

636. K. Auwers: Zur Kenntniss des Pseudocumenols.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXIV.]

(Eingegangen am 23. December.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Hofmann habe ich es unternommen, das Phenol des festen, krystallisirten Pseudocumidins nach einigen Richtungen hin genauer zu untersuchen, da mir durch die Güte desselben und besonders des Hrn. Dr. Martius grössere Mengen des letzteren Körpers zur Verfügung gestellt wurden. Ich benutze gern diese Gelegenheit, den genannten Herren meinen aufrichtigen Dank für ihre grosse Gefälligkeit auszusprechen.

Die Arbeit ist noch nicht abgeschlossen, und möchte ich mir vorbehalten, dieselbe nach mehreren, weiter unten angedeuteten Seiten hin zu vervollständigen. Hier will ich die hauptsächlichsten der bis jetzt erlangten Resultate mittheilen.

Als Ausgangsmaterial für sämtliche Versuche diente das Pseudocumenol, $C_9H_{11}.OH$, welches zuerst von A. Reuter¹⁾ aus pseudocumolsulfonsaurem Kali durch Schmelzen mit Kali erhalten wurde. Die Constitution dieses Körpers wird nach demselben Autor durch die Formel $C_6H_2(CH_3)_3.OH$ [1, 3, 4, 6] ausgedrückt, eine Auffassung, der sich auch E. Fröhlich²⁾ in seiner ausführlichen Discussion der Structur des Pseudocumenols anschliesst. Die Substanz wurde im vorliegenden Falle aus dem schwefelsauren Pseudocumidin in der gewöhnlichen Weise durch die Diazoverbindung hindurch gewonnen. Die Ausbeute an Pseudocumenol war um so besser, je verdünnter die Lösung des Salzes war und je langsamer die Zersetzung der Diazoverbindung bewirkt wurde. Im anderen Falle bildeten sich gegen 50—60 pCt. harziger Producte. Reuter giebt den Schmelzpunkt der Verbindung zu 69° , den Siedepunkt zu 240° an; das zu den Versuchen verwandte, in hellgelben, feinen Nadeln krystallisirte Product schmolz bei 70° , das durch Destillation nochmals gereinigte bei 73° . Der Siedepunkt lag bei 232° .

Trimethyl-*o*-oxybenzaldehyd,
 $C_6H(CH_3)_3.CHO.OH$ [1, 3, 4; 5; 6].

Zunächst wurde nach Reimer-Tiemann³⁾ die Einwirkung von Chloroform in alkalischer Lösung auf das ψ -Cumenol studirt. Der Versuch musste jedoch in bedeutend grösserer Verdünnung angestellt

¹⁾ Diese Berichte XI, 29.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2676 ff.

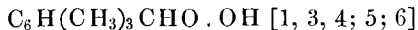
³⁾ Diese Berichte IX, 824.

werden, als die genannten Forscher a. a. O. vorschreiben, da in concentrirten alkalischen Flüssigkeiten das ψ -Cumenol fast vollständig verharzt; doch betrug auch nach dieser Abänderung die Ausbeute an Oxyaldehyd nur wenige — etwa fünf — Procente der angewandten Menge des Phenols. 1 Theil ψ -Cumenol wurde mit 1 Theil Aetznatron in etwa 50 Theilen Wasser gelöst und unter allmählichem Zusatz von 1 Theil Chloroform 3—4 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Nach Ansäuerung der gelbrothen Flüssigkeit mit Salzsäure liess sich aus ihr mit Wasserdampf ein hellgelbes Oel überreiben, während gleichzeitig sich aus dem Destillat weisse Nadeln in geringer Menge abschieden. Das Oel erstarrte zum Theil krystallinisch und war nur theilweise in Natronlauge löslich. Nach viertelstündigem Digeriren mit verdünntem Alkali blieb ein hellbrauner Körper zurück, während aus dem rothgelben Filtrat durch Salzsäure ein gelber Niederschlag gefällt wurde. Derselbe erwies sich als ein Gemenge von unverändertem Phenol und Oxyaldehyd; die Trennung beider Substanzen gelang durch Waschen mit Alkohol und fractionirte Krystallisation aus demselben, da das ψ -Cumenol in ihm sehr leicht, der Oxyaldehyd aber nur mässig löslich ist. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol wurde reiner Oxyaldehyd in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt $105-106^{\circ}$ gewonnen.

Eine Analyse ergab folgende Zahlen, die auf den gewünschten Körper $C_{10}H_{12}O_2$ stimmten:

	Theorie für $C_{10}H_{12}O_2$	Versuch
C	73.17	73.54
H	7.32	7.44

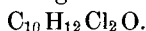
Die Substanz ist in kaltem Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol mässig leicht, in Aether, Chloroform und Eisessig sehr leicht löslich. Sie sublimirt unzersetzt. Als Aldehyd bildet sie in ammoniakalischen Silberlösungen einen Silberspiegel. Da bei der Chloroformreaction erfahrungsgemäss nur Ortho- und Paraverbindungen entstehen, die Parastellung zur Hydroxylgruppe im Pseudocumenol aber durch eine Methylgruppe besetzt ist, so muss der vorliegende Körper ein Trimethyl-*o*-oxybenzaldehyd von der Formel



sein. In der That zeigt er alle für die Orthooxyaldehyde charakteristischen Eigenschaften: er ist mit Wasserdämpfen flüchtig, giebt mit Eisenchlorid eine starke Blaufärbung und färbt sich mit Ammoniak intensiv gelb.

In weit grösserer Menge, etwa 30 pCt., hatte sich bei der Chloroformreaction ein anderer Körper gebildet, der, wie bemerkt, bei der Behandlung des übergetriebenen Oeles mit Alkalien ungelöst zurückblieb. Er zeichnete sich durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit

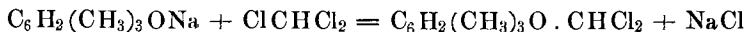
aus und wurde leicht aus Alkohol in centimeterlangen, dicken, glänzenden Prismen und Tafeln erhalten, die in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig ziemlich leicht löslich waren. Der Schmelzpunkt lag bei 98—99°. Die Substanz war chlorhaltig; die Zahlen der Analysen stimmten auf eine Verbindung von der empirischen Zusammensetzung



	Theorie für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}$	I.	II.	III.	IV.
C	54.79	55.01	54.84	54.44	—
H	5.48	5.93	5.78	5.71	—
Cl	32.42	—	—	—	32.76

Die Constitution dieses Körpers hat sich bis jetzt noch nicht sicher feststellen lassen, doch erscheint die Annahme, dass ein substituirtes Oxybenzalchlorid, $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{CHCl}_2 \cdot \text{OH}$, vorliegt, unhaltbar wegen der grossen Beständigkeit, die der Körper Alkalien gegenüber zeigt; man kann ihn stundenlang mit Aetzkalken oder Kalkmilch im Rohre auf 100—110° erhitzen, ohne dass er sich verändert, während ein Körper von der angegebenen Structur hierbei einen Oxyaldehyd, resp. Oxyalkohol und Oxysäure liefern müsste. Steigert man jedoch die Temperatur, so verharzt die Substanz in steigendem Maasse. Das gleiche Verhalten zeigt sie gegen concentrirte Säuren, selbst aus ihrer Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird sie bei 100° durch Wasser unverändert wieder ausgefällt, doch tritt auch hier bei höherer Temperatur Verharzung ein.

Möglicherweise ist der Körper ein Dichlormethyläther des Pseudocumenols von der Formel $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{O} \cdot \text{CHCl}_2$, der sich nach der Gleichung



gebildet haben könnte. Für diese Auffassung spricht der Umstand, dass, wenn die Substanz mit Säuren auf höhere Temperatur erhitzt wird, bei beginnender Verharzung der charakteristische, aromatische Geruch derselben verschwindet und dafür der Phenolgeruch auftritt, so dass wenigstens theilweise eine Rückbildung von ψ -Cumenol eingetreten zu sein scheint; doch liess sich bis jetzt ψ -Cumenol aus der Harzmasse in nachweisbarer Menge nicht isoliren. Auch die Reduction der Verbindung mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung führte zu keinem entscheidenden Resultat, da neben einem Harz nur sehr geringe Mengen eines mit Wasserdämpfen flüchtigen Oeles erhalten wurden.

Bei verschiedenen abgeänderten Versuchen, durch Digestion von Pseudocumenolnatrium mit Chloroform lediglich die Chlorverbindung darzustellen, bildete sich stets ein Gemenge derselben mit Oxyaldehyd.

Gleichzeitig wurden Versuche angestellt, um auch aus gewöhnlichem Phenol mit Hülfe von Chloroform und Alkali eine entsprechende Verbindung zu gewinnen. Dieselben führten in der That schliesslich zu einer chlorhaltigen Materie; da dieselbe jedoch bis jetzt nur in geringen Mengen erhalten worden ist und sich ausserdem sehr schwierig von anhaftenden Verunreinigungen befreien lässt, so müssen erst weitere Versuche lehren, ob ein einheitlicher, dem oben beschriebenen analoger Körper entstanden ist, oder der Chlorgehalt der Substanz nur von zufälligen Beimengungen herrührt.

Auch die Reaction zwischen Pseudocumenol und Tetrachlorkohlenstoff hat bis jetzt noch nicht zu einem bestimmten Ergebniss geführt.

Es erschien weiter von Interesse zu untersuchen, ob man vom Pseudocumenol aus durch die Nitro- und Amidverbindungen hindurch zu mehrwerthigen Phenolen gelangen könnte. Die bis jetzt auf diesem Wege erlangten Resultate sollen hier folgen.

m-Mononitropseudocumenolsalpetersäureester,
 $C_6H(CH_3)_3NO_2 \cdot O \cdot NO_2$ [1, 3, 4; 2; 6].

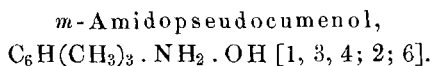
Trägt man ψ -Cumenol in die sechsfache Menge gut gekühlter, rother rauchender Salpetersäure nach und nach ein und giesst die dunkelrothe Reactionsflüssigkeit in Wasser, so scheidet sich eine gelbweisse, klebrige Masse ab, die bald erstarrt. Nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier braucht die Substanz zur vollkommenen Entfärbung und Reinigung nur mit kaltem Alkohol oder Aether gewaschen zu werden. Durch freiwilliges Verdunsten einer in der Kälte hergestellten ätherischen Lösung erhält man den Körper in schönen, stark glänzenden, rhombischen Tafeln und Prismen, die bei 84° unter Zersetzung schmelzen. Die Analysen ergaben, dass zwei Nitrogruppen in das ψ -Cumenol eingetreten waren, also ein Körper $C_9H_{10}N_2O_5$ sich gebildet hatte:

	Theorie für $C_9H_{10}N_2O_5$	I.	Versuch II.	III.
C	47.79	48.10	47.21	—
H	4.42	5.15	4.45	—
N	12.39	—	—	12.54

Auf die angegebene Weise wurden 60—70 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten. Geht die Reaction in essigsaurer Lösung vor sich, so erhält man denselben Körper in ungefähr gleicher Ausbeute.

Der Körper ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig schwer, in Chloroform dagegen sehr leicht löslich. In wässrigen Aetzalkalien löst er sich beim Erwärmen leicht mit rother Farbe auf, doch erleidet er hierbei eine Zersetzung, denn aus der Lösung wird durch Salzsäure nicht mehr der ursprüngliche Körper, son-

dern eine schmierige, gelbe Masse gefällt, und gleichzeitig salpetrige Säure in Freiheit gesetzt. Die Verbindung ist überhaupt durch ihre grosse Zersetzlichkeit ausgezeichnet: durch Alkalien wird sie auch in der Kälte zersetzt, nur langsamer, ferner durch Wasser schon bei 40°, mit Alkohol oder Aether bei noch niedrigeren Temperaturen. In allen diesen Fällen konnte mit Hülfe einer Jodkaliumstärkelösung die Bildung von salpetriger Säure nachgewiesen werden, aber auch das Zersetzungsproduct ist noch stickstoffhaltig. Die beiden Nitrogruppen der Substanz sind also verschieden gebunden; aus der Thatsache, dass nach Abspaltung der einen von ihnen der Körper leicht löslich in Alkalien ist, vorher aber unlöslich, folgt, dass in dem ursprünglichen Körper der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch NO₂ ersetzt ist, d. h. die Verbindung ist der Salpetersäureester eines Mononitropseudocumenols, während man sonst bei Nitrirung von Phenolen ausschliesslich Eintritt von Nitrogruppen in den Kern beobachtet hat. Das schmierige Zersetzungsproduct ist noch nicht näher untersucht worden, voraussichtlich wird in ihm ein Mononitropseudocumenol enthalten sein. Aus einem gleich zu besprechenden Grunde ist es wahrscheinlich, dass die Nitrogruppe am Kerne der Verbindung sich in der Metastellung zur Hydroxylgruppe befindet, so dass die Constitution des Körpers durch die Formel C₆H(CH₃)₃ · NO₂ · O · NO₂ [1, 3, 4; 2; 6] veranschaulicht wird.



Löste man den Salpetersäureester in Eisessig auf und fügte das gleiche Volum concentrirter Salzsäure hinzu, so trat auf Zusatz von Zinn eine starke Wasserstoffentwicklung ein; gleichzeitig entwich salpetrige Säure, welche, schon durch den Eisessig aus der Substanz freigemacht, durch die Reactionswärme völlig ausgetrieben wurde. Nach Ausfällung des Zinnes und Eindampfung des Filtrates krystallisirte ein schwach gelbbraun gefärbtes Salz einer Base aus, die aus der Lösung des Salzes durch Aetzalkalien, Ammoniak und Alkalicarbonate als ein weisser, an der Luft allmählich hellbraun werdender Körper gefällt wurde. Die Base ist leicht löslich in Aetzalkalien sowohl wie in Säuren, schwieriger in Ammoniak und Soda, und ist durch dieses Verhalten als ein Amidophenol charakterisirt. In der That erwies sie sich als identisch mit dem von Liebermann¹⁾ aus Phenylazocumenol erhaltenen Oxycumidin. Die Liebermann'sche Base schmilzt bei 166—167°, die vorliegende bei 164—165°, beide sind sublimirbar, und wie jene giebt diese mit nitrosobaltiger concentrirter

¹⁾ Diese Berichte XVII, 886.

Schwefelsäure eine rothviolette, mit Eisenchlorid aber eine vergängliche Rothfärbung. Auch eine Stickstoffbestimmung im salzsauren Salze wies unzweifelhaft auf ein Monoamidopseudocumenol hin.

In der Verbindung könnte die Amidogruppe zu der Hydroxylgruppe die Ortho- oder die Metastellung einnehmen; da nach Liebermann's Angabe der Körper keine Anhydrobasen liefert, so erscheint der zweite Fall als der wahrscheinlichere, und es darf demgemäss auch für die Nitrogruppe im Kern des Salpetersäureesters, wie es in der oben gewählten Formulirung bereits geschehen, die Metastellung angenommen werden.

Die Umwandlung der Base in das entsprechende zweierthige Phenol soll demnächst versucht werden.

Dinitropseudocumenol, $C_8(CH_3)_3 \cdot (NO_2)_2 \cdot OH$ [1, 3, 4; 2, 5; 6].

Sehr bemerkenswerth erscheint das Verhalten des Salpetersäureesters zu Ammoniak. Durch wässriges Ammoniak wird er wie durch Aetzalkalien zersetzt. Fügt man aber 5—10 ccm concentrirten alkoholischen Ammoniaks zu etwa ein Gramm der Substanz, so wird dieselbe zunächst unter ziemlich lebhafter Wärmeentwicklung klar gelöst, nach kurzer Zeit aber krystallisirt ein neuer Körper in feinen Nadeln aus der dunkelrothen Flüssigkeit. Es ist nöthig, die angegebenen Mengenverhältnisse ungefähr einzuhalten, da bei geringerem Zusatz von Ammoniakflüssigkeit die Wärmeentwicklung so stark wird, dass unter plötzlichem Aufschäumen Zersetzung erfolgt, bei grösserem aber der neu gebildete Körper in Lösung bleibt und beim Ausfällen oder Verdunsten der Lösung sich gleichfalls grösstentheils zersetzt. Doch sind auch unter den angegebenen Bedingungen die Ausbeuten bisher nur gering gewesen, da eine Abspaltung von salpetriger Säure bei einem grossen Theil der angewandten Substanz nicht zu vermeiden war. Nach Neutralisirung des Ammoniaks durch ein paar Tropfen Salzsäure wurde der ursprünglich rothe Körper — wahrscheinlich ein unbeständiges Ammoniumsalz — gelb und lässt sich schliesslich aus Alkohol in rein gelben, gekreuzten oder büschelförmig verwachsenen Krystallen erhalten, die bei 110° ohne Zersetzung schmelzen. Der Analyse zufolge ist der Körper mit dem Salpetersäureester isomer:

	Theorie für $C_9H_{10}N_2O_5$	Versuch
C	47.79	47.56
H	4.42	4.62
N	12.39	—

Der Körper ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig, zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser, Alkohol u. s. w., verpufft aber, wenn er über

seinen Schmelzpunkt erhitzt wird. In wässrigen Alkalien löst er sich sehr leicht mit tiefrother Farbe ohne Veränderung, das Phenolhydroxyl ist in ihm also intact, und enthält er beide Nitrogruppen im Kern. Durch Atomumlagerung entsteht mithin unter dem Einfluss des alkoholischen Ammoniaks aus dem Salpetersäureester des *m*-Mononitropseudocumenols das Dinitropseudocumenol,



Dipseudocumenol oder Hexamethyldiphenol
 $\text{OH} \cdot (\text{CH}_3)_3\text{HC}_6 - \text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}.$

Wie oben erwähnt, bildet sich bei der Pseudocumenoldarstellung ein schwarzbraunes Harz, das mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. Es gelang durch Behandlung mit Alkohol dieser Harzmasse weisse Krystalle zu entziehen, die aus Eisessig leicht in glänzenden, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 172° erhalten wurden. Denselben Körper fand bald darauf Prof. Hofmann ¹⁾ in dem Harze, welches bei der Darstellung der Pseudocumenoläther aus Pseudocumidin mit Alkohol und salpetriger Säure zurückbleibt. Die Analysen ergaben Zahlen, welche auf ein Dipseudocumenol $[\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_3\text{OH}]_2 = \text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$ stimmten:

	Theorie für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$	Versuch		Theorie für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$
		I.	II.	
C	80.00	80.19	80.00	79.41
H	8.15	8.22	8.25	8.82

Entsprechend dieser Auffassung als Dipseudocumenol ist die Substanz in Aetzalkalien vollkommen, wenn auch nur schwer, löslich und wird durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. In kaltem Wasser ist sie unlöslich, in Alkohol und Eisessig ziemlich schwer, in Aether und Chloroform leicht löslich.

Die Ausbeute betrug nur $2\frac{1}{2}$ pCt. der angewandten Menge ψ -Cumidins, sehr erwünscht war es daher, eine vortheilhaftere Darstellungsweise der Substanz aufzufinden, durch welche überdies die Constitution des Körpers weitere Bestätigung fand. Prof. Hofmann ²⁾ hat durch Behandlung des tetramethylirten Phenols mit Kaliumbichromat und Essigsäure einen Körper erhalten, der in seinen Eigenschaften dem oben beschriebenen analog ist. Der gleichen Behandlung wurde das ψ -Cumenol unterworfen. Setzt man zu ψ -Cumenol in Eisessig eine concentrirte Auflösung von halb so viel Kaliumbichromat in Eisessig, so tritt nach kurzem Stehen, schneller noch bei gelindem Er-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1918.

²⁾ Privatmittheilung.

wärmen die Oxydation des ψ -Cumenols ein, und beim langsamen Verdunsten der Lösung krystallisirt ein Körper aus, der ohne weitere Reinigung nahezu denselben Schmelzpunkt wie das Dipseudocumenol zeigt, nämlich 169° , und auch in seinen Löslichkeitsverhältnissen sowie seinem Verhalten gegen Alkalien mit jenem übereinstimmt. Die Reaction verläuft demnach einfach nach der Gleichung:



Dipseudocumenolmethyläther.

Um die auf beiden Wegen erhaltenen Producte weiter zu identificiren und auf ihre Phenolnatur zu prüfen, wurden beide methylyrt. Ein Aequivalent Dipseudocumenol wurde mit 2 Aeq. Aetzkali und 2 Aeq. Jodmethyl in Methylalkohol gelöst und 6 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Die röthliche Reactionsflüssigkeit hinterliess nach dem Eindunsten auf dem Wasserbade eine gelbweisse Masse, die aus Eisessig und dann mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt, schliesslich in weissen Nadeln, die bei 124° schmolzen, erhalten wurde; und zwar entstand dieser Körper aus den beiden, verschieden gewonnenen Materialien in der nämlichen Weise.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	Theorie für	Versuch		Theorie für
	$(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O})_2 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} = \text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_2$	I.	II.	$(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O})_2 \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{C} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} = \text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_2$
C	80.54	79.81	80.06	80.28
H	8.72	8.78	8.60	8.45

Die gefundenen Zahlen stimmen besser für einen Monomethyläther, doch war die Substanz schwer verbrennlich, und spricht auch ihr Verhalten gegen Alkali für die Annahme, dass sie einen Dimethyläther des Dipseudocumenols darstellt. Um aber das Vorhandensein zweier Hydroxylgruppen im Dipseudocumenol mit grösserer Sicherheit nachzuweisen, sollen Aether höherer Alkyle dargestellt werden, weil bei ihnen die Differenzen in der Zusammensetzung zwischen Mono- und Diäther schärfer hervortreten, und die Natur der Substanz durch die Analyse sicher festgestellt werden kann.