

- Dr. Franz Ullik, Prof. d. Chemie an d. höh. landwirthschaftl. Lehranstalt zu Tetschen Liebwerd in Böhmen (durch C. Scheibler und F. Tiemann);
- Dr. S. Griessmayer, Privatdocent, München, Theresien-Str. 13 (durch Eug. Sell und F. Tiemann);
- Dr. Ludwig B. Behrend, Berlin, v. d. Heydt-Str. 12 (durch C. Scheibler und C. Liebermann);
- Dr. Otto Lindemann, Chemiker d. Okerhüttenwerke zu Oker (durch C. Willgerodt und H. Wichelhaus);
- Dr. W. J. Stenhuis, Lehrer a. d. höheren Bürgerschule in Almelo [Holland] (durch R. S. Tjaden - Moddermann und J. M. van Bemmelen);
- William Juglis Clark, Edinburg, 26 S. B. Canongate (durch A. Crum Brown und R. M. Morrison);
- R. Sydney Marsdon, Japton Grove, Sheffield, England (durch A. Crum Brown und R. M. Morrison);
- G. Carr Robinson, Edinburg, University (durch A. Crum Brown und John S. Thomson);
- John H. Crossley, British Alkali Works in Widnes, Lancashire, England (durch Leonard P. Kinnicutt u. John Shadwell.

Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

- J. Romany. Over Methylenmethylamine. Amsterdam 1878. (Vom Verf.)
- W. Engling. Bericht über die Thätigkeit der landwirthschaftlich-chemischen Versuchsstation des Landes Vorarlberg für 1876/77. Bregenz 1878. (Vom Verf.)
- L. Roesler. Mittheilungen der k. k. chemischen physiologischen Versuchsstation für Wein- und Obstbau in Klosterneuburg. Heft III. Studien über das Reifen der Trauben von B. Haas. Wien 1878.
- Icilio Guareschi. Sulla Carbotaldina ed altri composti solforati. Sep.-Abdr. (Vom Verf.)

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Mittheilungen.

329. R. Nietzki: Ueber einige Derivate des Hydrotoluchinons.
(Eingegangen am 13. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Seit längerer Zeit hatte ich mich vergeblich bemüht, die im Hydrotoluchinon vorhandene Methylgruppe zu oxydiren und so zur Hydrochinoncarbonsäure zu gelangen.

Da das Hydrotoluchinon durch Oxydation direct in das Chinon übergeht, welches Letztere schliesslich complicirtere Produkte liefert,

ohne das die Methylgruppe angetastet wird, stellte ich den Versuch zunächst mit dem Acetylderivat desselben an.

Durch Erwärmen des Hydrotoluchinons mit Acetylchlorid erhält man das Diacetylderivat in Form eines nach längerer Zeit krystallinisch erstarrenden Oels. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol lässt sich dasselbe schliesslich in grossen, farblosen Tafeln vom Schmpkt. 52° C. erhalten.

Oxydationsmitteln gegenüber zeigte sich dieser Körper jedoch zu unbeständig. In allen Fällen wurde Essigsäure abgespalten und Toluchinon gebildet. Ich stellte mir deshalb den voraussichtlich beständigen Dimethyläther dar. Zu diesem Zwecke wurden 12 Thl. Hydrotoluchinon, 30 Thl. Jodmethyl, 8 Thl. Aetznatron und 100 Thl. Methylalkohol 12 Stunden lang unter Verschluss auf 100° C. erhitzt. Ich fand es schliesslich vortheilhafter, statt des Natronhydrats die entsprechende Menge Natrium im wasserfreien Methylalkohol aufzulösen. Die Ausbeute an reinem Dimethyläther betrug so 60 pCt. der theoretischen.

Das Dimethylhydrotoluchinon wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben, und durch Schütteln mit Kalilauge von etwas gleichzeitig übergegangenem Monomethyläther befreit.

Es bildet eine farblose, bei $214-218^{\circ}$ siedende Flüssigkeit von angenehm fenchelartigem Geruch.

	Theorie $C_9H_{12}C_2$	Versuch
C	71.05	70.79
H	7.89	7.86.

Da der Körper in Wasser wenig löslich ist, versuchte ich die Oxydation in essigsaurer Lösung mit Chromsäure. Die Resultate, welche ich erhielt waren jedoch durchaus nicht die erwarteten, vielmehr stehen dieselben im engen Anschluss an die kürzlich von Hrn. A. W. Hofmann ¹⁾ beobachtete Bildung des Cedirets bei der Oxydation des Pyrogallussäureäthers. Löst man das Dimethylhydrotoluchinon in mit dem gleichen Volum Wasser verdünnten Eisessig, so färbt sich das Gemisch auf Zusatz von Chromsäurelösung tief rothbraun und nach einiger Zeit scheiden sich feine, fast schwarze Kry stallnadeln aus.

Zur Darstellung des neuen Körpers erwies es sich vortheilhaft, 1 Thl. des Aethers in 12 Thl. Essigsäure und 8 Thl. Wasser zu lösen; diesem Gemisch werden 3 Thl. Schwefelsäure, und nach dem Erkalten 3 Thl. Kaliumbichromat in Stücken zugegeben.

Nach einigem Schütteln erstarrt schliesslich die ganze Flüssigkeit zu einer Gallerte von den hellbraunen, sehr dünnen Nadeln.

¹⁾ Diese Berichte XI, 329 und 797.

Der entstandene Körper ändert sein Aussehen je nach den Bedingungen, unter denen er krystallisirt, ausserordentlich.

Wird seine Lösung in Eisessig mit Wasser verdünnt, so scheiden sich hellziegelrothe Nadeln ab, welche fast das Aussehen eines Oxy-antrachinons besitzen.

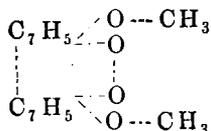
Beim langsamen Erkalten der alkoholischen Lösung scheiden sich dagegen lange, haarförmige Nadeln ab, welche in der Durchsicht wenig gefärbt, in grösseren Massen in der Flüssigkeit fast schwarz erscheinen, beim Trocknen jedoch eine silbergraue Färbung annehmen.

Obwohl mir dieser Umstand anfangs viel zu schaffen machte, überzeugte ich mich bald, dass beide Formen denselben Schmelzpunkt (153° C. uncorr.) besaßen und sich ineinander überführen liessen. Der Körper ist fast unlöslich in Wasser, löst sich jedoch leicht mit intensiv gelbrother Farbe in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt er etwas über seinem Schmelzpunkt.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{16}H_{16}O_4$.

	Theorie	Versuch	
C	70.58	70.34	70.63
H	5.88	6.12	5.80.

Die Bildung des Körpers ist wohl dadurch zu erklären, dass zwei Moleküle unter Abspaltung je einer Methylgruppe und eines Wasserstoffatoms zusammentreten und analog der Bildung des Cedrirrets ein Dioxymethyl-Ditolychinon von der Constitution:



bilden.

Als die Oxydation des Dimethyläthers in wässriger Lösung vorgenommen wurde, machte sich ein starker Geruch nach Formaldehyd bemerkbar und in der vom Filtrat abdestillirten Flüssigkeit liess sich dieser durch Bildung eines Silberspiegels nachweisen.

Durch reducirende Agentien entsteht aus dem Körper leicht die entsprechende Hydroverbindung, wodurch seine Chinonnatur ausser Zweifel gesetzt wurde.

Am leichtesten gelingt diese Umwandlung durch Erwärmen mit wässrigem Schwefelammonium.

Dieses Hydrochinon krystallisirt aus Alkohol in kleinen, sternförmig gruppirten Prismen. Da sich die alkoholische Lösung an der Luft jedoch schnell roth färbt, wurde Benzol als Lösungsmittel angewandt, aus welchem der Körper schliesslich in feinen, farblosen Nadeln vom Schmpkt. 173° C. (uncorr.) erhalten wurde. In Wasser ist derselbe nahezu unlöslich.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{16}H_{18}O_4$.

	Theorie	Versuch	
C	70.08	70.19	70.07
H	6.57	6.91	6.78.

Durch Oxydationsmittel wird der Körper leicht in das Chinon übergeführt. Ein dem Chinhydron entsprechendes Zwischenprodukt habe ich bisher nicht beobachtet.

Ich versuchte nun zunächst die in dem Körper vorhandenen Methylgruppen zu eliminiren, und erhitzte denselben mit der 8 bis 10 fachen Menge concentrirter Salzsäure mehrere Stunden im geschlossenen Rohr auf ca. 190° .

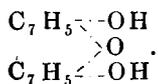
Nach dem Erkalten zeigten sich die Röhren mit einer grossblättrigen Krystallmasse ausgefüllt, während beim Oeffnen viel Chlor-methyl entwich. Gleichzeitig waren geringe Menge eines harzartigen, mit violetter Farbe in Alkohol löslichen Körpers entstanden. Letzterer bildete sich besonders reichlich, wenn die oben angegebene Temperatur überschritten oder die Erhitzung zu lange stattgefunden hatte. Der krystallisirte Körper war in Wasser unlöslich, er wurde zur weiteren Reinigung in heissem Benzol gelöst, welches die harzartigen Beimengungen zurückliess. Beim Erkalten schieden sich aus dieser Lösung lange, flache Nadeln ab, welche benzolhaltig waren und an der Luft rasch verwitterten. Etwas noch vorhandenes unverändertes Hydrochinon blieb dabei, als viel leichter löslich, in den Mutterlaugen. Da zur Lösung der Substanz ziemlich grosse Mengen Benzol erforderlich waren, krystallisirte ich zur weiteren Reinigung aus verdünntem Alkohol um.

Es wurden so farblose, glänzende Blätter erhalten, die bei 100° verwitterten. Da sie dabei nur langsam an Gewicht verloren, wurden sie bei 120° getrocknet. Der Körper schmilzt bei 232° C. (uncorr.) und sublimirt schon unterhalb des Schmelzpunktes in glänzenden Blättchen. Die Analyse ergab jedoch nicht die erwartete Zusammensetzung $C_{14}H_{14}O_4$, sondern führte zu der Formel $C_{14}H_{12}O_3$.

	Theorie	Versuch	
C	73.69	73.45	73.62
H	5.26	5.38	7.32.

Es war hier ausser den Methylgruppen noch ein Wassermolekül ausgetreten, und es hatte demnach wahrscheinlich eine innere Anhydridisation stattgefunden, wie diese namentlich bei Baeyer's Phtaleinen häufig vorkommt.

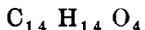
Höchst wahrscheinlich kommt dem Körper daher nachstehende Constitutionsformel zu:



Ich bestimmte nun den Gewichtsverlust, den die krystallisirte Substanz beim Trocknen erlitt und fand, dass derselbe ziemlich genau 1 Mol. H_2O entspricht.

	Theorie	Versuch
H_2O	7.36	7.26.

Der krystallisirten Substanz kommt demnach die Formel



zu.

Ich bin jedoch keineswegs sicher, dass dieselbe wirklich das gesuchte Tetraoxyditolyl ist und dieses Wassermolekül nicht vielmehr die Rolle des Krystallwassers spielt. Der Umstand, dass der Körper ebenso mit Benzol zusammenkrystallisirt, ferner die lose Bindung des Wassermoleküls spricht für letztere Auffassung. Die Wasserentziehung hätte ebensogut unter dem Einfluss der concetrirten Salzsäure stattfinden können.

Wurde die Substanz über erhitzten Zinkstaub destillirt, so entstand ein halbflüssiger, angenehm citronenartig riechender Kohlenwasserstoff, dessen nähere Characterisirung ich jedoch aus Mangel an Material unterlassen musste.

Die Aether des gewöhnlichen Hydrochinons scheinen bei der Oxydation analoge Produkte zu bilden, doch verläuft hier die Reaction viel weniger glatt und die geringe Quantität und Reinheit der entstandenen Körper bekundet das Auftreten von Nebenprodukten, unter denen sich besonders gewöhnliches Chinon bemerklich macht.

Ein interessantes Verhalten zeigte hier der Monomethyläther des Hydrotoluchinons. Derselbe entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Dimethyläthers und bleibt beim Uebertreiben des letztern mit Wasserdampf grösstentheils im Destillirgefäss zurück.

Zu seiner Gewinnung schüttelt man den angesäuerten Rückstand mit Benzol aus. Hierbei bleibt etwa unverändertes Hydrochinon, welches sich in Benzol nur schwer löst, in der wässrigen Auflösung. Der abgehobenen Benzolschicht wird der Monomethyläther durch Schütteln mit Kalilauge entzogen, und schliesslich aus letzterer mit Salzsäure abgeschieden.

Die so erhaltene öltartige Flüssigkeit destillirt zwischen 240 und 245° C. und besitzt einen schwach kreosotartigen Geruch. Bei starker Abkühlung scheiden sich daraus farblose Krystallblätter aus, welche, durch Abpressen vom Oel getrennt, und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt bei 72° C. schmolzen. Die Analyse ergab die Formel des Monomethylhydrotoluchinons $C_8 H_{10} O_2$.

	Theorie	Versuch
C	69.56	69.22
H	7.21	7.37.

Es wäre nun zu erwarten gewesen, dass dieser Monomethyläther sich noch leichter in das Chinon $C_{16}H_{16}O_4$ überführen liesse als der Dimethyläther.

Dies war nun durchaus nicht der Fall, vielmehr wurde der Körper unter Abspaltung der Methylgruppe völlig glatt in Toluchinon umgewandelt.

Es lassen sich an dieses Faktum einige theoretische Spekulationen knüpfen. Während im Hydrochinon die beiden Hydroxyle durchaus gleichwerthig sind, sind sie es im Hydrotoluchinon nicht mehr, indem die eine davon mehr unter dem Einfluss der im Kern enthaltenen Methylgruppe steht, als die andre. Die Theorie gestattet demnach die Existenz von zwei Monomethyläthern. Da obiger Condensationsprocess nun wohl stets in derselben Stellung stattfindet, erstreckt sich im Dimethyläther die Oxydation voraussichtlich immer auf ein und dieselbe, durch ihre Stellung bestimmte Methoxygruppe.

Steht nun bei dem Monomethyläther die Methylgruppe auf diesem Platz, so wird sie ebenfalls angegriffen werden, da jedoch das zweite Hydroxyl offen steht, wird es in Mitleidenschaft gezogen und Tolu-chinon gebildet.

Bei dem zweiten theoretisch möglichen Monomethyläther würde dagegen voraussichtlich nur die freie Hydroxygruppe angegriffen und obiges Chinon gebildet werden.

Es ist wahrscheinlich, dass dieser zweite Aether in dem von den Krystallen abgepressten Oel vorhanden ist, welches zunähernd dieselbe Zusammensetzung zeigt. (Gefunden: 68.7 C, 7.2 H.)

Dasselbe enthält wohl noch viel von der krystallisirten Modification aufgelöst, beim Oxydiren giebt es jedoch neben Toluchinon reichliche Mengen des sehr charakteristischen rothbraunen Condensationsprodukts.

Die Thatsache, dass der Dimethyläther des Hydrotoluchinons leichter derartige Körper bildet, als der des Hydrochinons findet ebenfalls in dem unsymmetrischen Bau des erstern, welcher die Oxydation auf eine bestimmte Methylgruppe beschränkt, eine genügende Erklärung.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

330. Richard Meyer: Oxydation der Cuminsäure durch übermangansaures Kalium.

(Eingegangen am 12. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Oxydation aromatischer, mit kohlenstoffhaltigen Seitenketten versehener Verbindungen ist bekanntlich in vielen Fällen ein werthvolles Hilfsmittel zur Erforschung ihrer Constitution. Sie erlaubt, aus