dem Werke Höchst der I. G. Farbenindustrie A.-G. für einige Präparate.

sation nicht vollständig verhindert; es wird lediglich die Größe der gebildeten Makromoleküle und damit die in bestimmter Zeit gebildete Menge an Polymerisat herabgesetzt. Foord (a. a. O.) bezeichnet deshalb solche Inhibitoren als „Verzögerer“; er rechnet insbesondere Phenole und Polynitroverbindungen zu dieser Klasse von Inhibitoren. Doch fehlen bisher die Untersuchungen, die diese Anschauungen bestätigen könnten.

II. Die Umsetzung von Chinon mit Styrol

Wird reines Styrol mit Chinon erwärmt, so erfolgt keine Polymerisation des Styrols. Das Chinon bleibt aber nicht unverändert; es wird verbraucht, und die Polymerisation setzt ein, wenn kein Chinon mehr nachweisbar ist. Erwärmt man Chinon und Styrol einige Stunden auf 100—145° und kühlt ab, bevor alles Chinon verbraucht ist, so setzt alsbald eine reichliche Abscheidung von Chinhydron ein. Es hat sich also Hydrochinon gebildet. Der Nachweis des Hydrochinons gelang auch als Dibenzozat und als Dimethyläther.

In dieser Bildung von Hydrochinon glaubten wir zunächst, die Reaktion gefunden zu haben, die die Inhibierung der Polymerisation des Styrols bewirkt. Man konnte z. B. annehmen, daß ein aktiviertes Styrolmolekül mit Chinon in der Weise reagiert, daß Phenylacetylen und Hydrochinon gebildet wird:

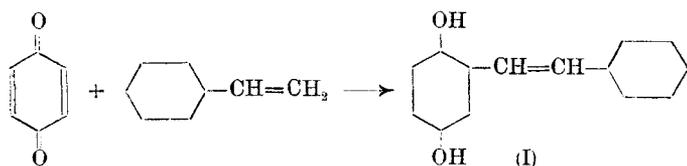


Trotz sorgfältiger Prüfung konnte aber kein Phenylacetylen aufgefunden werden. Der zur Bildung des Hydrochinons notwendige Wasserstoff muß also einer anderen Reaktion entstammen.

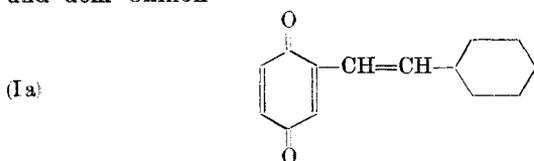
Unter den Reaktionsprodukten von Styrol mit Chinon fanden wir außer Hydrochinon noch andere Produkte phenolischen Charakters, die dem Reaktionsgemisch mit Hilfe von Alkalien entzogen und durch Säuren wieder ausgefällt werden konnten. Diese Phenole konnten durch Lösungsmittel in Frak-

tionen unterteilt werden; es gelang aber nicht, aus ihnen völlig einheitliche Stoffe zu isolieren. Immerhin erhielten wir ein phenolisches Reaktionsprodukt, dessen Analyse auf eine Verbindung von einem Molekül Chinon mit 2 Molekülen Styrol schließen ließ. Es war allerdings mit der Möglichkeit zu rechnen, daß ein solches Reaktionsprodukt auch durch Umsetzung von Styrol mit dem in erheblichen Mengen gebildeten Hydrochinon entsteht¹⁾.

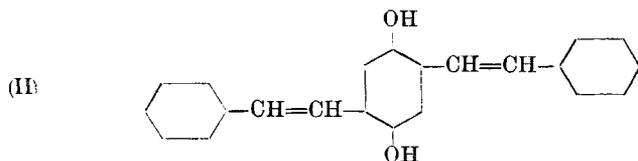
Beim Chinon sind eine große Zahl von Reaktionen bekannt, z. B. mit HCl, mit Anilinen, mit Thiophenolen²⁾, die eine entsprechende Umsetzung aktivierter Styrolmoleküle mit Chinon erwarten lassen:



Wenn eine solche Additionsverbindung entsteht, dann ist dadurch auch das Auftreten von Hydrochinon erklärt, da das Dioxystilben (I) mit Chinon unter Bildung von Hydrochinon und dem Chinon



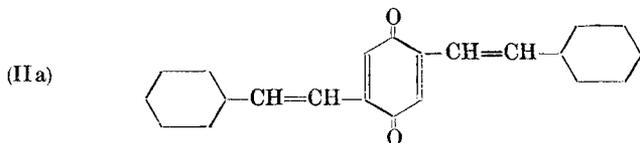
reagiert. Durch nochmalige Anlagerung eines aktivierten Styrolmoleküls konnte man ein Reaktionsprodukt aus einem Molekül Chinon und 2 Molekülen Styrol der folgenden Formel erwarten:



¹⁾ Vgl. hierzu DRP. 674984 und DRP. 695488. Auch Hydrochinon inhibiert die Polymerisation des Styrols.

²⁾ O. Dimroth, K. Kraft u. K. Aichinger, Liebigs Ann. Chem. 545, 124 (1940).

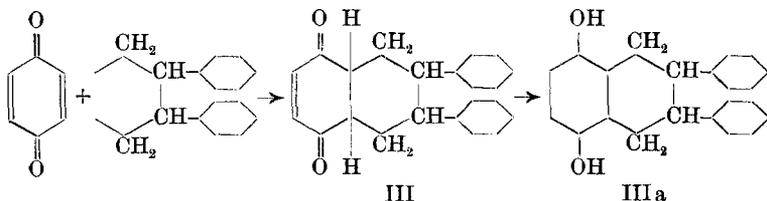
das wiederum an Chinon seinen phenolischen Wasserstoff abgeben und dabei in das folgende Chinonderivat übergehen kann:



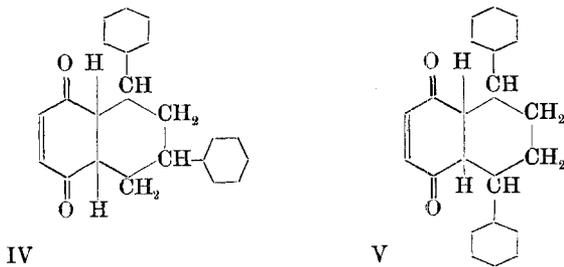
Wenn man von diesen Reaktionsmöglichkeiten ausgeht, war es also nicht nur von Interesse, nach phenolischen Umsetzungsprodukten, sondern auch nach chinoiden Neutralstoffen zu suchen. Die Umsetzung des Styrols mit Chinon verläuft recht langsam. Wir versuchten deshalb, den Reaktionsablauf zu beschleunigen, dies auch in der Hoffnung, dadurch einheitlichere Reaktionsprodukte zu erhalten und z. B. Umsetzungsprodukte von Hydrochinon mit Styrol zu vermeiden. Als äußeres Zeichen der Reaktionsbeschleunigung betrachteten wir die Bildung von Hydrochinon, das beim Abkühlen des Reaktionsgemisches als Chinhydron leicht nachgewiesen werden kann. Bei der Prüfung einer größeren Zahl von Substanzen, die nach dem Gesichtspunkt einer Beschleunigung der Polymerisation ausgesucht wurden, und von denen eine Auswahl im Versuchsbericht angeführt ist, ergab sich, daß insbesondere die Trichloressigsäure eine ganz wesentliche Herabsetzung der Reaktionszeit bewirkte. Dabei zeigt Trichloressigsäure weder auf Chinon allein noch auf Styrol eine Einwirkung, die ihre Verwendung als Katalysator ausschloß, während die meisten anderen Substanzen entweder zu wenig wirksam waren (z. B. Ameisensäure, Phosphorsäure) oder unerwünschte Nebenprodukte ergaben (z. B. Zinntetrachlorid, Schwefelsäure).

Bei der Untersuchung der Neutralstoffe der Umsetzung von Chinon mit Styrol (Gewichtsverhältnis 4:1) bei Gegenwart von geringen Mengen von Trichloressigsäure (1%, berechnet auf Styrol) erhielten wir in einer Ausbeute von etwa 7% (bezogen auf Chinon) eine Substanz, die aus Amylacetat in orangefarbigem Nadeln auskrystallisierte, sublimierbar war und einen Schmelzpunkt von 249—250° zeigte. Die Elementaranalyse ergab, daß ein Molekül Chinon mit 2 Molekülen Styrol in Reaktion getreten war. Das Produkt enthält aber keine reaktionsfähigen Doppelbindungen; es ist weder mit alkalischem

Permanganat oxydierbar, noch zeigt Brom eine Einwirkung. Eine Formulierung nach IIa war demnach ausgeschlossen; auch ist der hohe Schmelzpunkt mit einer solchen Formulierung nicht zu vereinbaren. Die mehrfach wiederholte Zinkstaubdestillation ergab einen hellgelb gefärbten Kohlenwasserstoff vom Schmp. 207—210°, der ebenfalls sublimiert werden konnte; auch dieser Kohlenwasserstoff zeigt keinerlei Reaktionen ungesättigter Verbindungen. Beide Stoffe besitzen eine große Beständigkeit, ferner Eigenschaften, wie man sie von einem aromatischen Ringsystem, nicht aber von Verbindungen der Formeln Ia oder IIa bzw. den hieraus entstehenden Kohlenwasserstoffen erwarten muß. Die Bildung eines aromatischen Ringsystems könnte nun dadurch leicht möglich sein, daß man als Polymerisationskeim nicht ein aktiviertes Styrolmolekül, sondern ein dimerisiertes, diradikalartiges Produkt annimmt, das mit Chinon etwa in derselben Weise¹⁾ reagiert wie ein Dien. Dadurch entsteht ein teilweise hydriertes Naphthochinonderivat (III) oder durch Umlagerung ein Dioxytetralinderivat (IIIa) z. B. nach der folgenden Formulierung:

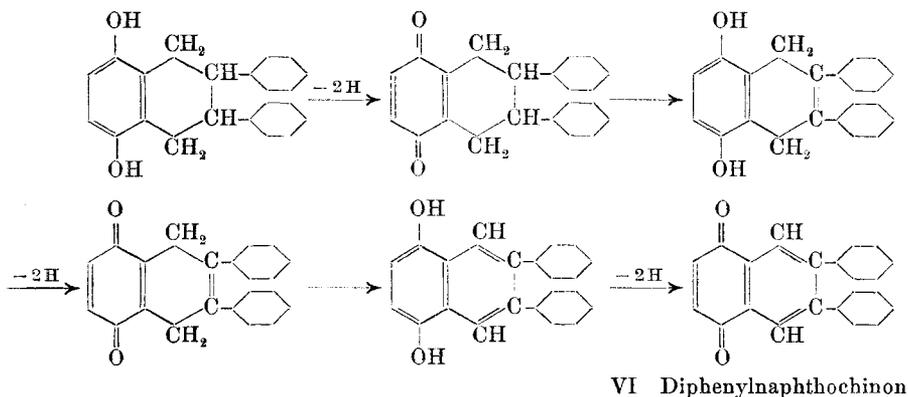


Über die Stellung der Phenylgruppen soll durch diese Formulierung nichts ausgesagt werden; es sind ebenso die beiden folgenden Formeln IV und V möglich.



¹⁾ O. Diels, Ber. dtsch. chem. Ges (A) 69, 195 (1936).

Solche Dioxytetralinderivate können durch Umsetzung mit Chinon den Wasserstoff des hydrierten Ringes, wahrscheinlich unter dem Einfluß geringer Mengen von Trichloressigsäure besonders leicht, abgeben, wobei bis zur vollständigen Aromatisierung 3 Moleküle Chinon verbraucht werden. Man kann dies etwa in der folgenden Weise formulieren:



Aus dem Diphenylnaphthochinon würde durch Zinkstaubdestillation ein Diphenylnaphthalin entstehen. Nun sind vor kurzem die uns hier interessierenden Diphenylnaphthaline synthetisch hergestellt worden; die angegebenen Schmelzpunkte sind:

1,3-Diphenylnaphthalin ¹⁾	Schmp.	70—71°
1,4- " ²⁾	"	135—136°
2,3- " ¹⁾	"	86—87°

Es kann sich also bei dem gebildeten Neutralstoff vom Schmp. 249—250° und dem daraus erhaltenen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 207—210° wahrscheinlich nicht um ein Diphenylnaphthochinon bzw. ein Diphenylnaphthalin handeln.

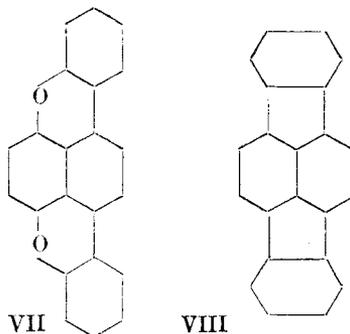
Eine Formulierung des Reaktionsproduktes von Chinon mit Styrol im Sinne der Formel VII, die durch nochmalige Dehydrierung des 1,4-Diphenylnaphthochinons erklärt werden könnte, und des daraus vielleicht entstehenden Kohlenwasser-

¹⁾ H. M. Crawford, J. Amer. chem. Soc. **61**, 608 (1939).

²⁾ R. Weiss u. A. Abeles, Mh. Chem. **61**, 162 (1932); Ch. Dufraisse u. R. Priou, Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] **5**, 611 (1938).

stoffes VIII ist wohl denkbar. Beide Verbindungen sind nicht bekannt, so daß ein Vergleich nicht möglich ist.

Unabhängig davon, welche Formulierung den erhaltenen Reaktionsprodukten zuerteilt werden muß, ist aber die Tatsache, daß Chinon Styrol zu addieren vermag. Die Reaktion ist recht komplizierter Natur, weil die phenolischen Reaktionsprodukte selbst wieder mit Styrol reagieren können, ebenso das gebildete Hydrochinon. Aus diesem Grunde



ist auch die Isolierung einheitlicher Substanzen nicht einfach. Wenn deshalb ein Reaktionsprodukt, wie der Neutralstoff vom Schmp. 249 bis 250° in einer Menge von etwa 7% isoliert werden konnte, so kann es sich daher nicht um ein unbedeutendes Nebenprodukt handeln, besonders wenn man berücksichtigt, daß auf 1 Molekül eines solchen Reaktionsproduktes mehrere Moleküle Chinon in Hydrochinon übergeführt werden. Für eine Anlagerung von mehr als 2 Molekülen Styrol an 1 Molekül Chinon, z. B. unter Bildung eines Tetraphenylanthrachinonderivates, haben wir keine Anhaltspunkte gefunden. Ebenso haben wir keinen Anhaltspunkt für die Bildung kurzer Polystyrolketten erhalten, die dadurch entstanden sein könnten, daß Chinon wachsende Ketten abgebrochen und sich dabei an das Kettenende angelagert hat¹⁾.

Man kann daher mit Recht annehmen, daß die Inhibierung der Polymerisation des Styrols durch Chinon in einer chemischen Umsetzung des Chinons mit den aktivierten Polymerisationskeimen besteht. Man kann weiterhin sogar aus der Isolierung eines Anlagerungsproduktes von 2 Molekülen Styrol an 1 Molekül Chinon den Schluß ziehen, daß die aktiven Polymerisationskeime dimolekular sind, wie das für Styrol von Midgley, Henne und Leicester²⁾ schon aus anderen Gründen gefordert worden

¹⁾ J. W. Breitenbach, A. Springer u. K. Horeischy, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1438 (1938).

²⁾ Th. Midgley, A. L. Henne u. H. M. Leicester, J. Amer. chem. Soc. 58, 1961 (1936).

ist. Wenn die Umsetzung von Styrol mit Chinon völlig aufgeklärt sein wird, werden also auch Aussagen über die aktiven Polymerisationskeime und damit über die Primärreaktion der Polymerisation möglich sein.

III. Umsetzung von Chinon mit anderen ungesättigten Verbindungen und von Styrol mit anderen Chinonen

Einige orientierende Versuche haben gezeigt, daß Chinon auch mit asymmetrischem Diphenyläthylen reagiert, nicht aber mit Stilben; ob dies mit der leicht eintretenden Dimerisierung des Diphenyläthylens in Zusammenhang steht, während Stilben nur sehr schwierig polymerisiert, konnten wir nicht feststellen. Vinylacetat, Methacrylester¹⁾, Acrylester¹⁾ und Acrylnitril zeigen bei den Siedepunkten dieser Monomeren keine Umsetzung mit Chinon, auch nicht bei Gegenwart von Trichloressigsäure; um eine Umsetzung ähnlich derjenigen des Styrols zu erreichen, sind wahrscheinlich höhere Temperaturen notwendig.

Styrol reagiert nicht nur mit Chinon, sondern auch mit 1,4-Naphthochinon, nicht dagegen mit Anthrachinon, welches die Polymerisation des Styrols nicht verhindert. Die Reaktionsprodukte von Naphthochinon mit Styrol sind vor allem phenolischer Natur und sind sehr schwer zu trennen.

Beschreibung der Versuche

1. Einwirkung von Chinon auf Styrol

a) bei 105°: 52 g reines Styrol und 5,4 g frisch sublimiertes Chinon werden auf 105° erhitzt. Nach 5 Stunden haben sich wenig schwarzgrün schillernde Krystalle abgeschieden, von denen abgesaugt wird (Chinhydron). Hierauf wird weiter erhitzt; nach 9 Stunden ist der Kolbeninhalt dickflüssig und kein Chinon mehr nachweisbar. Durch Vakuumdestillation lassen sich 43 g Styrol zurückgewinnen. Die Prüfung dieses Styrols auf Anwesenheit von Phenylacetylen verläuft negativ. Der Destillationsrückstand wird in Äther gelöst und die Lösung mehrfach mit 2 n-Natronlauge ausgezogen. Die sehr dunkle Lauge wird nach Ansäuern ausgeäthert, der Äther verdampft

¹⁾ Für die Überlassung dieser Präparate danken wir der Firma Röhm u. Haas, Darmstadt.

und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat werden etwa 0,05 g Hydrochinon gewonnen.

b) bei Siedetemperatur: 52 g ($= \frac{10}{20}$ Mol) frischdestilliertes Styrol werden mit 5,4 g ($= \frac{1}{20}$ Mol) sublimiertem Chinon zum Sieden erhitzt. Nach einiger Zeit läßt das lebhaftes Sieden nach, um nach 9 Stunden ganz aufzuhören. Der Kolbeninhalt ist dickflüssig und trübe geworden; Chinon ist nicht mehr vorhanden. Durch Vakuumdestillation (12 mm) lassen sich 23 g unverändertes Styrol zurückgewinnen, in dem kein Phenylacetylen nachgewiesen werden kann. Der Rückstand (33,8 g) ist ein in der Kälte sprödes, rotbraunes Harz, das spielend löslich in Äther ist, ferner löslich in Benzol, unlöslich in Alkohol und Petroläther.

Der ätherischen Lösung von 10 g dieses Harzes werden durch Ausschütteln mit 2 n-Natronlauge 2,7 g entzogen, die durch Ausäthern des angesäuerten Auszuges und Eindampfen in Form hellbrauner Flocken gewonnen werden. Als alkalilöslich bleiben nach Entfernen des Äthers 6,8 g Harz zurück.

Alkalilösliche Subst.: 2,808 mg: 8,40 mg CO₂, 1,64 mg H₂O.

$2 C_8H_8 + 1 C_6H_4O_2 = C_{22}H_{20}O_2$ Ber. C 83,5 H 6,4
Gef. „ 81,59 „ 6,33

Alkaliumlösliche Subst.: 2,933 mg: 9,44 mg CO₂, 1,98 mg H₂O.

$(C_8H_8)_n$ Ber. C 92,3 H 7,7 Gef. C 90,88 H 7,82

Methylierung des alkalilöslichen Anteils. 7,5 g der phenolischen Substanz werden in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat methyliert. Das erhaltene Produkt, 8,5 g, wird durch Ätherextraktion im Soxhlet in einen löslichen (4,2 g) und einen unlöslichen Anteil (3,2 g) getrennt. Der lösliche Teil wird mehrfach aus Amylalkohol umkrystallisiert und hat dann einen Schmelzpunkt von 158—160°.

2,807 mg Subst.: 8,59 mg CO₂, 1,82 mg H₂O. — 3,798 mg Subst.: 1,880 mg AgJ.

$C_{23}H_{22}O_2$ Ber. C 83,6 H 6,8 CH₃O 9,4
Gef. „ 83,46 „ 7,25 „ 6,54

Der ätherunlösliche Teil kann nur durch Ausfällen aus seiner benzolischen Lösung mittels Petroläther gereinigt werden und schmilzt dann unscharf bei 136—139°.

2,830 mg Subst.: 8,57 mg CO₂, 1,75 mg H₂O. — 3,887 mg Subst.: 1,730 mg AgJ.

Gef. C 82,59 H 6,88 CH₃O 5,88

Es liegen Gemische von methylierten Phenolen vor, deren Trennung sehr schwierig ist.

2. Styrol und Chinon mit verschiedenen Zusätzen

Von einer Lösung von 10 g Chinon in 90 g Styrol werden jeweils 5 cm mit geringen Mengen folgender Zusätze versetzt:

Tabelle 1

Zusatz	Verhalten	
	in der Kälte	beim Erhitzen
1. Zinntetrachlorid. . .	starke Erwärmung, Polymerisation, fest	—
2. Schwefelsäure . . .	starke Erwärmung, Braunfärbung, beginnende Polymerisation	Polymerisation, wird rasch zähflüssig
3. p - Toluolsulfosäure	beginnende Polym.	desgl.
4. Eisenchlorid	schmierig. Abscheidung	Polym., wird rasch zähflüssig, dann fest
5. Aluminiumchlorid .	keine Einwirkung	beginnende Polym., wird dickfl., Grünfärbung
6. Phosphorsäure . . .	keine sichtbare Einwirk.	keine Polym., blaue Abscheidung
7. Oxalsäure	desgl.	keine Polymerisation, kryst., dann schmierige Abscheidung
8. Zinkchlorid.	„	keine Polym., geringe harzige Abscheidung
9. Ameisensäure	keine sichtbare Einwirk.	keine sichtbare Einwirk.
10. Monochloressigsäure	desgl.	desgl.
11. Quecksilberchlorid.	„	„
12. Benzoylsuperoxyd .	„	erst nach langem Kochen schwache Polym.
13. Trichloressigsäure .	„	keine Polym. Beim Abkühlen Abscheidung von Chinhydron

Styrol allein, bzw. Chinon allein (in Äthylbenzol gelöst) verhalten sich gegen einige der obigen Reagentien folgendermaßen:

Die katalytische Wirkung der Trichloressigsäure auf die Umsetzung des Chinons mit Styrol ergibt sich aus folgender Gegenüberstellung:

2 Lösungen von je 4 g Styrol und 1 g Chinon in 10 cm Äthylbenzol werden zum Sieden erhitzt; die eine der Lösungen enthält 0,1 g Trichloressigsäure. In Abständen von 10 Minuten

Tabelle 2

Zusatz	Styrol	Chinon
1. Zinntetrachlorid . . .	stark. Selbsterwärmung, rasche Polymerisation	rote kristalline Ab- scheidung ¹⁾
2. Schwefelsäure . . .	desgl.	schwarze harzige Ab- scheidung
3. Aluminiumchlorid .	„	erst beim Erhitzen dunkelgrüne harzige Abscheidung
4. Phosphorsäure . . .	beim Erhitzen langsame Polymerisation	beim Kochen harzige Abscheidung
5. Oxalsäure	desgl.	beim Kochen Abschei- dung einer dunklen Flüssigkeit
6. Trichloressigsäure .	„	keine sichtbare Ein- wirkung

wird auf nicht umgesetztes Chinon geprüft durch Aufbringen eines Tropfens der Lösung auf einige Hydrochinon-Krystalle. Beim Betrachten unter der Lupe zeigen sich die Krystalle schwarz gefärbt, falls die Lösung Chinon enthält. Bei dem Versuch unter Zusatz von Trichloressigsäure ist die Chinonreaktion nach 70 Minuten noch positiv, nach 80 Minuten negativ; bei dem Versuch ohne diesen Zusatz ist nach 14 Stunden noch Chinon nachweisbar, nach 16 Stunden nicht mehr.

3. Einwirkung von Chinon auf Styrol bei Gegenwart von Trichloressigsäure

50 g Styrol werden mit 12,5 g Chinon und 0,5 g Trichloressigsäure zum Sieden erhitzt. Nach $\frac{3}{4}$ Stunden ist kein freies Chinon mehr nachweisbar. Beim Erkalten scheidet sich ein hell-rostfarbiges Pulver ab, das abgesaugt und getrocknet 4,6 g wiegt. Das Styrol wird im Vakuum abdestilliert, wobei noch eine kleine Menge dieser Substanz ausfällt, die ebenfalls entfernt wird. Dieser Stoff, von dem ein geringer Teil in Wasser löslich ist²⁾, kann aus Äthylbenzol umkrystallisiert werden,

¹⁾ K. H. Meyer, Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 2572 (1908).

²⁾ Durch wiederholtes Auskochen mit Wasser gelingt es, ein gelbliches Pulver mit dem Schmp. 78—82° zu erhalten, dessen Menge jedoch zur weiteren Untersuchung nicht ausreichte. Ebenso kann durch Ausziehen mit Natronlauge ein Teil herausgelöst werden, der beim Ansäuern

schmilzt dann bei 164—166°, ist jedoch nicht einheitlich; denn sowohl bei seiner Methylierung wie auch bei der Benzoylierung erweist sich ein geringer Anteil der erhaltenen Derivate als Hydrochinon—dimethyläther bzw. Hydrochinon—dibenzoat.

Das abdestillierte Styrol enthält kein Phenylacetylen. Der vom Styrol befreite Rückstand wird in Äther gelöst und so lange mit 2 n-Natronlauge ausgezogen, bis diese nicht mehr gefärbt wird¹⁾. Beim Entfernen des Äthers scheiden sich 2,3 g eines gelb-orangefarbenen Pulvers ab, welches unlöslich in Wasser, löslich in heißem Benzol, Butyl-, Amylalkohol und in Amylacetat ist. Aus letzterem erhält man beim Abkühlen schöne orangefarbige Nadeln, die bei 248—249° schmelzen. Sie lassen sich im Vakuum sublimieren; der Schmelzpunkt des Sublimats liegt bei 249—250°. Wiederholte Sublimation und Krystallisation ändern den Schmelzpunkt nicht mehr.

3,050 mg Subst.: 9,55 mg CO₂, 1,095 mg H₂O.

Gef. C 85,6 H 4,0

Ber. für Diphenylnaphthochinon (VI) C₂₂H₁₄O₂: C 85,2 H 4,5

„ „ Formel VII C₂₂H₁₂O₂: C 85,6 H 3,9

Zinkstaubdestillation: Es wird ein hell-citronengelber Kohlenwasserstoff erhalten (Dampf orange), der bei 207—210° schmilzt, auch nach wiederholter Zinkstaubdestillation und Sublimation.

2,728 mg Subst.: 9,37 mg CO₂, 1,29 mg H₂O.

Gef. C 93,7 H 5,3

Ber. für Diphenylnaphthalin C₂₂H₁₆: C 94,4 H 5,6

„ „ Formel VIII C₂₂H₁₂: C 95,6 H 4,4

Selendioxyd in amyalkoholischer Lösung wirkt auf die sauerstoffhaltige Verbindung nicht ein; es wird die unveränderte Substanz zurückerhalten; eine Dehydrierung fand nicht statt.

4. Einwirkung von Chinon auf andere ungesättigte Verbindungen

a) As. Diphenyläthylen und Chinon reagieren lebhaft unter reichlicher Bildung von Chinhydron. Beim Erkaltscheidet

als braunes Pulver erhalten wird. Dieses läßt sich mittels Äther in zwei Fraktionen trennen, von welchen die schwer lösliche bei 138—146° schmilzt, während der leichter lösliche Teil bei 84—90° schmilzt. Sowohl das wasserlösliche Pulver, als auch die beiden alkalilöslichen können methyliert bzw. benzoyliert werden.

¹⁾ Der alkalilösliche Anteil wurde nicht näher untersucht.

sich ein Niederschlag in dicken Klumpen ab. Der gleiche Versuch unter Zusatz von Trichloressigsäure zeigt Beschleunigung der Chinhydronbildung.

b) Stilben und Chinon lassen auch bei längerem Erhitzen keine Umsetzung erkennen. Zusatz von Trichloressigsäure ist ohne Einfluß.

c) Zimtsäure und Chinon reagieren nicht bei mäßigem Erhitzen. Erst bei lebhaftem Sieden der Zimtsäure bildet sich reichlich Chinhydron. (Dabei tritt wahrscheinlich eine Aufspaltung der Zimtsäure in CO_2 und Styrol ein, das dann mit Chinon reagiert.)

5. Einwirkung verschiedener Chinone bzw. Phenole auf Styrol

Es wird ein Gemisch von je 8 g Styrol und 2 g der in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen im Ölbad zum Sieden erhitzt.

Tabelle 3

Zusatz	Nach 1 Std.	Nach 8 Stdn.	Nach 50 Stdn.	Nach 120 Stdn.
a) Hydrochinon . . .	keine Änderung	dickflüssig	fest	—
b) Brenzcatechin . .	noch dünnflüssig	noch dünnflüssig	noch flüssig	noch flüssig
c) Resorcin	dickflüssig	dickflüssig	zähflüssig	fest
d) Phenol.	„	„	„	zähflüssig
e) m-Xylenol 1 : 3 : 4	noch dünnflüssig	„	„	„
f) Benzochinon . . .	keine Änderung	„	„	fast fest
g) 1,4-Naphthochinon	desgl.	noch dünnflüssig	noch dünnflüssig	noch flüssig
h) Anthrachinon . .	„	zähflüssig	fest	—

Frankfurt (Main), im Februar 1941.

Anschr. d. Verf.: Dozent Dr. W. Kern, Hofheim a. Taunus, Schillerstr. 9.