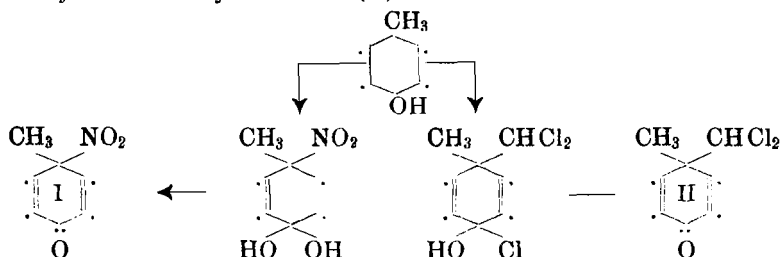


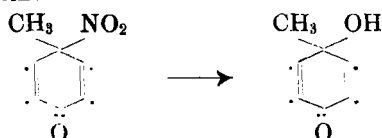
358. Eug. Bamberger: Ueber das Verhalten paraalkylierter Phenole gegen das Caro'sche Reagens.

(Eingegangen am 15. Juni 1903.)

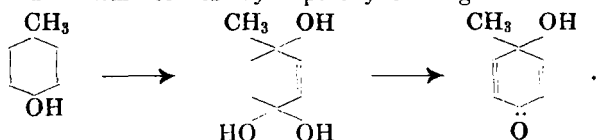
Nach Zincke's und Auwers' Untersuchungen lassen sich paraalkylierte Phenole durch Anlagerung gewisser Atomgruppen in 1.4-Stellung in Dihydrobenzolabkömmlinge überführen. Bei Anwendung von Salpetersäure¹⁾ (bezw. Stickstoffdioxyd) werden cyclische Nitroketone (I), bei Anwendung von Chloroform und Lauge²⁾ dichlormethylirte Ketodihydrobenzole (II) erhalten:



Die Nitroketone lassen sich nachträglich durch Hydrolyse in Chinole umwandeln:



Dies Additionsvermögen paraalkylierter Phenole — besonders von Auwers hervorgehoben und in einer Reihe vortrefflicher Arbeiten experimentell illustriert — kommt nach meinen Beobachtungen auch im Verhalten der genannten Körperklasse³⁾ gegen Sulfomonopersäure zum Ausdruck. Dieselbe oxydirt paraalkylierte Phenole zu Chinolen, indem sie die Elemente des Hydroperoxyds anlagert:



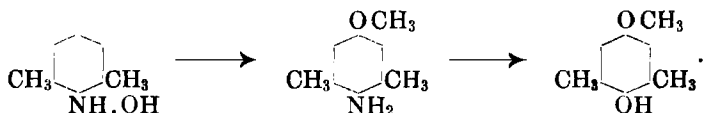
¹⁾ Zincke, diese Berichte 28, 3121 [1895]; 34, 253 [1901]; Journ. für prakt. Chem. [2] 56, 157 und Auwers, diese Berichte 17, 2979 [1884]; 18, 2658 [1885]; 30, 755 [1897]; 35, 453, 455 [1902] und Ann. d. Chem. 302, 153.

²⁾ Auwers und Winternitz, diese Berichte 35, 465 [1902]; Auwers und Keil, ibid. 4207.

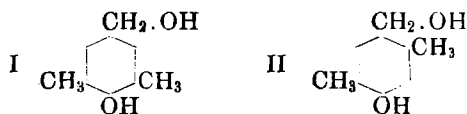
³⁾ Die Oxydation von nicht paraalkylierten Phenolen ist schon vor längerer Zeit ausgeführt worden (vergl. die Dissertation von Czerkis, Zürich 1902) und wird Gegenstand einer späteren Mittheilung sein.

Die so bewirkte Oxydation von
 Parakresol, *as.-m*-Xylenol, Mesitol und Pseudocumenol
 zu \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow
 Toluchinol, *as.-m*-Xylochinol, Mesitylchinol und 2.4.5 Trimethylchinol
 hat keine präparative Bedeutung, da die Ausbeute an den betreffenden
 Chinolen äusserst gering ist.

Zugleich mit Letzteren entsteht eine Reihe amorpher und öligere Stoffe, deren Natur nicht aufgeklärt worden ist. Unter den Oxydationsproducten des Mesitols fand sich in äusserst geringer Menge neben dem Mesitylchinol eine mit diesem isomere, bei 104.5—105° schmelzende Substanz $C_9H_{12}O_2$ von sauren Eigenschaften; ich hielt sie anfangs für den 5-Monomethyläther des 1.3-Dimethylhydrochinons, da sie sich durch Oxydation mit Eisenchlorid auffallend leicht in das bekannte 1.3-Dimethylchinon verwandeln lässt. Diese Auffassungsweise musste aufgegeben werden, als sich herausstellte, dass das fragliche Oxydationsproduct des Mesitols vom 1.3-Dimethylhydrochinonmethyläther verschieden ist; Letzteren stellte ich nicht nur durch Methylierung des entsprechenden Xylohydrochinons, sondern auch — um seiner Constitution sicher zu sein — aus 2.6-Dimethylphenyl-1-hydroxyamin¹⁾ dar. Dasselbe wurde mit holzgeistiger Schwefelsäure in das dimethylierte Paraanisidin übergeführt²⁾ und in diesem die Amino- durch die Hydroxyl-Gruppe ersetzt:



Demnach blieb für das bei 104.5—105° schmelzende Umwandlungsproduct des Mesitols von der Formel $C_9H_{12}O_2$ keine andere Auffassung übrig, als dass es der (noch unbekannt) dimethylierte Paraoxybenzylalkohol (I)



sei. In der That zeigt es alle von einem solchen zu erwartenden Eigenschaften; ich verglich es speciell mit dem von Hrn. Auwers³⁾ gütigst zur Verfügung gestellten Paradimethyl-*p*-oxybenzylalkohol (II)

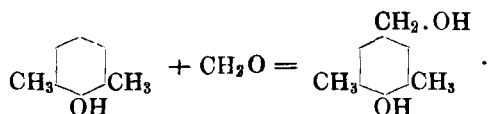
¹⁾ Bamberger und Rising, Ann. d. Chem. 316, 292 [1901].

²⁾ Bamberger und Lagutt, diese Berichte 31, 1500 [1898]; 33, 3602 [1900].

³⁾ Auwers und Ercklentz, Ann. d. Chem. 302, 115 [1893].

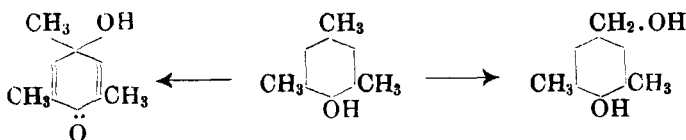
und fand, dass auch dieser Körper — gerade wie der meinige — mit rother Farbe von concentrirter Schwefelsäure gelöst, durch Eisenchlorid schwach grünblau gefärbt und ausnehmend leicht zum entsprechenden Xylochinon oxydirt wird.

Der directe Beweis für die Constitution des Mesitolderivats $C_9H_{12}O_2$ wurde schliesslich durch seine Synthese aus 1.3 Dimethyl-2-Phenol und Formaldehyd erbracht:

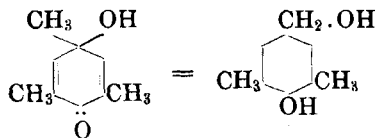


Die Constitution derartiger Additionsproducte ist durch die Arbeiten von Lederer¹⁾ und Manasse²⁾ eindeutig bestimmt.

Es ergibt sich somit, dass das Mesitol durch Sulfomonopersäure gleichzeitig in zweierlei Weise an dem zur Hydroxylgruppe in Parastellung befindlichen Kohlenstoffatom oxydirt wird:



Dass der Xylobenzylalkohol nicht neben, sondern *aus* Trimethylchinol im Sinne der Gleichung:



entsteht, halte ich für unwahrscheinlich, da ich mich vergebens bemüht habe, diese Umlagerung durch Behandlung von Mesitylchinol mit kochendem Wasser bei Gegenwart von Magnesiumcarbonat herbeizuführen.

Bei der Oxydation des Pseudocumenols mit Caro's Reagens wurde zugleich mit dem 2.4.5-Trimethylchinol das von Auwers entdeckte Di-Pseudocumenol erhalten.

Oxydation von *p*-Kresol zu *p*-Toluchinol.

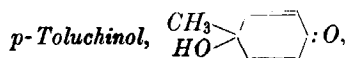
Eine Suspension von 15 g *p*-Kresol in 700 ccm neutraler, 4.5 g wirksamen Sauerstoff enthaltender Sulfomonopersäurelösung, welche

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 50, 223 [1894].

²⁾ Diese Berichte 27, 2409 [1894]; 35, 3844 [1902].

zur Neutralisation der während der Oxydation entstehenden Säure von vornherein mit 25 g käuflichem Magnesiumcarbonat versetzt war, wurde unter fortwährendem Schütteln eine Stunde lang auf siedendem Wasserbad erhitzt; das Kresol geht dabei unter starker Gasentwicklung theilweise in Lösung. Nach der angegebenen Zeit wurde die noch heisse Flüssigkeit vom Ungelösten A filtrirt und nach dem Erkalten fractionirt ausgeäthert; Extract I enthielt den Inhalt der beiden ersten, Extract II den der dritten bis zehnten Ausschüttelung; das letzte Extract (III) wurde im Hagemann'schen Apparat erhalten.

I hinterliess 6.9 g eines hell gelbbraunen, die Chinolreaction nur schwach zeigenden Oeles, aus welchem durch kurze Dampfdestillation 6.2 g reines, direct ein richtig schmelzendes Benzoat lieferndes *p*-Kresol abgetrieben werden konnten. Dem Dampfückstand liess sich im Extractionsapparat 0.6 g bräunlich gelbes Oel entziehen; es erstarrte auf Einsaat eines einzigen Kryställchens von *p*-Toluchinol im Verlaufe weniger Augenblicke zu einem dicken Krystallbrei. Seine wässrige, mit Blutkohle entfärbte Lösung setzte, erst auf schwach erwärmtem Wasserbad, zum Schluss bei Zimmertemperatur im Vacuum eindunstend, 0.5 g compacter, bei 70° schmelzender Krystalle von



ab. Einmal aus siedendem Ligroin umkrystallisirt, schmolz es constant bei 74—75°¹⁾ und erwies sich in jeder Beziehung identisch mit einem aus *p*-Tolyhydroxylamin und verdünnter Schwefelsäure dargestellten Präparat.

0.0997 g Sbst.: 0.2470 g CO₂, 0.0619 g H₂O.

C₇H₈O₂. Ber. C 67.74, H 6.45.

Gef. » 67.55, » 6.88.

Der Rückstand von II stellte ein zähflüssiges, schwach gelbliches, beim Einimpfen eines Toluchinolkryställchens grösstenteils erstarrendes Oel dar. Es wurde durch kurze Behandlung mit Wasserdampf von geringen Mengen *p*-Kresols befreit, dann in eben besprochener Weise (mit Thierkohle etc.) gereinigt und ergab so nochmals 0.5 g *p*-Toluchinol vom richtigen Schmelzpunkt. Weitere 0.6 g fast analysenreines Chinol (Schmp. 72°) liessen sich dem 1 g betragenden Rückstand von III durch gleichartige Behandlungsweise abgewinnen.

Das zur Hauptsache aus Magnesiumcarbonat bestehende A gab an Aether bei wiederholter Extraction 2.8 g einer braunen Flüssigkeit ab, der durch Wasserdampf 1.6 g reines *p*-Kresol zu entziehen sind. (Schmelzpunkt des direct erhaltenen Benzoats kaum 0.25° niedriger als der eines Typs.) Das Dampfunflüchtige enthält zwei amorphe, durch Aether extrahirbare Säuren

¹⁾ Sämmtliche Schmelzpunkte beziehen sich auf abgekürzte Thermometer.

(0.9 g). Sie wurden in Natronlauge aufgenommen, mit Säure gefällt, dann, nachdem sie fest geworden, in warmem Alkohol gelöst und durch Aetherzusatz getrennt; die Eine fällt als glänzender, in trockenem Zustand ein braunes, noch nicht bei 320° schmelzendes Pulver (0.1 g) bildender Firniss aus, die Andere hinterbleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels als fadenziehendes Harz (0.6 g). Letztere wurde so oft in verdünnter Natronlauge aufgenommen und wieder mit Säure gefällt, bis sie sich aschefrei erwies. Sie bildet ein hellbraunes, in Alkohol, Aceton, Chloroform leicht, in Benzol schwer lösliches, amorphes Pulver, das gegen 85° stark zusammensintert und sich bei etwa 100° unter Gasentwicklung zersetzt. Die folgende Analyse¹⁾ hatte lediglich den Zweck ungefährer Orientirung:

0.1281 g Sbst.: 0.3452 g CO₂, 0.0525 g H₂O. — 0.1090 g Sbst.: 0.2947 g CO₂, 0.0451 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₃. Ber. C 74.33, H 4.42.
Gef. » 73.50, 73.73, » 4.55, 4.59.

Der schlammige Rückstand, welchen A bei der Behandlung mit Aether zurückliess, wurde mit Salzsäure zersetzt und filtrirt; die Lösung ergab bei der Aufarbeitung nur wenig (theilweise in Lauge lösliches) Harz. Der Filternhalt (0.9 g) wurde in Natron gelöst, wieder mit Säure gefällt, in Aceton aufgenommen und mit Aether versetzt; dabei fällt eine Säure als amorphes, braunes Pulver aus (0.4 g), während eine zweite Z in Lösung bleibt. Erstere wurde mit etwas heissem Wasser ausgezogen und die rückständigen 0.35 g durch Lösen in Natron und Ausfällen mit Salzsäure aschefrei gemacht. Diese Säure ist vermuthlich mit der schon erwähnten, noch nicht bei 320° schmelzenden, in Aether schwer löslichen identisch.

0.1286 g Sbst.: 0.3146 g CO₂, 0.0445 g H₂O.

(C₆H₄O₂)_x. Ber. C 66.66, H 3.70.
Gef. » 66.71, » 3.84.

Z hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aceton-Aethergemisches als braunes, allmählich fest werdendes Harz (0.4 g). Es wurde mit Natron aufgenommen, mit Salzsäure wieder gefällt und dies so oft wiederholt, bis das Präparat aschefrei war. Es fing bei etwa 120° an zu schmelzen und zersetzte sich gegen 180° vollständig unter Gasentwicklung.

0.1331 g Sbst.: 0.3368 g CO₂, 0.0548 g H₂O.

(C₇H₈O₂)_x. Ber. C 68.85, H 4.92.
Gef. » 69.01, » 4.57.

Oxydation des *asymm.-m*-Xylenols zu 2.4-Xylochinol.

3 g Xylenol wurden in der beim *p*-Kresol angegebenen Weise mit neutraler Sulfomonopersäure (1 Atom activem Sauerstoff) bei Gegenwart von Magnesia oxydirt und in gleichartiger Weise aufgearbeitet.

¹⁾ Das gilt auch für die Analysen der übrigen amorphen und daher nicht garantirt reinen Stoffe.

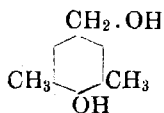
Die Hauptmenge des Xylenols war unverändert geblieben. Das Xylochinol befand sich zum kleinsten Theil im ersten, zur Hauptsache im zweiten Aetherextract, dessen 0.2 g betragender Rückstand beim Reiben auch ohne Einsaat fast vollständig erstarrte. Die auf Thon abgepressten Krystalle waren fast reines Xylochinol; ein Mal aus kochendem Wasser umkrystallisirt, zeigten sie den bei 54° liegenden Schmelzpunkt des *Xylochinolhydrats*, welches im Schwefelsäureexsiccator unter Erhöhung des Schmelzpunktes auf 74° sein Krystallwasser verlor¹⁾. Zum Ueberfluss wurde das Präparat noch mittels *p*-Nitrophenylhydrazin in die orangerotheren Nadeln des *p*-Nitrophenylazoxylyls²⁾ (Schmp. 128.5 – 129.5°) übergeführt. Analysen waren überflüssig.

Die übrigen Reactionsproducte wurden nicht untersucht.

Oxydation des Mesitols zu Mesitylchinol und Dimethyl-*p*-oxybenzylalkohol.

15 g Mesitol, in 600 ccm Wasser suspendirt, wurden bei Gegenwart von 30 g Magnesiumcarbonat vier Stunden lang unter fortwährendem Rühren auf kochendem Wasserbad mit 900 ccm neutraler Sulfomonopersäurelösung (7 g Sauerstoff) oxydirt; nach viertelstündigem Erhitzen kamen nachträglich noch 5 g Magnesiumcarbonat hinzu. Die Anfarbung erfolgte wie in früheren Fällen. Das in nur äusserst geringen Mengen erzeugte *Mesitylchinol* befand sich in Extract I und besonders II. Es wurde als zähes, die typischen Chinolreactionen zeigendes Oel erhalten. Da es oft sehr schwer zum Erstarren zu bringen ist, wurde es mit Hilfe des Schotten-Baumann'schen Reagenses in das prachtvoll krystallisirende Benzoyl-Mesitylchinol³⁾ umgewandelt und Letzteres durch den Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften mit Bestimmtheit identificirt.

Ausser sehr viel unangegriffenem Mesitol fanden sich nach der Oxydation eine Reihe von Stoffen (amorphe Säuren, syrupöse, gelbe Oele etc.) vor, deren Natur unaufgeklärt blieb⁴⁾ — ferner eine gut krystallisirende Säure, welche als dimethylirter Paraoxybenzylalkohol



erkannt und bei folgendem Versuch in etwas grösserem (obwohl immer noch sehr geringem) Betrag erhalten wurde:

¹⁾ Diese Berichte 34, 3651 [1901].

²⁾ ibid. 33, 3656 [1900] und 35, 1424 [1902].

³⁾ ibid. 33, 3640 [1900].

⁴⁾ Diese Bemerkung bezieht sich auch auf die Oxydation des Xylenols.

4 Portionen Mesitol zu je 12.5 g wurden unter Zusatz von je 21 g Magnesiumcarbonat mit je 710 ccm neutraler Sulfomonopersäurelösung (= 4.5 g Sauerstoff) unter Anwendung eines Intensivrührers eine Stunde lang unter Rückflusskühlung auf kochendem Wasserbad oxydirt. Die erkaltete Flüssigkeit wurde filtrirt und dem Rückstand A zunächst durch Wasserdampf Mesitol (etwa 19 g), dann mittels Natronlauge eine bei der Dampfdestillation zurückbleibende, amorphe Säure entzogen

Letztere wurde mit verdünnter Natronlauge aufgenommen, wieder mit Salzsäure abgeschieden und dies so oft wiederholt, bis sie sich aschefrei erwies. Das auf diese Weise erhaltene, hellbraune Pulver, für dessen Reinheit bei seiner Krystallisationsunfähigkeit nicht garantiert werden kann, wog 5.8 g; es beginnt von etwa 50° an zu sintern und fängt gegen 100° an, sich unter Zersetzung zu verflüssigen. Mit verdünnter Eisenchloridlösung erwärmt, entwickelt es intensiven Chiongeruch.

0.1606 g Sbst.: 0.439 g CO₂, 0.1077 g H₂O. — 0.1375 g Sbst.: 0.3765 g CO₂, 0.0940 g H₂O.

C 74.55, 74.67, H 7.45, 7.59.

C₁₁H₁₃O₂. Ber. C 74.58, H 7.34. C₂₈H₃₃O₅. Ber. C 74.83, H 7.34.

A enthielt ferner 15.5 g dampfunflüchtiger, zäher Oele neutralen Charakters, von welchen annähernd ein Drittel unter einem Druck von 11 mm innerhalb 90–250° überdestillirte — nicht ohne Zersetzung, denn die zweite, vierte und fünfte Fraction setzten Krystalle von Mesitol (ca. 1 g) ab, welche durch die hohe Destillationstemperatur erzeugt sein mussten; weitere 0.7 g Mesitol liessen sich mittels Wasserdampf isoliren. Die Natur der nach Entfernung des Mesitols hinterbleibenden Oele konnte ebensowenig aufgeklärt werden wie diejenige der auch im Vacuum bei 250° nicht übergehenden Partien.

Das wässrige Filtrat von A wurde fractionirt mit Aether ausgeschüttelt, zunächst ein Mal (Extract B₁), dann 9 Mal (Extract B₂). B₁ hinterliess 3 g hellbraunes Oel, wovon sich 1.1 g als mit Dampf abtreibbares Mesitol erwiesen. Das Zurückbleibende wurde ausgeäthert und der Aetherrückstand durch dreimalige Extraction mit wenig kochendem Wasser in eine Lösung L und ein auf dem Filter befindliches Oel O (1.2 g) zerlegt.

L, mit Thierkohle entfärbt, setzte beim Erkalten etwa 0.1 g bei 103° schmelzender Krystalle ab, während Mesitylchinol, an seinen charakteristischen Reactionen scharf erkennbar, in Lösung verblieb.

Extract B₂ ergab 1.4 g eines hellbraunen, bei längerer Abkühlung 0.3 g weisser Krystalle vom Schmp. 101° absetzenden Oeles. Die auf Thon (T) getrockneten Krystalle,



darstellend, wurden zusammen mit den zuvor erhaltenen 0.1 g bis zur Constanz des Schmelzpunkts, theils aus siedendem Wasser, theils aus Benzol umkrystallisirt.

Weisse, seideglänzende, bei 104.5—105° (Bad 95°) schmelzende Nadeln, leicht in Aetzlaugen löslich und beim Ansäuern unverändert wieder ausfallend, nicht mit ungespanntem Dampf, ziemlich leicht mit auf 110—120° überhitztem flüchtig. Löslichkeit:

Benzol: heiss leicht, kalt schwer. — Ligroïn: heiss ziemlich schwer, kalt sehr schwer. — Wasser: heiss leicht, kalt ziemlich schwer. — Alkohol, Aceton, Aether: leicht. — Petroläther: sehr schwer. — Chloroform: heiss leicht, kalt ziemlich schwierig. — Concentrirte Schwefelsäure: löst mit rother Farbe.

0.1491 g Subst.: 0.3872 g CO₂, 0.1058 g H₂O.

C₉H₁₂O₂. Ber. C 71.05, H 7.89.

Gef. » 70.83, » 7.88.

Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung des Xylooxybenzylalkohols schwach grünlich blau; beim Erwärmen schlägt die Farbe in Gelb um und aus der sich trübenden Flüssigkeit entweicht mit den Wasserdämpfen 1.3-Dimethylchinon (2.5), in einem vorgelegten Kühler sich in Form seideglänzender, goldgelber, nach Ausweis ihres Schmelzpunktes (73°) direct reiner Nadeln absetzend. Es wurde mit einem aus Mesidin nach Noelting und Baumann¹⁾ hergestellten Vergleichspräparat identificirt.

T wurde mit Aether ausgezogen und der Aetherrückstand zur Beseitigung geringer Mengen Mesitylchinol mit ganz wenig heissem Wasser extrahirt. Das Zurückbleibende (1 g) wurde gemeinsam mit Oel O in einem auf 110—115° überhitzten Dampfstrom destillirt und dem aus dem Condensat ausgeätherten Oel (1.3 g) durch starke Abkühlung noch 0.13 g Xylooxybenzylalkohol (Schmp. 104.5—105°) entzogen. Das flüssig Bleibende verwandelte sich unter der Einwirkung von Eisenchlorid in 1.3-Dimethylchinon, das theils als solches, theils als 1.3-Dimethylhydrochinon identificirt wurde. Letzteres erschien aus erkaltendem Benzol in flachen, glänzenden Nadeln, welche bei 152.5—153.5° (einige Grade vorher erweichend, Bad 140°) schmolzen und sich bei unmittelbarem Vergleich mit einem nach Noelting und Baumann²⁾ hergestellten Präparat übereinstimmend erwiesen.

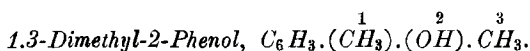
¹⁾ Diese Berichte 18, 1151 [1885]; ibid. 2679.

²⁾ Diese geben den Schmelzpunkt zu 149—151° an.

Die wässrige Lösung nimmt auf Zusatz von Aetzlauge eine bräunlich gelbe, beim Schütteln mit Luft erst in grünliches Braun, dann in Braunroth und schliesslich in dunkles Violetroth umschlagende Farbe an.

Synthese des 1.3-Dimethyl-2-Oxy-5-Benzylalkohols.

Das erforderliche 1.3-Dimethyl-2-Anilin wurde aus dem entsprechenden Nitroxylol $C_6H_3.(CH_3)_1.(CH_3)_3.NO_2^2$ dargestellt, indem man es (15 g) in ein kochendes Gemisch von 80 ccm Wasser, 1.8 ccm 30-procentiger Essigsäure und 18 g Eisenpulver eintropfen liess, nachträglich noch 2—3 Stunden zum Sieden erhitzte und nach dem Alkalisiren mit Dampf behandelte. Ausbeute: 11 g Xylidin.



Zur Darstellung dieses Körpers, über welche ich in der Literatur keine speciellen¹⁾ Angaben fand, empfiehlt sich folgende Arbeitsweise: Man lässt die aus 5 g vicinalem Xylidin, 5.2 g concentrirter Schwefelsäure + 20 ccm Wasser mittels 2.9 g Natriumnitrit und 30 ccm Wasser hergestellte Diazoniumlösung in eine kochende Mischung von 200 ccm doppelt normaler Schwefelsäure + 300 ccm Wasser unter Rückflusskühlung eintropfen und erhitzt bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung. Die erkaltete Flüssigkeit scheidet 1.7 g lange, weisse Nadeln von fast reinem vicinalem Xylenol (Schmp. 44—46°, statt 49°) ab, während dem Filtrat weitere 2.4 g von etwa gleichem Reinheitsgrad mittels Wasserdampf²⁾ entzogen werden können; von diesen waren 1.3 g im Condensat abgeschieden, der Rest wurde mit Aether gesammelt.



Die (wohl durch Luftoxydation grüngefärbte) Lösung von 3 g Xylenol (Schmp. 44—46°, statt 49°) in 25 ccm 5-procentiger Natronlauge wurde nach Zusatz von 1.6 ccm 40-procentiger Formaldehydlösung drei Tage im geschlossenen Gefäss sich selbst überlassen und dann — ohne Rücksicht auf einen geringen Bodensatz — mit Essigsäure

¹⁾ Diese Berichte 21, 2829 [1888].

²⁾ Bei der Dampfdestillation blieb im Kolben ganz wenig (ca. 0.1 g) eines krystallinischen, gelben, alkalilöslichen Pulvers zurück, das durch Krystallisation aus heissem Benzol auf den Schmp. 226° (Bad 215°) gebracht wurde. Vielleicht liegt ein Di-Xylenol vor.

angesäuert. Es fiel ein röhliches, sehr rasch krystallinisch erstarrendes Oel aus (Filtrat F). Die abgeseugten und mit Wasser gewaschenen Krystalle (2.5 g vom Schmp. 92—94°) verwandelten sich durch zweimalige Krystallisation aus siedendem Benzol in seideglänzende, flache, constant bei 104.5—105° (Bad 95°) schmelzende Nadeln, deren Identität mit dem oben beschriebenen Oxydationsproduct des Mesitols durch directen Vergleich festgestellt wurde.

0.1651 g Sbst.: 0.4289 g CO₂, 0.1195 g H₂O.

C₉H₁₂O₂. Ber. C 71.05, H 7.89.

Gef. » 70.85, » 8.04.

F wurde ausgeäthert und der etwas klebrige, krystallinische Rückstand (0.55 g) erst zur Entfernung beigemengten Dimethyloxybenzylalkohols mit Wasser ausgekocht, dann aus siedendem Benzol und zum Schluss noch aus heissem Alkohol umkrystallisirt. So erhielt man weisse, constant bei 175—176° schmelzende, in Aetzlauge lösliche Nadeln — leider in so geringer Menge, dass nur eine einzige Kohlenwasserstoffbestimmung ausgeführt werden konnte.

0.1136 g Sbst.: 0.3290 g CO₂, 0.0800 g H₂O.

C₈H₈O. Ber. C 79.34, H 7.44.

Gef. » 78.98, » 7.82.

Auf die nähere Untersuchung dieses Körpers wurde verzichtet, da er in keinem Zusammenhang mit dem Thema der vorliegenden Arbeit steht.

Oxydation des Pseudocumenols zu 3.4.6-Trimethylchinol und Di-ψ-Cumenol.

12.5 g Pseudocumenol wurden mit 25 g Magnesiumcarbonat und 780 ccm Sulfomonopersäurelösung (5.25 g Sauerstoff) eine Stunde lang unter Benutzung eines Intensivührers auf kochendem Wasserbad erhitzt. Die erkaltete Lösung wurde filtrirt (Filtrat B) und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Letzterer hinterliess 10.3 g eines dicken, mit Krystallen durchsetzten Oeles, dem sich durch kurze Behandlung mit Wasserdampf etwa 4.3 g unverändertes Pseudocumenol entziehen liessen. Der Dampfdestillationsrückstand gab an Aether 5.2 g öldurchsetzte Krystallnadeln ab, von denen nur ein Theil beim Verreiben mit normaler Natronlauge in Lösung ging. Derselbe fiel beim Ansäuern in braunen, amorphen Flocken (0.6 g) von ganz unscharfem Schmelzpunkt aus. Analyse der aschefreien Säure:

0.1549 g Sbst.: 0.4246 g CO₂, 0.1026 g H₂O. — 0.1700 g Sbst.: 0.4662 g CO₂, 0.117 g H₂O.

Ber. C 74.76, H 7.36.

Gef. » 74.79, » 7.65.

Die Säure hat also die gleiche procentuale Zusammensetzung wie die amorphe Säure, welche durch Oxydation von Mesityl mit Caro's Reagens erhalten worden ist (s. oben). Wie Letztere entwickelt auch sie beim Erhitzen mit Eisenchloridlösung Chinongeruch.

Der von verdünnter Lauge nicht aufgenommene Theil jener 5.2 g verwandelte sich beim Anrühren mit wenig Alkohol in weisse, ölfreie Krystalle (1.9 g) von

Di-Pseudocumenol.

Dasselbe krystallisirt aus erkaltendem Eisessig in diamantglänzenden, bei 172.5—173.5° (Bad 160°) schmelzenden Nadeln, aus verdunstendem Aceton in glasglänzenden, derben Prismen, und löst sich in kochendem Eisessig sehr leicht, in kaltem ziemlich schwer, in siedendem Ligroin leicht, in kaltem schwer. Aetzlauge nimmt die krystallisirte Substanz äusserst schwierig auf; die Alkalilöslichkeit derselben zeigt sich deutlich, wenn man ihre alkoholische Lösung in verdünnte Natronlauge giesst; Letztere bleibt alsdann klar und scheidet das Di- ψ -Cumenol erst auf Zusatz von Säuren in weissen Nadelchen ab. Die Substanz ist ohne Zweifel identisch mit dem von Auwers¹⁾ erhaltenen Dicumenol vom Schmp. 170°.

0.1333 g Sbst.: 0.3918 g CO₂, 0.1000 g H₂O. — 0.1090 g Sbst.: 0.3189 g CO₂, 0.083 g H₂O.

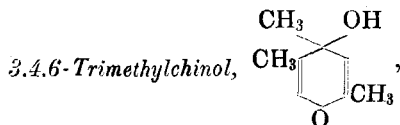
(C₉H₁₁O)₂. Ber. C 80.00, H 8.15.
Gef. » 80.16, 79.79, » 8.43, 8.46.

Ebullioskop. Molekulargewichtsbestimmung in Aceton. K = 16.7.

1. 0.3962 g Sbst.: 8.15 g Aceton, 0.354⁰. — 2. 0.4023 g Sbst.: 8.95 g Aceton, 0.345⁰.

C₁₈H₂₂O₂. Ber. M 270. Gef. M 229, 217.

Das Filtrat B ergab bei erschöpfendem Ausäthern 1.3 g öldurchsetzter Krystalle, welche sich durch Anreiben mit ganz wenig Aether reinigen liessen und das



enthielten. Dasselbe krystallisirt aus erkaltendem Wasser in weissen, glänzenden, bei 116—116.5° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzenden Nadeln und giebt mit Natronlauge, mit Salmiaklösung und Zinkstaub und mit salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin die typischen Chinolreaktionen. In Wasser und Ligroin ist es in der Hitze leicht, in der Kälte sehr viel weniger löslich.

¹⁾ Diese Berichte 17, 2982 [1884]; 18, 2659 [1885]; 29, 1104 [1896].

0.0913 g Subst.: 0.2375 g CO₂, 0.0653 g H₂O.

C₉H₁₂O₂. Ber. C 71.05, H 7.89.

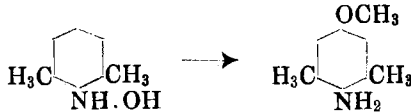
Gef. » 70.94, » 7.94.

Das Chinol erwies sich bei directem Vergleich identisch mit dem von Bamberger und Blangey¹⁾ aus *p*-Xylochinon und Magnesiummethyljodid dargestellten.

Anhang.

Aus den in der Einleitung dargelegten Gründen war es von Interesse, die Eigenschaften des bisher unbekanntes 2.6-Dimethyl-1-Oxy-4-Methoxybenzols kennen zu lernen.

2.6-Dimethyl-1-Amino-4-Methoxybenzol,



12 g 2.6-Dimethyl-1-Phenylhydroxylamin²⁾ werden portionenweis in eine durch Kohlensäure entlüftete und mit Wasser gekühlte Mischung von 290 ccm absolutem Holzgeist und 5 ccm concentrirter Schwefelsäure eingetragen. Nachdem die Lösung 12 Tage bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurde sie noch zwei Stunden auf kochendem Wasserbad erwärmt, zunächst von der Hauptmenge des Methylalkohols und, nachdem der grösste Theil der Schwefelsäure mit Natron neutralisirt war, vom Rest des Holzgeistes durch Destillation³⁾ befreit, dann mit einem Gemisch von 7 ccm Wasser und 7 ccm englischer Schwefelsäure angesäuert, erschöpfend ausgeäthert (Extract B), alkalisirt und nochmals ausgeäthert (Extract C).

Der mit Stangenkali getrocknete und stark eingeeengte Auszug C schied beim Stehen 7 g der in der Ueberschrift bezeichneten Base in fast analysenreinem Zustand ab (Schmp. 40–41.5°); der Rückstand der zur Trockne gebrachten Mutterlauge ergab, auf Thon gestrichen, weitere 3 g von gleichem Reinheitsgrad und den Thonstücken liessen sich mittels Wasserdampf nochmals 0.7 g (Schmp. 40–42°) entziehen, sodass insgesamt 10.7 g isolirt werden konnten.

m-Dimethyl-*p*-Anisidin krystallisirt aus erkaltendem Petroläther in weissen, perlmutterglänzenden, bei 42.5–43° schmelzenden Blättchen, löst sich in den üblichen organischen Mitteln, ausser in Petroläther,

¹⁾ Diese Berichte 36, 1627 [1903].

²⁾ Bamberger und Rising, Ann. d. Chem. 316, 292 [1901].

³⁾ Der Verdunstungsrückstand des Destillats wurde mit dem Kolbeninhalt vereinigt.

schon in der Kälte leicht auf und ist mit Dampf flüchtig. Wasser löst es in der Hitze leicht, bei gewöhnlicher Temperatur mässig leicht.

0.1061 g Sbst.: 8.8 ccm N (12°, 718 mm).

$C_9H_{13}NO$. Ber. N 9.27. Gef. N 9.28.

Eisenchlorid¹⁾ färbt die wässrige Lösung zu allererst bräunlich-grün, bald darauf blauviolett; nach kurzer Zeit trübt sich die Lösung und allmählich scheiden sich violette Flocken ab. In der Wärme entsteht Xylochinon, $C_6H_2(CH_3)_2(O_2)$. Die Lösung der Base in überschüssiger, verdünnter Salzsäure wird durch Ferrisalz im ersten Augenblick grüngelb, gleich darauf braunroth und schliesslich tief bordeauxroth gefärbt.

Der über Chlorcalcium getrocknete Auszug B hinterliess einen Rückstand von 1.1 g, welcher sich durch Krystallisation aus kochendem Alkohol in weisse, glänzende, weder in Säuren noch in Alkalien merkbar lösliche Nadelchen verwandeln liess. Dieselben schmelzen constant bei 139.5—140.5° (also ähnlich wie Nitrosoxytol, $C_6H_3.CH_3.NO.CH_3$, mit dem sie aber nicht identisch sind), lösen sich in Alkohol oder Ligroin bei Siedetemperatur leicht, in der Kälte viel weniger und entwickeln beim Erhitzen intensiven Geruch nach Formaldehyd.

0.1223 g Sbst.: 0.3180 g CO_2 , 0.0888 g H_2O .

$C_9H_{13}O_2$. Ber. C 71.05, H 7.90.

Gef. » 70.91, » 8.06.

Zur Wiederholung der Analyse reichte das Material nicht aus.

Die Substanz $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{CH}_3 \\ \text{O} \cdot \text{OCH}_3 \end{array} \right) \text{??}$ bedarf der näheren Untersuchung.

2,6-Dimethyl-1-Oxy-4-Methoxybenzol,



Ein aus 1 g Dimethyl-Anisidin, 20 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure und 0.46 g Natriumnitrit hergestellte Diazoniumlösung wurde durch Zusatz von 15 ccm verdünnter Natronlauge vom grössten Teil

¹⁾ Die Farbnuancen sind übrigens mit der Menge des Eisenchlorids etwas wechselnd.

der freien Säure befreit¹⁾ und unter Rückflusskühlung langsam in 200 ccm kochendes Wasser eingetropft. Nach beendeter Stickstoffentwicklung wurde die heisse Lösung von etwas Harz abfiltrirt und nach dem Erkalten erschöpfend ausgeäthert. Der getrocknete Auszug hinterliess 0.5 g eines braunrothen, bald zu flachen Nadeln erstarrenden Oeles. Die auf Thon von 0.1 g anhaftendem Oel gereinigten Krystalle liessen sich leicht mittels kochenden Petroläthers in die Form weisser, seideglänzender, constant bei 77—77.5° (Bad 70°) schmelzender Nadeln bringen. Löslichkeit:

Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton: leicht. — Ligroin: heiss sehr leicht, kalt leicht. — Petroläther: heiss leicht, kalt schwer. — Wasser: heiss schwer, kalt sehr schwer. — Aetzlaugen: leicht.

Der Aether ist ziemlich leicht mit Dampf flüchtig. Beim Erwärmen mit Eisenchlorid verwandelt er sich in Metaxylochinon (Schmp. 73°).

Der nämliche Methyläther lässt sich auch — und zwar in einer Ausbeute von mehr als 90 pCt. des Ausgangsmaterials — durch Aetherificirung von Metaxylohydrochinon mit Methylalkohol und Schwefelsäure darstellen. Ebenso leicht, wie die Methylgruppe eingeführt werden kann, ist sie auch eliminirbar, z. B. durch stark verdünnte, kochende Schwefelsäure. Ueber diese eigenthümlichen Verhältnisse soll später in anderem Zusammenhang berichtet werden. Analyse des Xylohydrochinonmethyläthers:

0.1473 g Sbst : 0.3820 g CO₂, 0.1043 g H₂O.

C₉H₁₂O₂. Ber. C 71.05, H 7.89.

Gef. » 70.73, » 7.87.

Bei dieser Untersuchung haben mich meine Privatassistenten, die HHrn. Dr. Johannes Frei, Dr. Ernst Rüst und Emil Reber nacheinander auf's Dankenswerthe unterstützt.

Zürich. Anlyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

¹⁾ Andernfalls entsteht in Folge der verseifenden Wirkung, welche die heisse Schwefelsäure selbst bei beträchtlicher Verdünnung auf den Xylohydrochinonmethyläther ausübt, auch Xylohydrochinon.