

**444. J. Messinger und N. Pickersgill:  
Ueber Reductionsproducte jodirter Phenole.**

Aus dem anorganischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 14. August.)

Der Eine von uns hat mit G. Vortmann in diesen Berichten<sup>1)</sup> eine neue Körperklasse jodirter Phenole beschrieben. Es hat sich gezeigt, dass ein Theil dieser Verbindungen nicht mehr Jodide der angewandten Phenole sind, sondern dass bei der Jodirung in alkalischer Lösung grösstentheils jodirte Diphenole entstehen.

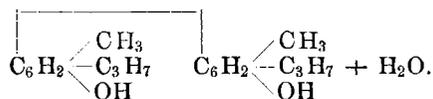
Im Folgenden möge das Reductionsproduct des jodirten Thymols, wie auch einige seiner Derivate beschrieben sein.

Wird gelbes oder rothes Thymoljodid in der genügenden Menge Aether gelöst, zu der ätherischen Lösung alkoholisches Kali und eine zur Reduction ungenügende Menge Zinkstaub gegeben, so tritt schon in der Kälte Wasserstoffentwicklung ein. Es ist deshalb von Vortheil, nur grammweise Zinkstaub zuzufügen, da sonst die heftig eintretende Reaction ein Ueberschäumen der Flüssigkeit verursacht. Nach einigen Stunden ist die Reaction so weit eingeleitet, dass man einen Ueberschuss von Zinkstaub zusetzen und das Gemisch am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmen kann. Es wurden zu einer Reduction 30—50 g Thymoljodid genommen. Diese Menge von Jodid muss wenigstens zwei Tage am Wasserbade kochen, wobei sich noch immer ein Theil der Reduction entzieht. Die alkoholische Lösung wird vom Zinkstaub abfiltrirt, der grösste Theil des Alkohols wird unter allmählicher Zugabe von Wasser verdampft. Es wird mit dem Verdampfen des Alkohols unterbrochen, sobald sich eine harzige Schicht an der Oberfläche bildet. Die Lösung wird vom Harze getrennt und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es scheidet sich alsbald ein flockiger, sehr voluminöser, bräunlich gefärbter Niederschlag aus, der sich in concentrirter Lösung zu einem Klumpen zusammenballt. Das Harz löst sich in Alkohol auf; wird die Lösung mit viel Wasser verdünnt, so fällt ebenfalls ein flockiger Niederschlag aus. Die vereinigten Niederschläge werden mehrmals mit Wasser gewaschen und hierauf mit verdünnter Natronlauge gekocht, wobei ein Theil ungelöst bleibt, welcher aller Wahrscheinlichkeit nach nicht reducirtes Jodid ist. Nach dem Abfiltriren wird die alkalische Lösung angesäuert, wobei man schon einen heller gefärbten Niederschlag erhält. Nun leitet man durch die Flüssigkeit, welche den Niederschlag suspendirt enthält, einen Wasserdampfstrom, um demselben Spuren von Thymol

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 2312.

und Jodthymol zu entziehen. Das so gereinigte Product wird am Thonteller getrocknet, in Alkohol gelöst. Die alkoholische Lösung wird einige Minuten mit Thierkohle gekocht, abfiltrirt und mit viel Wasser gefällt. Das Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser wird zwei- bis dreimal wiederholt, wobei man die Substanz ganz weiss erhalten kann. Aus verdünnter Essigsäure oder, was noch besser ist, aus wässerigem Alkohol, krystallisirt die Verbindung in kleinen Nadelchen aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 160°.

Die Eigenschaften sowie die Resultate der Analyse ergaben, dass dieser Körper Dithymol von der Zusammensetzung ist:



0.2850 g lufttrockene Substanz ergaben 0.7920 g Kohlendioxyd und 0.2280 g Wasser.

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
C	75.94	75.79 pCt.
H	8.86	8.88 »

Das lufttrockene Dithymol wurde bei 100° getrocknet, aus dem Gewichtsverluste wurde das Krystallwasser bestimmt.

I. 0.3139 g lufttrockene Substanz ergaben 0.0185 g Wasser.

II. 0.8715 g lufttrockene Substanz ergaben 0.0537 g Wasser.

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
		I.	II.
$\text{H}_2\text{O}$	5.73	5.92	6.16 pCt.

0.1001 g bei 100° getrocknete Substanz ergaben nach Messinger 0.2950 g Kohlendioxyd.

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_2$	Gefunden
C	80.53	80.37 pCt.

#### Benzoyl ester des Dithymols.

1 Molekül reines Dithymol, aus dem Jodid dargestellt, wurde in 2 Molekülen 10 procentiger Natronlauge gelöst, die Lösung mit zwei Molekülen Benzoylchlorid versetzt und tüchtig geschüttelt. Es scheidet sich alsbald am Boden des Gefässes ein schmutzig weisser Niederschlag aus, der durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus einem Gemische von Benzol mit wenig Alkohol rein erhalten werden kann. Der Ester krystallisirt in Form weisser, dicker Täfelchen, die bei 209—210° schmelzen. Diese Verbindung löst sich mit Leichtigkeit in Benzol und Chloroform, ist aber in Alkohol, Aether und Ligroin sehr schwer löslich.

0.1532 g Substanz ergaben 0.4521 g Kohlendioxyd und 0.0950 g Wasser.

0.1910 g Substanz ergaben nach Messinger 0.5649 g Kohlendioxyd.

Ber. für $C_{34}H_{34}O_4$		Gefunden	
		I.	II.
C	80.63	80.48	80.66 pCt.
H	6.71	6.88	— »

## Acetylcster des Dithymols.

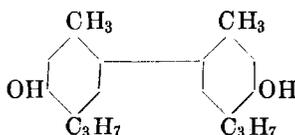
Durch Kochen von Dithymol mit Acetylchlorid konnte kein Acetylderivat erhalten werden. Wird neben Acetylchlorid auch entwässertes Natriumacetat benutzt, so erhält man unbedeutende Mengen des Acetylcsters. Viel glatter verläuft die Reaction, wenn man Dithymol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid einige Stunden kocht. Hierbei wird sämtliches Dithymol in den entsprechenden Ester überführt. Nach Verdampfen des Anhydrids hinterbleibt eine schwarze, ölige Masse, die in warmem, wässrigen Alkohol aufgenommen wird. Aus dieser Lösung krystallisirt das Acetylderivat in Form platter Nadelchen aus. Bei nochmaligem Umkrystallisiren erhält man den Ester analysenrein, der bei  $113-114^{\circ}$  schmilzt.

- I. 0.2500 g Substanz lieferten 0.6892 g Kohlendioxyd und 0.1800 g Wasser.  
 II. 0.3272 g Substanz lieferten nach Messinger 0.9017 g Kohlendioxyd.  
 III. 0.2325 g Substanz lieferten nach Messinger 0.6422 g Kohlendioxyd.

Ber. für $C_{24}H_{30}O_4$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	75.39	75.18	75.16	75.33 pCt.
H	7.85	8.00	—	— »

Der Acetylcster löst sich mit Leichtigkeit in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform.

Wir versuchten aus dem Dithymol das entsprechende Nitroso-derivat darzustellen, indem wir eine mit Wasser stark verdünnte, alkalische Lösung von Dithymol mit der berechneten Menge Kaliumnitrit versetzten und mit Schwefelsäure ansäuerten. Es scheidet sich hierbei ein gelber, flockiger Niederschlag ab, ähnlich wie dieses beim Ausfällen von Nitrosothymol wahrnehmbar ist. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol erwiesen sich die Krystalle als unverändertes Dithymol. Da kein Nitroso-derivat dargestellt werden konnte, ist wahrscheinlich die Constitution des Dithymols folgende:



da bekanntlich Nitrosoderivate mit Leichtigkeit nur dort entstehen, wo die Parastellung zu der Hydroxylgruppe frei ist.

Die Versuche mit den Reductionsproducten des Resorcin- und Naphtoljodids sind im Gange.

Aachen, am 12. August 1890.

#### 445. A. Hantzsch und Alfred Werner: Bemerkungen über stereochemisch isomere Stickstoffverbindungen.

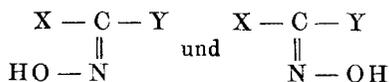
(Eingegangen am 15. August.)

Die Isomerieverhältnisse der Oxime sind im Sinne unserer Theorie, theils von H. Goldschmidt, theils von uns selbst, bereits früher wiederholt entwickelt und vollständig befriedigend erklärt worden; eine kurze Wiedergabe derselben sei uns indessen deshalb gestattet, damit wir auf einige Punkte im Verlaufe dieser Abhandlung bequemer Bezug nehmen können.

1) Die Oxime reagiren als Tautomere; d. i. der für dieselben typische Atomcomplex  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CNOH} \\ \diagdown \end{array}$  verhält sich ganz ähnlich, wie die ihm isomeren Verbindungen der Cyansäure oder Cyanursäure; zu einem jeden, auch symmetrischen Oxim gehören also zwei structurverschiedene Alkylderivate, die im Sinne ihrer Structurformeln  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{N}-\text{O} \cdot \text{R} \\ \diagdown \end{array}$

und  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}-\text{N}-\text{R} \\ \diagdown \end{array}$  als »Sauerstoffäther« und als »Stickstoffäther« unterschieden werden.

2) Gewisse asymmetrische Oxime existiren in gesonderten, stereochemisch verschiedenen Isomeren; die zwei Formen der asymmetrischen Monoxime werden nach unserer Theorie dargestellt durch die Symbole:



3) Da von jedem dieser Raumisomeren unter 2) natürlich wieder zwei structurisomere Alkylderivate nach 1) abgeleitet werden können,