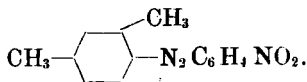


Schüttelt man eine wäßrige Lösung von salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin mit Xylochinoläther, so entsteht das bei 128.5—129.5° schmelzende *p*-Nitrophenylazoxylyl¹⁾



Ob noch weitere Produkte entstehen, wurde nicht festgestellt.

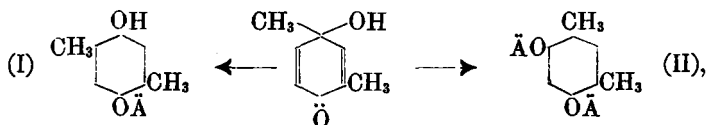
Bei dieser und bei der voranstehenden Untersuchung hatte ich mich der ausgezeichneten Assistenz des Herrn Dr. Johannes Frei zu erfreuen.

Zürich. Analyt.-chem. Labor. des Eidgenöss. Polytechnikums.
1900—1901.

260. Eug. Bamberger und Johannes Frei: Über die Einwirkung von Fettalkoholen auf 2,4-Dimethylchinol bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure.

(Eingegangen am 30. März 1907.)

Während wäßrige Schwefelsäure *as-m*-Xylochinol lediglich in *p*-Xylohydrochinon umlagert, bewirkt Äthylalkohol in Gegenwart geringer Mengen konzentrierter Schwefelsäure die gleichzeitige »Wanderung« von Methyl und Hydroxyl bezw. Äthoxyl. Man erhält²⁾ aus 2,4-Dimethylchinol sowohl den sauren Äther des *p*-Xylohydrochinons als den Neutraläther des *m*-Xylorcins:



deren Mengenverhältnis von äußeren Umständen, z. B. von der Temperatur, abhängig ist.

Da beide Äther zu Beginn unserer Untersuchung unbekannt waren, mußte zunächst der Beweis ihrer Konstitution erbracht werden; dies geschah:

1. auf analytischem Wege, indem I mittels Jodwasserstoffsäure zu *p*-Xylohydrochinon, II zu *m*-Xylorcinn verseift wurde;

¹⁾ Diese Berichte **33**, 3656 [1900] und **35**, 1425 [1902].

²⁾ Kurz erwähnt diese Berichte **33**, 3610 und 3619 [1900].

2. synthetisch, indem durch Äthylierung von *p*-Xylohydrochinon bzw. *m*-Xylorcin Substanzen hergestellt wurden, welche sich mit I und II identisch erwiesen.

Die im folgenden geschilderten Umlagerungserscheinungen ¹⁾ stellen eine Reaktion von allgemeinerer Bedeutung dar; außer dem Äthylalkohol wurden noch der Methyl-, Normalpropyl- und Normalbutylalkohol auf Xylochinol zur Einwirkung gebracht und in jedem einzelnen Fall ein Gemisch des betreffenden *p*-Xylohydrochinonmonoalkyläthers und des *m*-Xylorcindialkyläthers erhalten.

Im folgenden sind nur die unter Anwendung alkoholischer Schwefelsäure ausgeführten Versuche besprochen, unter welcher Bezeichnung stets, wenn nichts anderes ausdrücklich bemerkt ist, eine aus 30 Volumen des betreffenden, über Kalk entwässerten Alkohols und 1 Volumen käuflicher, konzentrierter Schwefelsäure hergestellte (auch »M« genannte) Mischung verstanden ist. Es sei aber ausdrücklich hervorgehoben, daß Methyl- und Äthylalkohol ²⁾, wenn sie etwas (7–8 %) Salzsäuregas enthalten, nach Versuchen von Hrn. Emil Reber im wesentlichen die nämliche Wirkung auf Xylochinol ausüben.

Wäßriger und in Eisessig gelöster Chlorwasserstoff reagieren in ganz anderer Weise mit Chinolen, nämlich unter Bildung isomerer Chlorxylenole, worüber demnächst gemeinsam mit Hrn. Dr. Emil Reber ³⁾ eingehender berichtet werden ⁴⁾ soll.

Daß die Äther des *p*-Xylohydrochinons und des *m*-Xylorcins nebeneinander, nicht auseinander bei der Einwirkung säurehaltigen Alkohols auf Xylochinol entstehen, zeigt ein Versuch, bei welchem 2 g *m*-Xylorcindialkyläther 9 Stunden lang mit 30 ccm »M« auf kochendem Wasserbad erwärmt wurden, ohne daß er sich in bemerkbarer Weise veränderte. Daß auch der Xylohydrochinonäther bei gleichartiger Behandlungsweise nicht angegriffen wird, ergab ein anderer, mit 2 g und 30 ccm »M« angestellter Versuch, bei welchem das Ausgangsmaterial in unveränderter Menge zurückgewonnen wurde; es hatte sich nur ein kaum wägbarer Anflug eines nicht dampfflüchtigen Körpers gebildet, welcher sich mit brauner Farbe in (lufthaltiger) Ätzlauge löste und der Eisenreaktion nach kein *p*-Xylohydrochinon zu sein schien.

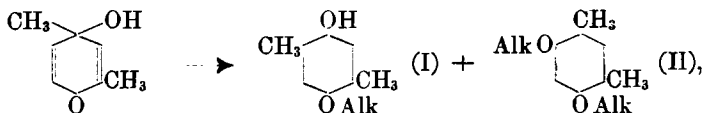
¹⁾ Theoretisches, diese Berichte **40**, 1893 ff. [1907] im gleichen Heft.

²⁾ Die anderen Alkohole wurden in dieser Beziehung nicht untersucht.

³⁾ s. Dissert. von Emil Reber. Zürich 1903.

⁴⁾ Wäßrige Schwefelsäure lagert Xylochinol bekanntlich in *p*-Xylohydrochinon um; diese Berichte **33**, 3607 u. 3653, s. auch 3641 [1900]. Wir stellten durch einen besonderen Versuch fest, daß bei dieser Umlagerung gar kein *m*-Xylorcin entsteht.

In bezug auf das Mengen- und Geschwindigkeitsverhältnis der Reaktionen:



ferner in bezug auf den Einfluß der Temperatur und Schwefelsäurekonzentration wurde folgendes festgestellt:

1. Bei Zimmertemperatur überwiegt, gleichviel, ob man Methyl-, Äthyl- oder normalen Propylalkohol anwendet, II sehr bedeutend. Mengenverhältnis von II zu I bei

$$\text{CH}_3 = 1 : 0.07, \quad \text{C}_2\text{H}_5 = 1 : 0.17 \text{ bzw. } 0.3^1), \quad \text{C}_3\text{H}_7 = 1 : 0.68.$$

Beim *n*-Butylalkohol ist das Verhältnis wegen zu starker Harzbildung nicht zahlenmäßig angebar, doch ist sicher, daß auch hier die Menge von (II) erheblich überwiegt. Wir heben ausdrücklich hervor, daß die obigen und ebenso die noch folgenden Verhältniszahlen nur Werte grober Annäherung darstellen, da eine quantitative Isolierung jedes einzelnen Esters in absolut reinem Zustand kaum möglich ist. Immerhin nähern sich unsere Angaben einigermaßen den tatsächlichen Verhältnissen, da die Monoäther des *p*-Xylohydrochinon (I) und die Diäther des *m*-Xylorcins (II) mittels Natronlauge gut trennbar und die Nebenprodukte (*p*-Xylohydrochinon, *as-m*-Xylenol, Harz) fast durchweg äußerst gering sind.

2. Auf kochendem Wasserbad wird (I) viel mehr beschleunigt als (II) und zwar in dem Grad, daß in der *n*-Propylreihe die »Hydrochinon-Umlagerung« die »Resorcin-Umlagerung« sehr bedeutend überholt.

$$\text{CH}_3 = 1 : 0.36, \quad \text{C}_2\text{H}_5 = 1 : 0.95, \quad \text{C}_3\text{H}_7 = 1 : 2.50.$$

Der Wert für Äthyl ist der aus 3 Versuchen (0.83—0.72—1.1) entnommene Durchschnitt.

Die Versuche 1. und 2. besagen, daß die Geschwindigkeit der Reaktion I einen außerordentlich viel höheren Temperaturkoeffizienten hat als diejenige der Reaktion II. Zugleich scheinen sie anzudeuten, daß sich mit zunehmender Masse des Alkyls das Mengenverhältnis mehr und mehr zugunsten von I verschiebt.

3. Die bisher angeführten Versuche beziehen sich sämtlich auf »M«. Benutzt man unter sonst gleichen Bedingungen statt »konzentrierter«

¹⁾ Bei diesem Versuch (1:0.3) war die Schwefelsäure aus 1 Vol. »konzentrierter« und 20 Vol. Alkohol hergestellt. Daher war auch die Lösung zum Schluß bräunlich und etwas mehr Harz als sonst gebildet. — Ein Teil der Versuche über Mengen- und Geschwindigkeitsverhältnisse ist in sehr gewissenhafter Weise von Dr. Baudisch ausgeführt worden.

eine aus 3 Vol. »Monohydrat« und 2 Vol. Oleum von 25 % hergestellte Schwefelsäure, so ist bei Anwendung absoluten, in diesem Fall noch über Natrium destillierten Äthylalkohols das Mengenverhältnis von II zu I:

Bei Zimmertemperatur 1 : 0.19) zugleich entstehen Spuren
 Auf koch. Wasserbad 1 : 1.20) von Xylohydrochinon.

Dieser Versuch bestätigt das über den Temperaturkoeffizienten Gesagte. Das Anwachsen der Reaktion I mit der Konzentration der Schwefelsäure geht weniger aus diesen als aus anderen, im gleichen Heft von Bamberger und Brun mitgeteilten Versuchen hervor, nach welchen die »Resorcin-Umlagerung« bei Anwendung eines Gemisches von 1 Vol. konzentrierter Schwefelsäure und 2 Vol. absolutem Alkohol gänzlich ausbleibt und lediglich »Hydrochinon-Umlagerung« stattfindet.

4. Für die Beurteilung des Wesens der in Rede stehenden Xylochinol-Umlagerungen scheint uns das Geschwindigkeitsverhältnis der Reaktionen II und I von Wichtigkeit zu sein. Man kann es bestimmen, indem man den bei gewöhnlicher Temperatur verlaufenden Prozeß — auf kochendem Wasserbad ist die Geschwindigkeit beider Vorgänge zu groß — durch Zusatz von viel Wasser vor ihrem Ende plötzlich abbricht und das Mengenverhältnis von I und II ermittelt. Alle in dieser Weise ausgeführten Versuche haben unzweifelhaft dargetan, daß die Geschwindigkeit der Umlagerung des Xylochinols in Xylorcin-diäthyläther derjenigen der Bildung des Xylohydrochinonmonoäthyläthers (bei Zimmertemperatur) ganz außerordentlich überlegen ist. Über die einzelnen Versuche wird im experimentellen Teil berichtet.

Aus der Gesamtheit aller Beobachtungen über die Mengen- und Geschwindigkeitsverhältnisse, sowie über den Einfluß der Temperatur und Schwefelsäurekonzentration haben wir die Überzeugung gewonnen, daß die beiden Vorgänge (vergl. oben die Formeln) ihrem Wesen nach verschieden sind und zwar in dem Sinne, daß die »Resorcin-Umlagerung« ein einfacher (von einem unmittelbar folgenden Zerfallsprozeß begleiteter) Additionsvorgang, die »Hydrochinon-Umlagerung« dagegen zugleich eine echte, durch die Wanderung einer Methylgruppe gekennzeichnete Umlagerungsreaktion ist¹⁾. Im Lichte dieser Auffassungsweise erscheint es begreiflich, daß sowohl Erhöhung der Temperatur als auch der Schwefelsäurekonzentration²⁾ — wohl

¹⁾ Vergl. die theoretische Mitteilung von Bamberger, diese Berichte **40**, 1893 [1907] im gleichen Heft.

²⁾ Vergl. die folgende Mitteilung von Bamberger und Brun.

beides energieliefernde Faktoren — die »Hydrochinon-Umlagerung« begünstigen.

Was den Weg betrifft, auf welchem sich die Umwandlung des Xylochinols in Xylorcindiäthyläther und Xylohydrochinonmonoäthyläther vollzieht, so ist durch uns festgestellt worden, daß Xylorcinc durch schwefelsäurehaltigen Alkohol (1 Vol. »konzentrierte« Säure: 30 Vol. absoluten Alkohol) selbst bei 3-stündigem Erhitzen auf kochendem Wasserbad und nachträglichem dreimonatlichem Stehen — abgesehen von minimaler Harzbildung — nicht verändert wird¹⁾, also bei der Bildung seines Diäthyläthers aus Xylochinol nicht in Betracht kommt.

Anders ist die Sachlage beim *p*-Xylohydrochinon, dessen Esterifizierbarkeit (durch die genannte »Mischung«) auf Grund folgender Versuche außer Zweifel steht:

1. 2 g Xylohydrochinon wurden mit 30 ccm der Mischung 4 Stunden auf kochendem Wasserbad erhitzt. Resultat: 1.9 g unverändert, 0.01—0.02 g Monoäther des Xylohydrochinons (Schmp. 80.5—81.5°), ganz wenig Harz. Kein Diäthyläther. Eine Wiederholung des Versuchs durch Dr. Baudisch ergab das gleiche Resultat.

2. 2 g Xylohydrochinon in gleicher Weise, aber 80 Tage lang bei 12—18°, behandelt, ergaben: 1.94 g reinen Monoäther, 0.16 g unverändertes Xylohydrochinon; keinen Diäthyläther.

Aus dem ersten dieser beiden Versuche ersieht man, daß unter denselben Umständen, unter welchen aus Xylochinol und der öfter erwähnten »Mischung« sehr erhebliche Mengen von Xylohydrochinonmonoäthyläther (neben Xylorcindiäthyläther) erhalten werden²⁾, Xylohydrochinon nur in winzigem Betrage esterifiziert wird. Aus diesem Grunde halte ich es für unwahrscheinlich, daß das Xylochinol unter den hier in Betracht kommenden Bedingungen über die Zwischenstufe intermediär erzeugten Xylohydrochinons³⁾ in den Monoäthyläther des letzteren übergeht. Soviel ich sehe, bleibt nur die Annahme, daß die Umwandlung des Xylochinols in die Äther des Xylorcins und des Xylohydrochinons durch Zwischenprodukte anderer Art — etwa die in der ersten⁴⁾ der vorangehenden Abhandlungen angenommenen — vermittelt wird.

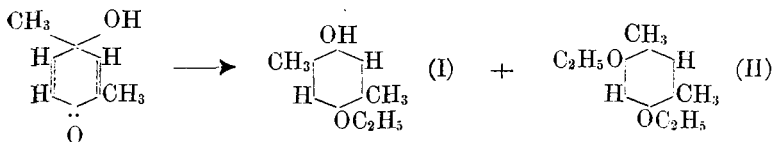
¹⁾ Bei einem zweiten Versuch blieben 1.5 g Xylorcinc 60 Tage mit 22 ccm »Mischung« stehen, ohne sich irgendwie zu verändern.

²⁾ Siehe den experimentellen Teil.

³⁾ Abgesehen von ganz geringen Mengen, welche allenfalls auf diesem Weg erzeugt sein könnten.

⁴⁾ Bamberger, diese Berichte **40**, 1893 ff. [1907].

Experimenteller Teil.

Einwirkung von schwefelsäurehaltigem Äthylalkohol auf 2.4-Dimethylchinol.

In ein auf kochendem Wasserbad befindliches Gemisch von 60 ccm absolutem Alkohol und 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure wurden 4 g 2.4-Dimethylchinol¹⁾ eingetragen. Nach 2¹/₂-stündigem Erwärmen (wahrscheinlich aber sehr viel früher²⁾) war dasselbe bis auf die letzte Spur umgewandelt. Man fügte alsdann ohne Rücksicht auf die beim Erkalten ausgeschiedenen Nadeln des *m*-Xylorcin-diäthyläthers das fünf- bis sechsfache Volumen Wasser hinzu und saugte die dadurch gefällten Krystalle nach einigem Stehen ab; ihr Gewicht betrug, nachdem sie mit Wasser ausgewaschen waren, etwa 4.5 g. Sie erwiesen sich als Gemisch von *m*-Xylorcin-diäthyläther und *p*-Xylohydrochinon-monoäthyläther. Ersterer blieb beim Auslaugen mit wenig verdünnter Natronlauge in einem Betrage von 2.4 g zurück; letzterer schied sich beim Ansäuern des alkalischen Filtrats als schwach gefärbter Krystallbrei (2 g) aus. Die saure Mutterlauge des Xylohydrochinonmonoäthyläthers wurde mit der alkoholisch-wäßrigen des

¹⁾ Der früheren Beschreibung dieses Chinols (Diese Berichte **33**, 3650 [1900]) sei nachträglich hinzugefügt, daß es auf dem Wasserbad sublimiert und unter einem Druck von 11 mm unzersetzt bei 127–128° (unkorr.) destilliert; das Destillat erstarrt zu prachtvollen Krystallen. Ob es auch bei Atmosphärendruck destillierbar ist, wurde nicht festgestellt. — Die Darstellungsmethode (Diese Berichte **33**, 3648 [1900]) ist inzwischen von Hrn. Reber und Cadgène noch verbessert worden. Siehe deren Diss., Zürich 1903.

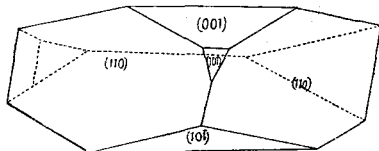
Über die Krystallform des früher (ibid. S. 3655) beschriebenen Benzoyloxylchinols teilte uns Hr. Dr. Henz folgendes mit:

Asymmetrisch. Kombination:

(001), (101), (10 $\bar{1}$), (1 $\bar{1}$ 0), (110).

Ferner sind einige Flächen untergeordneter Wichtigkeit vorhanden.

Eine optische Achsenebene tritt aus auf (001) parallel der Kante mit (10 $\bar{1}$).



²⁾ Es wurde nicht eher geprüft.

ursprünglichen Krystallgemischs vereinigt, dann ausgeäthert und das Extrakt durch Destillation mit Bredtscher Kolonne vom Lösungsmittel befreit; der stark nach Xylochinon riechende Rückstand gab an Wasserdampf noch ganz geringe Mengen der beiden bereits erwähnten Äther ab.

4 g Xylochinol ergaben demnach — abgesehen von Spuren (offenbar aus Xylohydrochinon entstandenen) *p*-Xylochinons und etwas Harz — reichlich 2.4 g *m*-Xylorcindiäthyläther und reichlich 2 g μ -Xylohydrochinonmonoäthyläther; beide Zahlenangaben beziehen sich auf ganz reine Präparate; dem Geruch nach zu urteilen, bilden sich auch Spuren von *p*-Xylenol. Weitere Versuche dieser Art sind schon in der Einleitung angeführt.

Arbeitet man in der Kälte, so verschiebt sich das Mengenverhältnis sehr erheblich zu Gunsten des *m*-Xylorcinderivats; 1 g Xylochinol beispielsweise lieferte nach 5-tägiger¹⁾, bei Zimmertemperatur durchgeführter Digestion mit 15 ccm absolutem Alkohol und $\frac{1}{2}$ ccm konzentrierter Schwefelsäure 0.9 g Xylorcindiäthyläther und nur 0.15 g Xylohydrochinonmonoäthyläther. Auch in diesem Fall war die Bildung von *p*-Xylenol und *p*-Xylochinon am Geruch deutlich erkennbar.

Die Reaktion I holt die Reaktion II bei höherer Temperatur so rasch ein, daß 3 Minuten nach dem Eintragen von 2 g Xylochinol in 30 ccm siedende »Mischung« — der Prozeß wurde alsdann durch Eingießen in die zehnfache Menge Eiswasser und gleichzeitige Abkühlung von außen plötzlich unterbrochen — bereits 0.6 g Xylorcindiäthyläther und 1 g Xylohydrochinonmonoäther, nebst Spuren von Xylohydrochinon, erzeugt waren und nur 0.5—0.6 g Xylochinol unverändert vorgefunden wurden. (Bei diesem Versuch war übrigens die relative Menge des Xylohydrochinonäthers besonders groß.) Zur Orientierung über die Geschwindigkeitsverhältnisse wurden daher folgende Versuche bei Zimmertemperatur durchgeführt:

1. 1 g Xylochinol und 30 ccm »M«. Nach dreistündigem Stehen bei 16—18° verarbeitet. Resultat: 0.3 g Xylorcindiäther, 0.05 g Xylohydrochinonmonoäther (II:I = 1:0.17). Rest unverändertes Xylochinol.

2. 4 g Xylochinol und 60 ccm »M«. Nach 20 Minuten durch Zusatz der zehnfachen Menge Wasser unterbrochen. Temperatur etwa 18°. Die sofort abfiltrierte Fällung war analysenreiner Xylorcindiäther (0.4 g). Das Filtrat enthielt das unveränderte Xylochinol und vielleicht Spuren von Xylenol oder Monoäther des Xylohydrochinons (?) oder beide. Diese Nebenprodukte höch-

¹⁾ Es wurde versäumt zu prüfen, ob die Reaktion schon vollständig abgelaufen war; wahrscheinlich war dies der Fall.

stens am Geruch, bzw. Reaktionen erkennbar. Auch minimale Mengen von Xylohydrochinon schienen vorhanden zu sein¹⁾.

Man kann *p*-Xylohydrochinonmonoäthyläther dadurch vom Xylohydrochinon unterscheiden, daß es im Gegensatz zu letzterem (äußerst wenig mit Wasserdampf flüchtigem Körper) sehr leicht übergeht, seine Farbe in alkalischer Lösung bei Luftzutritt nicht ändert, in der Kälte auf Zusatz von Eisenchlorid nicht den Geruch des *p*-Xylochinons entwickelt und beim Kochen der wäßrigen Lösung phenolähnlich riecht.

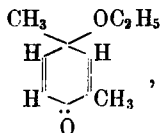
3. Wiederholung des vorigen Versuchs bei vielleicht etwas niedriger Zimmertemperatur. Dauer 30 Minuten. Durch Wasserzusatz werden 0.25 g reiner Xylorciindiäthyläther gefällt. Rest unverändertes Chinol nebst Spuren von Xylohydrochinonmonoäthyläther und Xylohydrochinon (beide durch Reaktionen nachgewiesen).

4. Bei einer Versuchsdauer von 3—4 Sekunden (Temp. 16°) war noch kein Umsatz des Xylochinols konstatierbar.

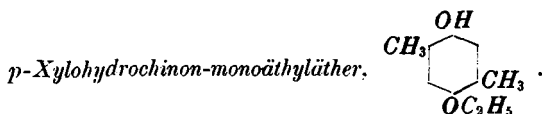
5. Wenn man die Reaktion hinreichend früh zum Stillstand bringt, läßt sich die größere Geschwindigkeit von II auch bei höherer Temperatur nachweisen. 1 g Xylochinol wurde auf einmal in 15 ccm kochendes »M« eingetragen und nach 30 Sekunden die zehnfache Menge Eiswasser unter gleichzeitiger äußerer Kühlung hinzugefügt. Der sofort abfiltrierte Niederschlag wog 0.15 g und bestand aus reinem Xylorciindiäthyläther. Insgesamt isoliert von letzterem 0.15 g, vom Xylohydrochinonmonoäther 0.08 g. Rest etwa 0.8 g unangegriffenes Chinol nebst Spuren von Xylohydrochinon. Der Versuch zeigt, wie rasch Reaktion I die andere beim Erwärmen einholt.

6. Zum Schluß sei ein mit 7-prozentiger, absolut-alkoholischer Salzsäure von Hrn. Emil Reber ausgeführter Versuch erwähnt, obwohl er mit den übrigen nicht wohl vergleichbar ist. 3 g Xylochinol wurden in 6 g obiger Säure gelöst. Die sich schwach selbst erwärmende Lösung schied, nachdem sie kaum 15 Minuten bei Zimmertemperatur gestanden hatte, reichliche Mengen reinen Xylorciindiäthyläthers ab; nach 8 Stunden betrug sein Gewicht 1.1 g. Das Filtrat dunstete man an der Luft völlig ein und verarbeitete es in üblicher Weise. Resultat: 1.75 g Xylorciindiäther, 0.5—0.6 g Xylohydrochinonmonoäther, etwas Xylenol oder Chlorxylenol (Geruch) und ungefähr 0.7 g harziger Substanzen.

¹⁾ Aus Gründen, die in der ersten der im gleichen Heft befindlichen Mitteilungen von Bamberger dargelegt sind, bemühten wir uns bei diesem Versuch, etwa als Zwischenprodukt auftretenden Xylochinoläthyläther



nachzuweisen — indes vollständig vergeblich.



Weiß, seidglänzende Nadeln vom Schmp. ¹⁾ 80.5—81.5°, in Äther spielend, in Alkohol schon in der Kälte sehr leicht, in kaltem Ligroin ziemlich leicht, in kochendem sehr leicht, in Wasser selbst bei Siedetemperatur recht schwer löslich. Ätzaugen lösen glatt. Eisenchlorid entwickelt beim Erwärmen intensiven Xylochinogeruch. Mit Dampf flüchtig. Riecht xylenolartig.

0.1274 g Sbst.: 0.3361 g CO₂, 0.1024 g H₂O. — 0.0726 g Sbst.: 0.1920 g CO₂, 0.0561 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₂. Ber. C 72.28, H 8.43.
Gef. » 71.96, 72.12, » 8.93, 8.58.

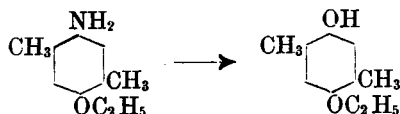
Die Verseifung des *p*-Xylohydrochinon-äthyläthers diente zur Konstitutionsbestimmung. 0.3 g ergaben nach 2-stündigem Kochen mit 3 ccm konstant siedender Jodwasserstoffsäure etwa 0.2 g reines *p*-Xylohydrochinon vom (unkorr.) Schmp. 212°. Es wurde durch das charakteristische Verhalten gegen Luft und Natronlauge, durch die Überführbarkeit in *p*-Xylochinon und zum Überfluß durch direkten Vergleich mit einem Sammlungspräparat identifiziert.

Zur Bestätigung dieses Konstitutionsbefundes diente die Synthese des *p*-Xylohydrochinon-monoäthyläthers. 2 g *p*-Xylohydrochinon wurden 4 Stunden lang mit 30 ccm absolutem Alkohol und 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad erhitzt, dann mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt und durch Destillation vom Alkohol befreit. Das Destillat enthielt außer etwas Xylohydrochinon, das (wenn auch sehr langsam) mit Dampf flüchtig ist, den zuvor beschriebenen Monoäthyläther vom Schmp. 80.5—81.5°, welcher durch Krystallisation aus kochendem Ligroin rein erhalten wurde (0.02 g). 1.8 g Xylohydrochinon wurden — zur Hauptsache im Rückstand — unverändert wiedergewonnen.

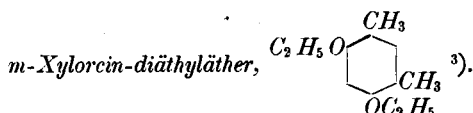
Im Interesse befriedigender Ausbeute wäre es selbstverständlich rationeller gewesen, die Synthese mittels Natriumäthylat und Jodäthyl zu bewerkstelligen; wir haben die alkoholische Schwefelsäure nur deswegen gewählt, weil wir (aus den in der Einleitung entwickelten Gründen) feststellen wollten, ob dieselbe überhaupt eine Ätherifizierung des Xylohydrochinons zu bewirken vermag.

¹⁾ Sämtliche Schmelzpunktsangaben beziehen sich, soweit nichts anderes bemerkt ist, auf abgekürzte Thermometer, bedürfen also fast keiner Korrektur.

Der Sicherheit halber wurde der nämliche Äther von Hrn. Dr. Brun¹⁾ noch auf einem anderen Wege, nämlich vom *p*-Dimethyl-*p*-phenetidin aus, dargestellt:



0.5 g (aus *p*-Xylylhydroxylamin und schwefelsäurehaltigem Alkohol nach Frl. Dr. Baum²⁾ leicht darstellbares) *p*-Dimethylphenetidin vom Schmp. 69.5° wurden in verdünnter Schwefelsäure gelöst, unbekümmert um das auskrystallisierende Sulfat diazotiert und der Diazoniumlösung durch Kochen am Rückflußkühler ihr Stickstoff entzogen. Ein alsdann durch die Flüssigkeit geleiteter Dampfstrom entführte das oben beschriebene, monoäthylierte *p*-Xylohydrochinon vom Schmp. 80.5–81.5°. Identität in allen Punkten festgestellt.



Aus erkaltendem Alkohol zollange, glasglänzende, flache Nadeln vom Schmp. 75°, schon in der Kälte leicht löslich in Ligroin, Petroläther, Benzol, Chloroform und Aceton; ziemlich schwer in kaltem, sehr leicht in kochendem Alkohol und äußerst wenig in Wasser löslich. Mit Wasserdampf flüchtig. Siedet unter 15 mm Druck bei 132° (unkorr.).

0.1727 g Sbst.: 0.4712 g CO₂, 0.1467 g H₂O. — 0.1315 g Sbst.: 0.3582 g CO₂, 0.1108 g H₂O.

C₁₂H₁₈O₂. Ber. C 74.23, H 9.28.
Gef. > 74.41, 74.28, > 9.44, 9.36.

Molekulargewichts-Bestimmung (ebullioskopisch):

0.309 g Sbst.: 13.11 g Aceton (Erhöhung 0.22°).

Ber. Mol.-Gew. 194. Gef. Mol.-Gew. 178.

Eisenchlorid entwickelt auch beim Erwärmen keinen Chinongeruch.

Durch die Verseifung des *m*-Xylorcine-diäthyläthers ließ sich seine chemische Natur feststellen. 1 g desselben wurde mit 10 g Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) 10 Stunden unter Rückflußkühlung erhitzt

¹⁾ Dissertation, Zürich 1902, S. 57. ²⁾ Dissertation, Zürich 1899.

³⁾ S. die im gleichen Heft (diese Berichte 40, 1906 ff. [1907]) erschienene Mitteilung von Bamberger über Xylochinoläther.

und das in kaltem Wasser spielend lösliche Verseifungsprodukt, welches sich durch gründliches (ca. 30-maliges) Ausäthern leicht sammeln ließ, durch Filtration von unangegriffenem Äther¹⁾ getrennt; sowohl die nach beendetem Versuch erhaltene Lösung wie das ätherische Extrakt mußten durch etwas Bisulfit von freiem Jod befreit werden. Das auf diese Weise erhaltene Xylorcin ließ sich durch Anreiben mit wenig kaltem Benzol von anhaftendem Farbstoff reinigen; einmal aus siedendem Toluol umkrystallisiert, war es rein.

Weiß, seidenglänzende Nadelchen (bei rascher Abkühlung der Benzollösung) oder perlmutterglänzende Blättchen (bei langsamem Erkalten) vom Schmp. 124—125°. Eisenchlorid ruft in der wäßrigen Lösung im ersten Augenblick eine blaugrüne Färbung, dann eine Ausscheidung hell grünlichgrauer Flocken hervor.

0.1206 g Sbst.: 0.3070 g CO₂, 0.0752 g H₂O.

C₈H₁₀O₂. Ber. C 69.56, H 7.24.

Gef. » 69.43, » 6.93.

Die Verseifung des Xylorcinäthers erfolgt auch beim Erwärmen mit sublimiertem Aluminiumchlorid, doch ist die Ausbeute an Xylorcin in diesem Fall unbefriedigend.

Um uns von der Identität des Verseifungsprodukts mit dem *m*-Xylorcin zu vergewissern, haben wir letzteres nach bekannten Methoden²⁾ dargestellt und mit dem aus Xylochinol erhaltenen Präparat in jeder Beziehung übereinstimmend gefunden. Zur Bereitung des *m*-Xylorcins wird man wohl in Zukunft dem von uns entdeckten Weg — als dem kürzeren und bequemeren — den Vorzug geben.

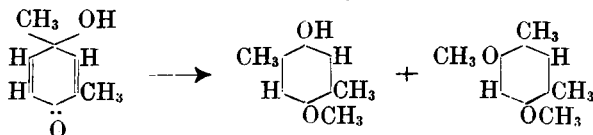
Zur Kontrolle des analytischen Resultats wurde die Synthese des *m*-Xylorcin-diäthyläthers ausgeführt, indem 0.5 g Xylorcin mit 1.1 g Jodäthyl und der alkoholischen Lösung von 0.17 g Natrium drei Stunden auf siedendem Wasserbad erwärmt wurden. Der nach Entfernung des Alkohols durch Wasserzusatz gefällte Äther schmolz nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Alkohol konstant bei 75° und erwies sich auch im übrigen identisch mit dem aus Xylochinol erhaltenen Umlagerungsprodukt.

Durch absoluten Alkohol (15 ccm) bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure (0.5 ccm) wird *m*-Xylorcin (1 g) auch bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad nicht ätherifiziert.

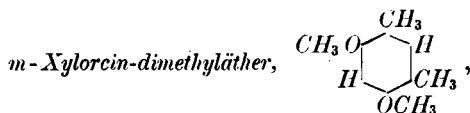
¹⁾ welcher durch nochmalige gleichartige Behandlung mit 5 g Jodwasserstoffsäure nachträglich verseift wurde.

²⁾ Vergl. Noeltig und Collin, diese Berichte **17**, 205 [1884] sowie Pfaff, *ibid.* **16**, 616 und 1138 [1883].

Einwirkung von schwefelsäurehaltigem Methylalkohol auf 2,4-Dimethyl-chinol.



Eine in der Kälte bereitete Lösung von 4 g Dimethylchinol in 40 ccm absolutem Holzgeist und 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure schied schon nach halbstündigem Stehen bei Zimmertemperatur weiße, flache Nadeln von reinem *m*-Xylorcindimethyläther ab, welche sich im Verlauf weiterer zwei Stunden erheblich vermehrten. Nach viertägigem Stehen wurden die Krystalle (2.7 g) abfiltriert; sie sowohl wie die durch Zusatz von 35 ccm Wasser nachträglich ausgeschiedenen 1.3 g erwiesen sich als analysenreiner *m*-Xylorcin-dimethyläther. Aus der Mutterlauge krystallisierten nach dem Verdünnen mit etwa 250 ccm Wasser innerhalb 15 Stunden nochmals 0.1 g desselben Körpers aus. Alle diese Anschüsse (4.1 g) erlitten bei der Behandlung mit wenig verdünnter Natronlauge keine Gewichtsabnahme, waren also frei von *p*-Xylöhydrochinonmonomethyläther.



bildet ganz flache, weiße Nadeln oder naphthalinähnliche, atlasglänzende Blättchen (bei langsamem Verdunsten der methylalkoholischen Lösung dünne, große, wasserhelle, glasglänzende Tafeln), schmilzt bei 76°, löst sich in Methyl- oder Äthylalkohol in der Hitze sehr, in der Kälte mäßig leicht, in Ligroin und Petroläther sehr leicht, in Äther, Aceton und Chloroform spielend. Mit Dampf flüchtig.

0.1375 g Sbst.: 0.3626 g CO₂, 0.1042 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₂. Ber. C 72.29, H 8.43.

Gef. » 71.93, » 8.43.

Durch siedende Jodwasserstoffsäure (D. = 1.7) wird er unter den beim Diäthyläther angegebenen Bedingungen in Jodmethyl und *m*-Xylorcin (weiße, bei 124—125° schmelzende Nadeln, charakteristische Eisenreaktion) zerlegt. Mit konzentrierter Salzsäure auf 150—160° erhitzt, verharzt er.

Umgekehrt kann er erhalten werden, wenn man zu einer methylalkoholischen, mit 2.06 g Jodmethyl versetzten Lösung von *m*-Xylorcin (1 g) eine ebensolche von Natrium (0.33 g) allmählich auf kochendem Wasserbad hinzutropfen läßt. Das nach dreistündigem Erhitzen durch

Wasser ausgeschiedene Reaktionsprodukt schmolz direkt bei 76° und änderte diesen Schmelzpunkt auch nicht beim Umkrystallisieren aus siedendem Holzgeist.



Das Filtrat jener 4.1 g Xylorcindimethyläther wurde durch Destillation vom größten Teil des Methylalkohols befreit und mit dem Verdunstungsrückstand des Kondensats gemeinsam ausgeäthert. Das Extrakt hinterließ 0.4 g schwach bräunliche, etwas nach Xylochinon riechende, glatt in Natronlauge lösliche und beim Ansäuern als gelblicher Krystallbrei wieder ausfallende Nadeln, zur Hauptsache aus dem in der Überschrift bezeichneten Körper bestehend. Ein- oder zweimal aus siedendem Ligroin unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, war der Äther analysenrein.

Derselbe bildet weiße, seidglänzende, bei 90^{o1}) schmelzende, mit Dampf flüchtige Nadeln, und ist in Methyl- oder Äthylalkohol, Äther, Chloroform, Aceton sehr leicht, in kochendem Ligroin leicht, in kaltem ziemlich schwer und in siedendem Wasser mäßig leicht löslich. Eisenchlorid ruft beim Erwärmen den intensiven Geruch des *p*-Xylochinons hervor. Chlorkalk erzeugt in der wäßrigen Lösung eine kaum gefärbte, schwache Trübung.

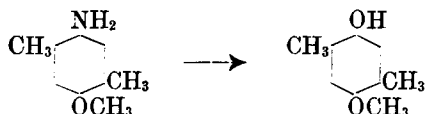
0.0612 g Sbst.: 0.1600 g CO₂, 0.0457 g H₂O

C₉H₁₂O₂. Ber. C 71.05, H 7.89.

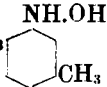
Gef. » 71.30, » 8.29.

Mit konstant siedender Jodwasserstoffsäure (2.5 ccm) gekocht, liefert er (0.2 g) neben Jodmethyl *p*-Xylohydrochinon (weiße, bei 212° (unkorr.) schmelzende Nadeln aus erkaltendem Benzol, charakteristisches Verhalten gegen Lauge und Luft und gegen Eisenchlorid).

Zum Überfluß wurde noch die Synthese des *p*-Xylohydrochinon-methyläthers aus Dimethyl-*p*-anisidin:



1) Das aus Xylochinol dargestellte Präparat schmolz infolge der Anwesenheit einer geringen, analytisch nicht nachweisbaren Verunreinigung bei 88°, das synthetische bei 90°, die Mischung in der Mitte. Die Identität ist auf Grund direkten Vergleichs zweifellos.

ausgeführt, wclch letzteres sehr leicht durch Einwirkung von holzgeistiger Schwefelsäure auf *p*-Xylylhydroxylamin, CH_3  erhalten werden kann¹⁾.

0.5 g der Anisidinbase wurden in 0.3 ccm konzentrierter Schwefelsäure + 50 ccm Wasser in der Hitze gelöst und nach dem Abkühlen (ohne Rücksicht auf das auskristallisierte Sulfat) mit 0.23 g Natriumnitrit unter Eiskühlung diazotiert.

Nachdem die Diazoniumlösung bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung auf kochendem Wasserbad erhitzt war, kristallisierten aus der von wenig Harz filtrierten Flüssigkeit beim Erkalten seidenglänzende, bräunlichgelbe, rückstandslos in Ätzlaugen lösliche Nadeln, welche nur einmaliger Kristallisation aus kochendem Ligroin oder Wasser bedurften, um weiß und analysenrein zu sein. Schmp. 90°. Identität mit dem aus 2.4-Dimethylchinol erhaltenen Präparat zweifellos.

Resultat: 4 g 2.4-Dimethylchinol lieferten bei 18° unter der Einwirkung von Holzgeist und Schwefelsäure: 4.1 g analysenreinen *m*-Xylorcindimethyläther und 0.3 g analysenreinen *p*-Xylohydrochinonmonomethyläther nebst Spuren von *p*-Xylochinon.

Der Einfluß der Temperatur äußert sich im gleichen Sinne wie bei dem anfangs bezeichneten »Äthylversuch«; auch bei Anwendung von Methylalkohol wird durch Erhöhung der Temperatur die Umlagerung erheblich zugunsten der Methylwanderung verschoben. Als Beweis sei folgender Ansatz erwähnt:

In die siedende Mischung von 30 ccm absolutem Holzgeist und 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure wurden 2 g Xylochinol eingetragen. Nach dreistündigem Erwärmen (wahrscheinlich aber schon viel früher) war die Umsetzung beendet. Bei der in früher angegebener Weise durchgeführten Verarbeitung wurden erhalten: 1.4 g analysenreiner *m*-Xyloreindimethyläther und 0.5 g analysenreiner *p*-Xylohydrochinonmonomethyläther. Das Verhältnis der beiden Umlagerungsprodukte ist also in diesem Fall etwa 1:0.36, während es bei dem in der Kälte ausgeführten Versuch annähernd 1:0.07 war.

Einwirkung von schwefelsäurehaltigem Normalpropylalkohol auf 2.4-Dimethylchinol.

Die Lösung von 2 g Xylochinol in 30 g absolutem Propylalkohol und 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure blieb sich einige Monate bei Zimmertemperatur überlassen; daß die Aufarbeitung erst nach so langer Zeit erfolgte, hatte zufällige Ursachen. Nach 6—7 Tagen war kein Xylochinol mehr nachzuweisen. Die Lösung wurde mit 90 ccm Wasser versetzt, vom größten Teil des Propylalkohols durch Destilla-

¹⁾ vergl. Dissert. von Marie Baum, Zürich 1899.

tion befreit und, nachdem sie mit dem Verdunstungsrückstand des Kondensats vereinigt war, erschöpfend ausgeäthert. Der Ätherrückstand — 2.75 g eines bräunlichen, nach Xylochinon riechenden, bald krystallinisch erstarrendes Öles — hinterließ nach wiederholter Extraktion mit wenig verdünnter Natronlauge reichlich 1.4 g reinen



welcher zum Zweck der Analyse (unnötiger Weise) aus ganz wenig heißem Alkohol umkrystallisiert wurde. Er bildet weiße, seideglänzende, bei 33.5° schmelzende Nadeln, ist leicht in Äther, Aceton, Chloroform, Alkohol und sogar Petroläther, ziemlich schwer selbst in kochendem Wasser löslich und leicht mit Dampf flüchtig.

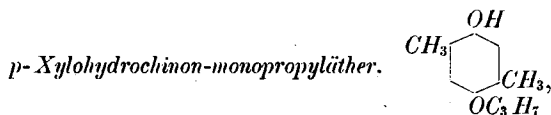
0.1491 g Sbst.: 0.4145 g CO₂, 0.1333 g H₂O.

C₁₄H₂₂O₂. Ber. C 75.68, H 9.91.

Gef. » 75.82, » 9.93.

Kochende Jodwasserstoffsäure verseift den Äther zu *m*-Xylorcin (weiße Nadeln vom konstanten Schmp. 124—125°, Eisenreaktion).

Das alkalische Filtrat des Xylorcindipropyläthers scheidet beim Ansäuern 1.1 g ziemlich reinen (bei 60—68° schmelzenden)



ab, welcher einmal aus wenig kochendem Ligroin (Tierkohle) umkrystallisiert, analysenrein ist.

Weiß, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 75°, sehr leicht in Äther, Alkohol, Chloroform, Aceton, kochendem Ligroin, mäßig leicht in kaltem Ligroin, schwer in kochendem Wasser und äußerst wenig in kaltem löslich. Leicht mit Dampf flüchtig und schon in der Kälte mit Eisenchlorid starken Xylochinongeruch entwickelnd.

0.1556 g Sbst.: 0.4184 g CO₂, 0.1260 g H₂O.

C₁₁H₁₆O₂. Ber. C 73.33, H 8.88.

Gef. » 73.34, » 8.99.

Der Rückstand der Ligroinmutterlauge liefert bei der Dampfdestillation weitere Mengen desselben Äthers in reinem Zustand. Das wäßrige Filtrat des mit Säure gefällten *p*-Xylohydrochinonpropyläthers gibt an Äther 0.07 g einer halbfesten Materie ab, welche aus *p*-Xylenol und dem eben erwähnten Äther zu bestehen scheint.

Resultat: Aus 2 g Xylochinol und schwefelsäurehaltigem *n*-Propylalkohol wurden erhalten (bei 18°): 1.4 g analysenreiner *m*-Xylor-

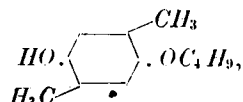
cindipropyläther und 0.95 g analysenreiner *p*-Xylohydrochinonmonopropyläther; außerdem anscheinend äußerst geringe Mengen *p*-Xylenol und Spuren von *p*-Xylochinon.

Als der Versuch auf kochendem Wasserbad (Erhitzungszeit 4 Stdn.) wiederholt wurde, ergaben sich 1.7 g Xylohydrochinonmonopropyläther (Schmp. 75°) und 0.68 g Xylorcindipropyläther (Schmp. 33.5°).

Einwirkung von schwefelsäurehaltigem Normalbutylalkohol auf 2,4-Dimethyl-chinol.

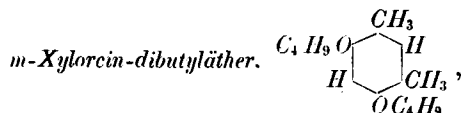
Nachdem die Lösung von 2 g Xylochinol in 30 g *n*-Butylalkohol bei Gegenwart von 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure 12 Tage lang bei Zimmertemperatur gestanden hatte, war kein Chinol mehr nachzuweisen. Man entfernte die Schwefelsäure durch mehrmaliges Ausschütteln mit wenig Wasser, destillierte etwa zwei Drittel des Butylalkohols ab und brachte den Rest der Flüssigkeit im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockne. Beim Durchschütteln des Rückstands mit normaler Natronlauge und Äther gingen 2.7 g in letzteren über, während 0.1 g in der wäßrigen Schicht verblieben und erst nach dem Ansäuern von Äther aufgenommen wurden. Sie gingen bei der Dampfdestillation unter Zurücklassung dunklen Harzes als schwach gelbliche, erst allmählich erstarrende Öltropfen über.

Der Schmelzpunkt der auf Ton abgesaugten Krystalle lag bei 40—45°. Zum Umkrystallisieren fehlte es an Material. Ohne Zweifel

lag der *Monobutyläther des p*-Xylohydrochinons, ,

vor, denn die Substanz löste sich glatt in Alkalien, fiel beim Ansäuern unverändert aus und entwickelte, mit Eisenchlorid erwärmt, intensiven Geruch nach *p*-Xylochinon.

Jene in Ätzlauge unlöslichen 2.7 g hinterblieben nach Entfernung des Äthers als schwarzbraunes, in der Kältemischung erstarrendes und bei Zimmertemperatur wieder flüssiges Öl. Aus der konzentrierten, alkoholischen Lösung desselben krystallisierten bei kurzer Abkühlung mit Eis farblose, atlasglänzende Blättchen:



der aber erst nach siebenmaligem Umlösen aus Alkohol (zur Erzielung der Krystallisation mußte jedesmal auf 0° abgekühlt werden) den konstant bleibenden Schmelzpunkt von 42° zeigte. In Äther, Ligroin,

warmem Alkohol und Benzol sehr leicht, ziemlich schwierig in eiskaltem Alkohol und äußerst wenig in Wasser, selbst kochendem, löslich. Mit Dampf nur langsam flüchtig.

0.1079 g Sbst.: 0.3021 g CO₂, 0.1011 g H₂O.

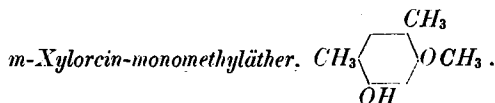
C₁₆H₂₆O₂. Ber. C 76.80, H 10.40.

Gef. » 76.36, » 10.41.

Durch kochende Jodwasserstoffsäure (D. = 1.7) wird der Äther zu *m*-Xylorcin (Schmp. 124—125°, Eisenreaktion) verseift. In analysenreinem Zustand wurden nur 0.2 g Xylorcindibutyläther isoliert; der Rest ist mit einem anderen (öligem?) Körper gemengt, über dessen Natur wir nicht ins klare kommen konnten, und dessen Entstehung möglicherweise auf Verunreinigungen des käuflichen Butylalkohols zurückzuführen ist.

Anhang.

Da die Möglichkeit vorlag, daß die *m*-Xylorcindialkyläther durch die ätherifizierende Wirkung der schwefelsäurehaltigen Alkohole aus primär erzeugten sauren Äthern hervorgehen, haben wir den (bisher unbekanntem) Xylorcinmonomethyläther dargestellt und sein Verhalten gegenüber Methylalkohol bei Anwesenheit englischer Schwefelsäure geprüft.



In die auf kochendem Wasserbad befindliche Lösung von 1.6 g *m*-Xylorcin und der gleichen Menge Jodmethyl in 5 ccm absolutem Holzgeist ließ man im Verlauf einer halben Stunde langsam eine aus 0.26 g Natrium und 8 ccm trockenem Methylalkohol bereitete Methylatlösung eintropfen. Nachdem die letzten Reste derselben mit etwas Holzgeist nachgespült waren, wurde die Lösung noch 2½ Stunden erhitzt, dann größtenteils eingedampft und mit verdünnter Natronlauge versetzt. Die durch dieselbe ausgeschiedenen weißen Blätter (0.25 g) stellten reinen Xylorcindimethyläther vom Schmp. 76° (s. oben) dar. Im Filtrat befand sich der beim Ansäuern als bald erstarrendes Öl ausfallende Monomethyläther. Er wurde abfiltriert, mit Dampf übergetrieben und war dann analysenrein (0.5 g).

Seidenglänzende, weiße, verfilzte Nadeln (aus erkaltendem Ligroin) vom Schmp. 78°. Löslichkeit:

Alkohol, Aceton, Äther: leicht — Petroläther und Wasser: auch kochend schwer — Ligroin: kochend leicht, kalt schwer. Alkalien lösen glatt. Eisenchlorid bewirkt in der wäßrigen Lösung eine milchige, weiße Trübung.

0.1100 g Sbst.: 0.2866 g CO₂, 0.0815 g H₂O.

C₉H₁₂O₂. Ber. C 71.05, H 7.89.

Gef. » 71.06, » 8.23.

Nachdem 0.45 g dieses Äthers 6 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung von 4.5 ccm absolutem Holzgeist + 0.22 ccm konzentrierter Schwefelsäure überlassen waren, konnten dieselben qualitativ und quantitativ unverändert wiedergewonnen werden.

Dasselbe Resultat ergab ein 12 Stunden lang auf kochendem Wasserbad zum Zweck der Kontrolle durchgeführter Versuch.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des Eidgenöss. Polytechnikums,
Okt. 1900 bis Juli 1901.

261. Eug. Bamberger und Josef Brun: Über die Einwirkung alkoholischer Schwefelsäure auf 2.4-Dimethyl-chinol.

(Eingegangen am 30. März 1907.)

Wie sehr die Wirkung von Säuren auf Chinole von äußeren Umständen beeinflusst wird, hatten wir zu beobachten Gelegenheit, als wir den ersten der in der voranstehenden Abhandlung beschriebenen Versuche unter Anwendung konzentrierterer alkoholischer Schwefelsäure wiederholten. Während der Äthylalkohol bei Gegenwart von wenig englischer Schwefelsäure das 2.4-Xylochinol bei Zimmertemperatur zur Hauptsache in *m*-Xylorcindiäthyläther und in kleinerem Betrag in *p*-Xylohydrochinonmonoäthyläther nebst Spuren von *p*-Xylohydrochinon und *as-m*-Xylenol umwandelt¹⁾, bleibt bei hinreichender Vermehrung der Säure der Ertrag an *p*-Xylohydrochinonmonoäthyläther zwar annähernd derselbe, der *m*-Xylorcindiäthyläther aber verschwindet gänzlich unter den Reaktionsprodukten; dafür wächst die Menge des *as-m*-Xylenols und die des *p*-Xylohydrochinons, und es entstehen außerdem Körper, welche unter den von Bamberger und Frei gewählten Versuchsbedingungen¹⁾ überhaupt nicht angetroffen wurden: *p*-Xylohydrochinondiäthyläther (sehr wenig), eine amorphe Säure, anscheinend von der Formel C₁₁H₁₂O₂, und ein prächtig krystallisierendes Phenol, in welchem das bisher unbekannte Dixylenol (s. unten Formel I)

¹⁾ Vergl. die voranstehende Arbeit. Theoretisches in der ersten Mitteilung von Bamberger im gleichen Heft dieser Berichte (S. 1893 ff.).