

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.

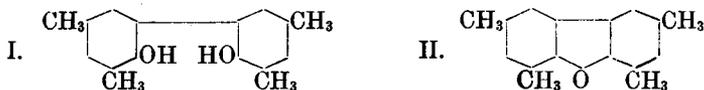
261. Eug. Bamberger und Josef Brun: Über die Einwirkung alkoholischer Schwefelsäure auf 2.4-Dimethyl-chinol.

(Eingegangen am 30. März 1907.)

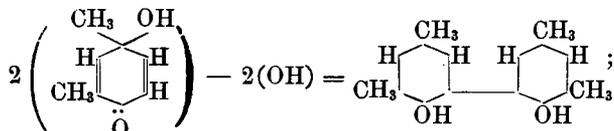
Wie sehr die Wirkung von Säuren auf Chinole von äußeren Umständen beeinflusst wird, hatten wir zu beobachten Gelegenheit, als wir den ersten der in der voranstehenden Abhandlung beschriebenen Versuche unter Anwendung konzentrierterer alkoholischer Schwefelsäure wiederholten. Während der Äthylalkohol 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.).

vorliegt¹⁾. Daß bei seiner Bildung aus dem monocyclischen Xylochinol die Bindung der beiden Benzolkerne in Orthostellung zu den Hydroxylgruppen erfolgt, schließen wir aus dem Umstand, daß das Dixylenol beim Erhitzen auf höhere Temperatur unter Einbuße einer Molekel Wasser in eine ausnehmend beständige, in Alkalien unlösliche Substanz von der Formel $C_{16}H_{16}O$ übergeht, die aller Wahrscheinlichkeit nach ein tetramethyliertes Dibenzofuran repräsentiert (s. Formel II).

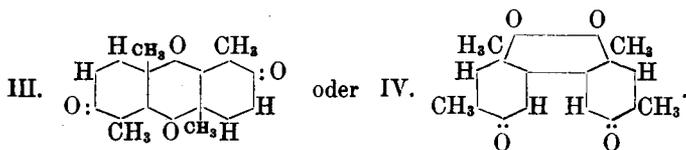


Die Bildung des Dixylenols aus Xylochinol und alkoholischer Schwefelsäure ist — ebenso wie diejenige des *as-m*-Xylenols — das Resultat eines Reduktionsvorgangs:

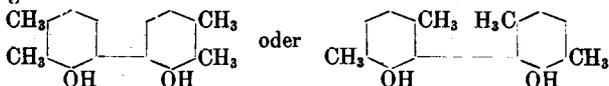


dementsprechend entstehen andererseits auch Oxydationsprodukte. Als solche sind die bereits erwähnte amorphe Säure und wahrscheinlich auch die nicht unbeträchtlichen Harzmengen zu betrachten, welche bei Anwendung minder konzentrierter alkoholischer Schwefelsäure fast gänzlich fehlen.

Einmal fanden wir unter den Produkten der Einwirkung alkoholischer Schwefelsäure auf Xylochinol, neben den schon genannten Stoffen, geringe Mengen goldgelb gefärbter Nadelchen von sehr hohem Schmelzpunkt, deren Zusammensetzung der Formel $C_{16}H_{16}O_4$ zu entsprechen scheint. Ob dieselben ein chinonartiges Oxydationsprodukt des Xylochinols von einer der Formeln III oder IV darstellen, haben wir



¹⁾ Bei dieser Formel ist die Annahme gemacht, daß keine Methylwanderung stattfindet. Ohne diese kämen auch die Formeln



in Betracht.

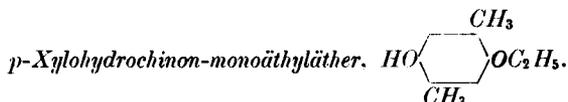
leider nicht entscheiden können, da das Material nur eben zu einer Analyse ausreichte und durch Wiederholung des Versuchs nicht neu beschafft werden konnte.

Experimentelles.

18 g 2,4-Xylochinol wurden in 6 Portionen zu je 3 g mit der $3\frac{1}{2}$ -fachen Menge alkoholischer Schwefelsäure (1 Vol. engl. Schwefelsäure + 2 Vol. absol. Alkohol) übergossen; der bald eintretenden Erwärmung ließ sich durch Kühlung mit Wasser vorbeugen. Die Fläschchen blieben unter zeitweiligem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen, bis mit Natronlauge und Luft kein Chinol mehr nachgewiesen werden konnte; das war nach etwa 22 Stunden der Fall.

Als dann wurde der sirupdicke, rotbraune, nach Xylenol riechende Inhalt der Gefäße mit Wasser versetzt und ohne Rücksicht auf den dadurch ausgeschiedenen schwarzen Teer der abgestuften Wasserdampfdestillation unterworfen; von dem Rückstand R wird unten die Rede sein.

Zuerst ging eine klare, wäßrig-alkoholische Lösung über, die bei gelinder Temperatur verdunstet wurde und deren Rückstand zum folgenden Destillat kam; dieses enthielt anfangs rotbraune, xylenolartig riechende Öltröpfen, später Krystalle¹⁾. Aus dem abgekühlten Kondensat schossen bei kurzem Stehen weiße, radial gruppierte Nadeln an, die abgesaugt und von anhaftendem Öl durch Waschen mit wenig Petroläther befreit wurden. Die Krystalle schmolzen, auf Ton getrocknet, direkt bei 80—81°, aus heißem Ligroin umkrystallisiert konstant bei 80.5—81.5°²⁾ und erwiesen sich bei direktem Vergleich identisch mit dem in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen.



Das mit Öltröpfchen durchsetzte Filtrat wurde erst mit Petroläther und dann im Extraktionsapparat mit gewöhnlichem Äther durchgeschüttelt; der erstere Auszug heiße I, der zweite II. Näheres darüber folgt später.

Das zweite Dampfdestillat enthielt weiße, bei 80.5—81.5° schmelzende Krystallflocken von reinem *p*-Xylohydrochinonmonoäther; die Krystalle des dritten Destillats (Schmp. 72—73°) bestanden aus einer

¹⁾ Sobald Krystalle im Kühlrohr erschienen, wurde die Vorlage gewechselt. Das nun zunächst folgende Destillat wird als zweites bezeichnet.

²⁾ Sämtliche Schmelzpunkte sind an abgekürzten Thermometern bestimmt.

(durch wiederholte, fraktionierte Dampfdestillation trennbaren) Mischung von diesem Äther und Dixylenol, welches schließlich im vierten Destillat so angereichert war, daß die darin suspendierten Krystalle direkt bei 117—118° schmolzen. Zur Reindarstellung des

*Dixylenols*¹⁾

wurden diese Krystallflocken (0.6 g) aus einer Mischung von Petroläther und Ligroin umgelöst, bis sie den konstanten Schmp. 137.5—138° (Bad 120°) zeigten²⁾. Aus verdunstendem Äther oder langsam erkaltendem Ligroin erhält man prächtige, anscheinend rhombische Platten, bei rascher Abkühlung kurze, weiße, stark glänzende Nadeln.

0.1441 g Sbst.: 0.4179 g CO₂, 0.0998 g H₂O

C₁₆H₁₈O₂. Ber. C 79.34, H 7.44.

Gef. » 79.11, » 7.70.

Molekulargewichtsbestimmung nach Landsberger in Aceton, $k = 18.319$.

I. 0.4314 g Sbst., 12.02 g Aceton: 0.27° Erhöhung. — II. 0.396 g Sbst., 7.34 g Aceton: 0.405° Erhöhung.

Mol.-Gew. Ber. 242. Gef. 243.5, 244.3.

Das Dixylenol löst sich sehr leicht in Alkohol und Äther, leicht in siedendem, ziemlich schwer in kaltem Ligroin, mäßig in warmem Petroläther, sehr schwer in kaltem und wenig in Wasser. Von Ätzlaugen wird es glatt gelöst. Mit Wasserdampf ist es nur langsam flüchtig.

Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung olivgrün; Wasserzusatz verleiht der Farbe einen grauen Ton.

*Tetramethyl-dibenzofuran*³⁾.

In der Absicht, den dem Dixylenol zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff kennen zu lernen, mischten wir 0.5 g des ersteren mit der 12-fachen Menge Zinkstaub und erhitzen das Gemenge auf dem Verbrennungsofen. Das krystallinisch erstarrende Destillat wurde mit Dampf übergetrieben, das Kondensat abfiltriert und mit verdünnter Natronlauge in einen darin löslichen und einen unlöslichen Teil zerlegt. Ersterer (0.25 g) war unverändertes Dixylenol, letzterer (0.2 g) nicht Dixylyl, sondern das in der Überschrift bezeichnete Anhydrid des Dixylenols.

0.1055 g Sbst.: 0.3314 g CO₂, 0.0669 g H₂O.

1) Bezüglich der Formel siehe die Einleitung.

2) Bei 136° beginnendes Sintern.

3) Bezüglich der Formel siehe die Einleitung.

$C_{16}H_{16}O$. Ber. C 85.71, H 7.14.
Gef. » 85.67, » 7.04.

Zum Beweise, daß dieses Xylenolderivat nicht durch die Reduktionswirkung des Zinkstaubs, sondern lediglich durch die hohe Temperatur aus dem Dixylenol erzeugt wird, haben wir eine Mischung von 0.15 g des letzteren mit der 20-fachen Menge Seesand bis zur schwachen Rotglut erhitzt und (neben 0.05 g unangegriffenem Ausgangsmaterial) wiederum 0.06 g des Dixylenolanhydrids erhalten.

Dasselbe krystallisiert aus 90-prozentigem Alkohol in weißen, perlmutterglänzenden, beiderseitig zugespitzten Blättchen vom Schmp. 90—90.5° (Bad 80°), löst sich leicht in kochendem Alkohol, viel weniger in kaltem, leicht in Äther und Aceton, kaum in Wasser, ist rasch mit Dampf flüchtig und wird nicht von Alkalien aufgenommen.

Aus den oben als 2, 3 und 4 bezeichneten Destillaten ist durch Filtration und nachfolgendes Umkrystallisieren sowohl Xylohydrochinonäthyläther wie Dixylenol erhalten worden. Wir haben noch hinzuzufügen, daß auch der im Kondenswasser gelöste Inhalt dieser drei Destillate (abgesehen von ganz wenig Xylenol) nichts anderes enthielt. Das Ätherextrakt¹⁾ der vereinigten Filtrate hinterließ eine gelbbraune, stark nach Chinon und etwas nach Xylenol riechende Krystallkruste (3.2 g), welche nach Zusatz von schwefliger Säure (die das *p*-Xylochinon in das nur sehr schwer mit Dampf flüchtige Xylohydrochinon verwandeln sollte) nochmals fraktioniert mit Wasserdampf destilliert wurde. Zuerst ging *p*-Xylohydrochinonmonoäthyläther mit wenig im Kondenswasser gelösten *as-m*-Xylenol, später ohne weiteres bei 130° schmelzendes, also schon ziemlich reines Dixylenol über. Aus dem schwer flüchtigen Kolbeninhalt ließ sich reines *p*-Xylohydrochinon (Schmp. 212°) in einer Menge von etwa 1.6 g isolieren.

Aus dem Filtrat des allerersten Dampfdestillats wurden zwei Auszüge hergestellt, ein petrolätherischer und ein ätherischer, eingangs als I bzw. II bezeichnet; letzterer ist mit dem zuletzt behandelten Ätherextrakt gemeinsam verarbeitet worden, bedarf daher keiner weiteren Besprechung. I hinterließ als Rückstand ein intensiv nach Xylenol riechendes, in Ätzlauge bis auf eine dünne Krystallhaut lösliches Öl. Es wurde in verdünntem Natron aufgenommen, der nichtsaure Bestandteil filtrierte und bis zur Schmelzpunktskonstanz aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert; er erwies sich als

¹⁾ Mit dem auch der früher mit II bezeichnete Ätherauszug vereinigt wurde.



durch seine Dampfflüchtigkeit, seinen pfefferminzähnlichen Geruch, seinen Schmelzpunkt von 106—107°, seine Krystallform und vor allem durch die Eigenschaft, mittels siedender Jodwasserstoffsäure (D. = 1.7) in Jodäthyl und *p*-Xylohydrochinon (Schmp. 212°) zerlegbar zu sein. Das wäßrig-alkalische Filtrat dieses Äthers schied beim Ansäuern 2 g

as-m-Xylenol, $CH_3 \begin{array}{c} \diagup CH_3 \\ \diagdown \end{array} OH$, ab; es wurde mit Äther gesammelt und sowohl als solches, wie in Form des prächtig krystallisierenden Nitroxylens, $C_6H_2(CH_3)^1(CH_3)^3(OH)^6(NO_2)^5$, vom Schmp. 71—72° identifiziert.

Es erübrigt noch, die am Beginn des experimentellen Teils als R bezeichneten Reaktionsprodukte zu besprechen. Sie wurden heiß filtriert, wobei etwa 10 g einer pechartigen, bald erstarrenden Masse M zurückblieben; aus der mit Schwefeldioxyd versetzten Lösung ließen sich durch oftmaliges Ausäthern annähernd 0.1 g reines *p*-Xylohydrochinon (Schmp. 212° unkor.) isolieren.

M ging bei der Behandlung mit verdünnter Natronlauge bis auf 0.2 g eines goldgelben Pulvers in Lösung und fiel in einer Menge von 8 g beim Ansäuern als sehr voluminöser, schwarzbrauner Niederschlag wieder aus. Da diese Säure allen Krystallisationsversuchen hartnäckig trotzte, so wurde sie so oft in Lauge gelöst und mit Salzsäure gefällt, bis sie aschefrei war. Dunkelbraunes, amorphes Pulver, für dessen Reinheit wir begreiflicherweise keine Bürgschaft übernehmen können. Seine Zusammensetzung entspricht etwa der Formel $C_{11}H_{12}O_2$.

0.1190 g Sbst.: 0.3277 g CO_2 , 0.0715 g H_2O .

$C_{11}H_{12}O_2$. Ber. C 75.00, H 6.82.

Gef. > 75.10, > 6.68.

Jene 0.2 g alkaliunlösliches, gelbes Pulver sind der in der Einleitung erwähnte chinonartige Körper, dem möglicherweise eine der Formeln III oder IV (S. 1950) zuzuweisen ist. Aus siedendem Amylalkohol krystallisiert er in hell goldgelben, flachen, atlasglänzenden Nadelchen vom konstanten Schmp. 297—298° (unkorr.); wenig löslich in kochendem Alkohol, erheblich in siedendem Xylol und besonders Cumol. Sublimiert beim Erhitzen unter teilweiser Verkohlung als Netzwerk feiner, lichtgelber Nadeln. Durch Zinkstaub und Eisessig wird er selbst in der Hitze nicht reduziert.

¹⁾ Städel und Hölz, diese Berichte 18, 2923 [1885].

0.1215 g Subst.: 0.3156 g CO₂, 0.0694 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₄. Ber. C 70.59, H 5.88.

Gef. » 70.84, » 6.34.

Ein zweiter Versuch, bei welchem 40 g Xylochinol (in Portionen von je 5 g) mit der 4-fachen Menge alkoholischer Schwefelsäure umgesetzt wurden, ergab den chinonartigen Körper vom Schmp. 297—298° nicht wieder.

Art und (ungefähre) Menge der aus 2.4-Dimethylchinol und äthylalkoholischer Schwefelsäure erhaltenen Reaktionsprodukte ergeben sich aus folgender Zusammenstellung.

	Versuch I (aus 18 g)	Versuch II (aus 40 g)
<i>p</i> -Xylohydrochinonmonoäthyläther . . .	3.4 g	8.7 g
<i>p</i> -Xylohydrochinondiäthyläther . . .	wenig	wenig
Amorphe Säure (C ₁₁ H ₁₂ O ₂ ?) . . .	8 g	12 g
Chinonartiger Körper C ₁₆ H ₁₆ O ₄ . . .	0.2 g	nicht
<i>as-m</i> -Xylenol . . .	2 g	8.7 g
<i>p</i> -Xylohydrochinon . . .	1.7 g	2.2 g
Dixylenol . . .	0.5 g	1.9 g

Harz.

Zur Klärung der Frage, ob die beiden Äther des *p*-Xylohydrochinons aus letzterem durch nachträgliche Esterifizierung¹⁾ entstanden sind, wurden 1.8 g Xylohydrochinon 24 Stunden lang mit der 4-fachen Gewichtsmenge alkoholischer Schwefelsäure (1 Vol. engl. Säure zu 2 Vol. absolutem Alkohol) in Berührung gelassen. Resultat: 0.29 g Monoäther, 1.55 g unverändertes Hydrochinon, gar kein Diäthyläther²⁾.

Auf Grund dieses Versuchs halten wir es für ziemlich wahrscheinlich, daß das Xylohydrochinon bei der Entstehung der beiden Xylohydrochinonäther aus Xylochinol nicht als Zwischenstufe auftritt.

Zürich, Analyt.-chem. Laboratorium des Eidgenössischen Polytechnikums.

¹⁾ Dissertation von Josef Brun, Zürich 1902 (S. 58); Dissertation von O. Horber, Zürich 1906, und diese Berichte **36**, 2041 [1903]. Es sei ausdrücklich betont, daß die von Bamberger und Frei verwendete »alkoholische Schwefelsäure« (siehe die vorangehende Mitteilung) wesentlich anders zusammengesetzt war.

²⁾ Versuch von Dr. Baudisch.