

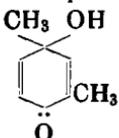
schwer (aus sterischen Gründen) durch Alkalien verändert werden und daher die Spaltung in $R.NO_2 + R.NH.OH$ (die wohl bei den übrigen das Reductionsvermögen gegen kochende Fehling'sche Lösung bedingt) in diesem Falle ausbleibt.

Zürich. Analytisch-chem. Laborat. des eidgen. Polytechnicums.

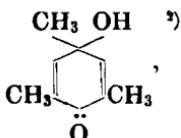
611. Eug. Bamberger und Adolf Rising:
Ueber Mesitylchinol.

(Eingegangen am 20. December.)

Die Chemie des Mesitylchinols und die Art seiner Entstehung aus Mesitylhydroxylamin bedarf keiner besonderen Schilderung, da beides sich zur Genüge aus der im gleichen Heft (S. 3600) befindlichen Mittheilung »Ueber den Mechanismus der Umlagerung von Hydroxylaminen in Amidophenole« ergibt. Der allgemeine Charakter der Chinole ist bei dem nachfolgend behandelten Repräsentanten durch die Anwesenheit der antireactiv wirkenden, orthoständigen Alkyle etwas modificirt; Mesitylchinol lässt sich beispielsweise — zum Unterschied

von dem niederen Homologen¹⁾  — unter den üblichen

Versuchsbedingungen mit Arylhydrazinen nicht in Wechselwirkung bringen; die Reactionsfähigkeit des Carbonyls ist sterisch gehemmt.

Mesitylchinol (2.4.6-Trimethylchinol), 

entsteht nicht nur durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure (vergl. die vorhergehende Mittheilung), sondern auch von destillirtem Wasser auf Mesitylhydroxylamin; zweckmässig arbeitet man mit Letzterem und zwar bei gewöhnlicher Temperatur:

Durch eine Suspension von 20 g Mesitylhydroxylamin in 400 ccm Wasser wurde so lange ein mit alkalischem Permanganat gereinigter

¹⁾ Vgl. die Abhandlung von Bamberger und Brady im gleichen Heft (S. 3642).

²⁾ Ueber die Bezeichnung vergleiche die vorhergehende Mittheilung.

Luftstrom¹⁾ hindurchgeleitet, bis Fehling's Lösung in der Kälte im Verlauf von etwa 10 Minuten nicht mehr reducirt wurde (ca. 80 Stdn.); zwischen die Saugpumpe und das Reactionsgefäss waren zwei Flaschen geschaltet, von welchen die erstere leer war, während die zweite zwecks Aufnahme des sich entwickelnden Ammoniaks 100 ccm normaler Schwefelsäure enthielt.

Nach beendeter Reaction wurde der ziegelrothe Rückstand von der Lösung L abfiltrirt und mit Petroläther ausgekocht, wobei 6.45 g fast reines Nitrosomesitylen zurückblieben; das petrolätherische Filtrat enthielt, ausser geringen Mengen (0.2 g) des Letzteren: Nitrosomesitylen (0.35 g), Azomesitylen (0.45 g), Mesidin (2 g); alle diese Körper wurden in reinem Zustande isolirt²⁾; zur Identificirung des Mesidins diente ausser der mehrfach erwähnten Acetylverbindung (Schmp. 217°) auch das nach Schotten-Baumann leicht erhältliche Benzoylderivat, in Ligroin sehr schwer lösliche, aus erkaltendem Alkohol gut krystallisirende, silberglänzende Blättchen vom Schmp. 200.5°.

Ein beträchtlicher Theil des Mesitylhydroxylamins war also durch den Luftsauerstoff oxydirt, ein anderer hatte durch das destillirte Wasser bei gewöhnlicher Temperatur eine correlative Oxydation und Reduction erfahren, und wieder ein anderer war zur Azoverbindung anhydrisirt, welche sich in nicht ganz unerheblicher Menge vorfand.

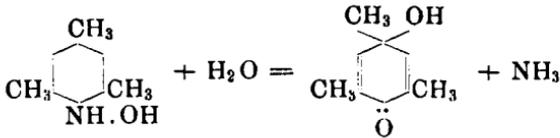
Das wässrige Filtrat L enthielt neben geringen Mengen Mesidin: Mesitylchinol, Ammoniak und Wasserstoffsperoxyd³⁾. Zur quantitativen Ermittlung der beiden Letzten wurden aliquote Theile der auf 500 ccm verdünnten Flüssigkeit verwendet; bei der Ammoniakbestimmung kam die in der Schwefelsäurevorlage angesammelte Partie hinzu. Die Titrationsen ergaben, dass jene 20 g Mesitylhydroxylamin

¹⁾ Dies geschah, weil es uns seiner Zeit um gleichzeitige Gewinnung von Nitrosomesitylen zu thun war. Wir überzeugten uns durch besondere Versuche, dass Mesitylchinol auch bei der Einwirkung völlig luftfreien Wassers (bei gewöhnlicher Temperatur) auf Mesitylhydroxylamin entsteht; aber abgesehen davon, dass der Process (aus mechanischen Gründen) viel langsamer verläuft, waren die Chinolausbeuten durchaus nicht besser; freilich müsste die Ausbeutebestimmung unter diesen Bedingungen wiederholt werden, da in unserem Fall das Mesitylhydroxylamin mit dem Wasser aus zufälligen Gründen überaus lange (9 Monate) in Berührung war.

²⁾ Nach den in der vorhergehenden Mittheilung angegebenen Trennungsmethoden.

³⁾ Ueber die Bildung von Wasserstoffsperoxyd bei der Luftoxydation von Arylhydroxylaminen vgl. diese Berichte 33, 113.

0.952 g Ammoniak und 1.018 g Wasserstoffsperoxyd erzeugt hatten; die Menge des Ersteren entspricht annähernd der nach der Gleichung



berechneten, da sich in der Lösung L gegen 8.3 g Mesitylchinol vorfanden.

Zur Gewinnung desselben wurde die reichlich mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Flüssigkeit so oft (mehr als 30 Mal) ausgeäthert, bis sie Fehling's Lösung beim Kochen nicht mehr reducirte. Der grösstentheils¹⁾ durch Destillation entfernte Aether hinterliess eine braune, dicke Flüssigkeit (8.3 g), die in einer Kältemischung allmählich²⁾ rosettenförmig gruppirte, glänzende Prismen des Chinols ausschied; das Oel wurde auf dem Platinconus im Eistrichter abgesaugt, nochmals gekühlt u. s. w.; diese Operation wiederholte man so oft, als sich noch Krystalle gewinnen liessen. Benzoylirungsversuche zeigten, dass das schliesslich verbleibende Liquidum, obwohl es nicht mehr zum Erstarren gebracht werden konnte, fast ganz aus Mesitylchinol bestand, das in Folge unbedeutender Beimengungen im flüssigen Zustand verharrte. Insgesamt ergaben sich schliesslich 4 g festes und 4 g öliges Trimethylchinol; Letzteres wurde zur Darstellung des leicht krystallisirenden Benzoylderivates verwendet.

Enthält die wässrige Mesitylhydroxylaminlösung, durch welche der Luftstrom streicht, Aetzlauge, so bildet sich gar kein oder nur äusserst wenig Mesitylchinol; auch tritt die reductiv-oxydative Wirkung des Wassers (welche Mesidin neben Nitrosomesitylen erzeugt) gänzlich zurück und der Luftoxydationsvorgang wird zum Hauptprocess. Aus 2 g Mesitylhydroxylamin, 20 ccm doppelnormaler Natronlauge und 10 ccm Wasser wurden nach 30-stündigem Luftdurchleiten bei Zimmertemperatur 1.3 g reines Nitrosomesitylen, etwa 0.05 g Mesidin, ziemlich viel Wasserstoffsperoxyd und wenig Harz erhalten.

Von der oxydationsbeschleunigenden Wirkung der Hydroxylionen ist bereits in einer früheren Abhandlung über Arylhydroxylamine die Rede gewesen³⁾; sie ist wohl die Ursache des Ausbleibens der Chinol-

¹⁾ Der letzte Rest im Vacuum über Schwefelsäure.

²⁾ Die Langsamkeit des Erstarrens beruht vielleicht darauf, dass zunächst flüssiges Mesitylchinolhydrat entsteht, das sich allmählich in das feste Anhydrid verwandelt; vgl. die folgende Mittheilung von Bamberger und Brady: Ueber Xylochinol.

³⁾ Diese Berichte 33, 118.

bildung bei Gegenwart von Aetzlauge: letztere Reaction wird eben vom Oxydationsprocess überholt.

Mesitylchinol scheidet sich aus verdunstendem Petroläther in weissen, flachen, glasglänzenden Nadeln von eisblumenartigem Aussehen ab; es schmilzt bei $45.5-46^{\circ}$ und wird von den üblichen organischen Solventien, Petroläther ausgenommen, schon in der Kälte sehr leicht gelöst; dieses Solvens nimmt in der Wärme reichliche Substanzmengen auf, scheidet aber den grössten Theil beim Erkalten wieder ab Wasser, welches die Krystalle des Mesitylchinols eigenthümlicher Weise zunächst verflüssigt, löst es in der Kälte ziemlich leicht, in der Hitze spielend.

Concentrirte petrolätherische Lösungen setzen die Substanz in der Regel als wasserhelles, erst sehr allmählich erstarrendes Oel ab.

Aetzlaugen nehmen Mesitylchinol reichlicher auf als destillirtes Wasser — ein Zeichen, dass dasselbe schwach saure Eigenschaften besitzt.

Mesitylchinol zersetzt sich bei längerer Belichtung; mit Wasserdämpfen ist es — wenn auch langsam — flüchtig. Concentrirter Schwefelsäure ertheilt es eine kirschrothe Farbe. Beim Erwärmen mit Eisenchlorid entwickelt sich bald intensiver Geruch nach Chinon. Fehling's Lösung wird — in Folge der unten näher zu beschreibenden Umlagerung zu Cumohydrochinon — erst beim Erwärmen reducirt, wobei wiederum intensiver Cumochinongeruch auftritt. Sodahaltiges Kaliumpermanganat wird momentan entfärbt.

Setzt man zur wässrigen Lösung des Mesitylchinols einen Tropfen verdünnter Natronlauge, so tritt in der Kälte keine, oder doch kaum sichtbare Aenderung ein; beim Kochen wird die Flüssigkeit erst gelb und dann unter Entwicklung starken Chinongeruchs sehr bald — je nach der Menge des zugesetzten Alkalis — dunkel braunroth oder bräunlich violetroth; beim Ansäuern wird die erkaltete Lösung gelb und trüb, um auf Zusatz von ganz wenig Lauge einen deutlich violetrothen Farbenton anzunehmen. Diese (die Anwesenheit von Luft voraussetzende) Farbreaction beruht auf der Umlagerung zu Cumohydrochinon, welches gegenüber Lauge und Luft dieselbe Erscheinung zeigt. Vom Verhalten des Mesitylchinols gegen Säuren ist weiter unten die Rede.

Bezüglich der Analyse ist zu bemerken, dass das prachtvoll krystallisirte, scharf und richtig schmelzende Präparat zunächst sehr geringe (nur quantitativ sicher nachweisbare) Mengen Stickstoff enthält, welche sich erst durch häufig wiederholtes Umkrystallisiren aus Petroläther entfernen liessen und möglicher Weise einer anfänglichen Beimengung von Mesitylimidochinol zuzuschreiben sind¹⁾.

¹⁾ Vgl. die Mittheilung über Arylhydroxylaminumlagerung im gleichen Heft (S. 3600).

0.1224 g Sbst.: 0.3185 g CO₂, 0.0876 g H₂O. — 0.1893 g Sbst.: 0.4936 g CO₂, 0.1349 g H₂O.

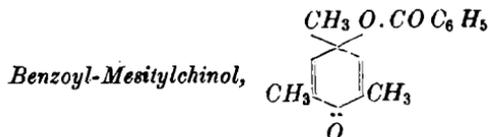
C₉H₁₂O₂. Ber. C 71.05, H 7.90.
Gef. » 70.96, 71.11, » 7.95, 7.92.

Wie sich auf Grund der kryoskopischen Untersuchungen von Auwers¹⁾ vorhersehen liess, zeigt die Mesitylchinolmolekel in Benzollösung eine mit der Concentration zunehmende Neigung zur Association:

Kryoskopische Molekular-Gewichtsbestimmung.

Benzol = 14.71. K = 50.

Sbst. in g	δ	M gef.	M ber.
0.1507	0.295 ⁰	173.7	152
0.3005	0.529 ⁰	193.1	
0.4540	0.730 ⁰	211.4	



bildet sich in fast quantitativer Menge beim Schütteln des Chinols mit Benzoylchlorid und Natronlauge.

Stark lichtbrechende (anscheinend monosymmetrische), glasglänzende Prismen mit klinodomatichen Flächen von augitähnlichem Habitus. Schmp. 128.5°. In Alkohol und siedendem Ligroin leicht, in kaltem Ligroin schwer, in Wasser garnicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure nimmt die Krystalle mit kirschrother Farbe auf.

0.1249 g Sbst.: 0.3439 g CO₂, 0.0702 g H₂O. — 0.1218 g Sbst.: 0.3356 g CO₂, 0.0689 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₃. Ber. C 75.00, H 6.25.
Gef. » 75.09, 75.14, » 6.25, 6.29.

Da kryoskopische Bestimmungen (in Benzol) beim Mesitylchinol selbst keine Auskunft über das Molekulargewicht gaben, wurden dieselben beim Benzoylderivat mit dem gewünschten Erfolg wiederholt.

Benzol = 20.94. K = 50.

Sbst. in g	δ	M gef.	M ber.
0.1200	0.117 ⁰	244.9	256
0.2802	0.266 ⁰	251.5	
0.4006	0.386 ⁰	247.7	

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 595; 21, 337.

Die

Umlagerung des Mesitylchinols in Cumohydrochinon¹⁾,

erfolgt sowohl beim Erwärmen mit Alkalien wie mit Mineralsäuren; Letztere bewirken aber gleichzeitige starke Verharzung.

0.3 g Mesitylchinol wurden mit etwa 15 ccm normaler, luftfreier Natronlauge unter beständigem Durchleiten von Wasserstoff eine Stunde auf dem Dampfbade erwärmt, nach welcher Zeit die Isomerisation beendet war. Die erkaltete Lösung gab nach dem Ansäuern an Aether annähernd die zu dem Versuch verwandte Quantität eines krystallisirenden Körpers ab, welcher den Schmelzpunkt, sowie alle übrigen Eigenschaften des von Noelting und Baumann beschriebenen Cumohydrochinons zeigte²⁾. Zum Zwecke der Analyse wurde das Präparat theils sublimirt, theils aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

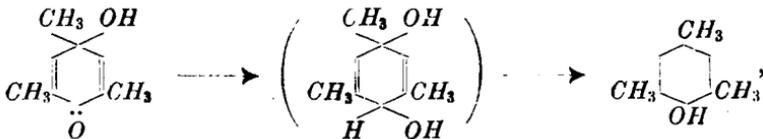
0.1469 g Subst.: 0.3827 g CO₂, 0.1029 g H₂O.

C₉H₁₀(OH)₂. Ber. C 71.05, H 7.90.

Gef. » 71.05, » 7.78.

Bei zweistündigem Kochen von 0.5 g Mesitylchinol mit 18 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 15 Gew.-Theile) im Kohlensäurestrom entstand ebenfalls das bei 168° schmelzende Cumohydrochinon, aber nur in geringer Menge, da der grösste Theil des Ausgangsmaterials verharzte; nebenher liess sich ein wenig Mesityl (mittels Wasserdampf) isoliren; dem Geruch nach zu urtheilen, hatte sich auch Cumochinon gebildet.

Das Mesityl verdankt seine Entstehung offenbar der

Reduction des Mesitylchinols³⁾,

welche so leicht (mittels Zink und Salmiak, schwefliger Säure, Ferrosulfat und Soda u. s. w.) von Statten geht, dass die Reaction bei dem

¹⁾ Ueber diesen Process vergleiche die Mittheilung über Arylhydroxylaminumlagerung im gleichen Heft (S. 3600).

²⁾ Diese Berichte 18, 1152. Wir fanden den Schmelzpunkt 1° niedriger wie diese Autoren, nämlich bei 168°.

³⁾ Vgl. die Mittheilung über Arylhydroxylaminumlagerung im gleichen Heft.

intensiven Geruch des Mesitols zur Auffindung selbst winziger Mengen von Mesitylchinol vorzüglich geeignet ist.

Nachdem 0.7 g des Letzteren mit 0.5 g Chlorammonium, 2 g Zinkstaub und 20 ccm Wasser 20—30 Minuten erwärmt waren, erhielt man aus der erkalteten Lösung beim Ausäthern 0.5 g direct fast reines, bei 68—69° schmelzendes Mesitol. Einmal mit Dampf destillirt, schmolz es constant bei 70°. Eine Analyse war überflüssig, da es mit einem Sammlungspräparat scharf identificirt wurde.

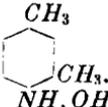
Das Mesitylchinol ist so schwer zugänglich, dass wir die Untersuchung desselben an diesem Punkt abgebrochen haben.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. d. eidgenöss. Polytechnicums.

612. Eug. Bamberger und F. Brady: Ueber 2.4-Dimethylphenylhydroxylamin und über 2.4-Dimethylchinol.

(Eingegangen am 22. December.)

Die Darstellung der in der Ueberschrift bezeichneten Hydroxylaminbase erfordert, wenn man auf einigermaassen befriedigende Ausbeute rechnen will, die peinlichste Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen, auf deren Ermittlung wir wochenlange Arbeit verwenden mussten; anscheinend ganz geringfügige Aenderungen in der Arbeitsweise können die Ausbeute um 50 pCt. (oder noch mehr) des normalen Werthes herabdrücken.

Darstellung des 2.4-Dimethylphenylhydroxylamins, 

Die Lösung von 10 g ganz reinem, asymmetrischem *m*-Nitroxylol in 25 ccm gewöhnlichem Alkohol wird mit 10 ccm doppelt-normaler wässriger Salmiaklösung versetzt und auf 65—70° erhitzt. Darauf entfernt man die Flamme und fügt ohne äussere Wärmezufuhr unter *möglichst heftigem, ununterbrochenem* Schütteln 16 g Zinkstaub in Portionen von 1.5—2 g im Verlauf von 14 Minuten hinzu; ein den Kork des Schüttelgefässes durchsetzendes Thermometer erlaubt es, den Process so zu reguliren, dass die Temperatur von selbst andauernd auf 65—70° bleibt. Sollte diese Grenze einmal überschritten werden, so kühle man *sehr vorsichtig* mit einigen Tropfen kalten Wassers; es ist nicht ganz leicht, die einmal zu stark abgeschwächte Reaction wieder in den richtigen Gang zu bringen. Sobald die Temperatur auf 65° gesunken ist, beuge man durch rechtzeitigen Zinkzusatz oder auch durch gesteigerte Energie des Schüttelns einem weiteren Temperaturabfall vor.