

	Auf wasserfreie Substanz umgerechnete Werte für		Berechnet für Na ₂ CO ₃
	Analyse 1 %	Analyse 2 %	
Na ₂ O	45.07	46.49	44.92
CO ₂	32.66	31.22	31.87
aktiver Sauerstoff	22.24	22.28	23.19

Die Haltbarkeit dieses Salzes ist wiederum viel geringer wie die des entsprechenden Bicarbonats, was sich auch beim Trocknen der Substanz und beim längeren Aufbewahren zeigte.

Die obigen Verfahren sollen zur Darstellung von Percarbonaten anderer Elemente benutzt werden.

Organisches Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule Berlin.

52. T. Kumagai und R. Wolfenstein: Über die Einwirkung von Kaliumpersulfat auf *p*-Kresol.

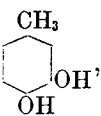
(Eingegangen am 23. Januar 1908.)

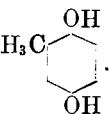
Bei der Einwirkung von Kaliumpersulfat auf aromatische Kohlenwasserstoffe mit Alkylseitenketten gelangten Moritz und Wolfenstein¹⁾ zu den entsprechenden Dibenzylkohlenwasserstoffen, so z. B. von Toluol zum Dibenzyl. In analoger Weise erhielten Kattwinkel und Wolfenstein²⁾ aus dem *p*-Tolunitril das *p*-Dicyandibenzyl.

Diese Reaktionseinwirkung des Kaliumpersulfats haben wir nun auf das *p*-Kresol angewandt, um auf diese Weise zu einem Dioxydibenzyl zu gelangen. Es tritt auch hierbei, wenn die Einwirkung des Kaliumpersulfats auf *p*-Kresol in *neutraler* Lösung vor sich geht, eine derartige Kondensation ein. Über das so entstehende Dioxydibenzyl wird an anderer Stelle publiziert werden; hier aber soll über eine eigenartige Atomverschiebung der Methylgruppe berichtet werden, die bei der Einwirkung des Kaliumpersulfats auf *p*-Kresol in *saurer* Lösung stattfindet. Hierbei tritt nämlich in der Hauptsache keine Kondensation der Kresolkerne zu einer Dibenzylverbindung ein, sondern es wird dem Kresolmolekül bloß ein Sauerstoffatom zugeführt.

¹⁾ Diese Berichte **32**, 432 [1899]. ²⁾ Diese Berichte **34**, 2423 [1901].

Das so entstehende Dioxytoluol erwies sich nun aber nicht als

das erwartete 3,4-Dioxytoluol $C_6H_3(CH_3)(OH)^2(OH)^4$ , son-

dern als das Homohydrochinon $C_6H_3(CH_3)(OH)^2(OH)^5$ .

Die Entstehung dieser Verbindung ist recht bemerkenswert dadurch, daß zur Bildung des Homohydrochinons aus dem Parakresol eine Verdrängung der Methylgruppe aus ihrer ursprünglichen Stellung durch die Hydroxylgruppe stattgefunden haben muß.

Die Ausführung des Versuchs geschah so, daß *p*-Kresol (145 g) mit Kaliumpersulfat (185 g) und verdünnter Schwefelsäure (500 ccm Wasser und 25 ccm konzentrierte Schwefelsäure) bei 70–80° energisch durcheinander gerührt wurde. Nach 4–5 Stunden war alles Persulfat verbraucht. Das auf der Flüssigkeit schwimmende dunkle Öl wurde abgehoben, im Vakuum (10 mm) zuerst vom Kresol befreit und dann weiter fraktioniert destilliert, wobei die von 180–220° übergehende Fraktion (22 g) in der Winterkälte zum Krystallisieren gebracht wurde. Diese Krystalle wurden zur weiteren Reinigung aus Benzol umkrystallisiert.

Die so entstandene Verbindung besitzt den Schmelzpunkt 124 bis 125°. Sie ist in kaltem Wasser leicht löslich, wodurch sich ihre Trennung von dem immer etwas mitentstehenden, in Wasser schwer löslichen Dioxydibenzyl erreichen läßt.

0.1778 g Sbst.: 0.4450 g CO₂, 0.1073 g H₂O.

C₇H₈O₂. Ber. C 67.7, H 6.4.

Gef. » 67.5, » 6.6.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.3135 g Sbst., in 11.026 g Äther gelöst, ergaben eine Siedepunktserhöhung von 0.50°.

C₇H₈O₂. Ber. 124. Gef. 120.

Das Homohydrochinon löst sich leicht in Alkohol und Äther, etwas schwerer in Benzol und Ligroin. Von Alkali und Alkalicarbonat wird es glatt aufgenommen; es ist aus diesen Lösungen, falls sie konzentriert sind, durch Säuren wieder fällbar. Die wäßrige Lösung reduziert schon in der Kälte Fehlingsche Lösung, wie auch neutrale, resp. ammoniakalische Silberlösungen.

Zum Nachweis der beiden Hydroxyle in dem vorliegenden Homohydrochinon wurde die Verbindung nach der Liebermannschen Methode acetyliert. Dieses Acetylprodukt krystallisiert aus Eisessig in feinen Nadeln. Es ist in Alkohol und Äther leicht löslich, in Benzol schwer löslich. Schmp. 49°.

0.1761 g Sbst.: 0.4120 g CO₂, 0.0960 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₄. Ber. C 63.5, H 5.8.

Gef. » 63.8, » 6.1.

Das Homohydrochinon sollte sich ferner, seiner Konstitution entsprechend, leicht in das zugehörige Chinon überführen lassen. Zur Darstellung dieses wurde eine möglichst konzentrierte, wäßrige Lösung des Dioxytoluols (2 g) mit Schwefelsäure im Überschuß versetzt und hierzu unter starker Abkühlung eine Lösung von Natriumbichromat (0.82 g) allmählich zugefügt. Nach beendeter Reaktion scheidet sich das gebildete Chinon in gelben Krystallen aus, die in Äther aufgenommen werden. Die ätherische Lösung wird mit verdünnter Sodaauslösung gewaschen, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und der Äther vorsichtig abdestilliert. Das so erhaltene Chinon löst sich leicht in Alkohol und Äther. Schmp. 66°.

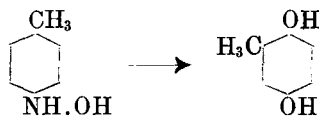
0.1721 g Sbst.: 0.4335 g CO₂, 0.0782 g H₂O.

C₇H₆O₂. Ber. C 68.9, H 4.9.

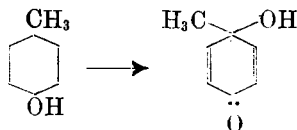
Gef. » 68.7, » 5.1.

Nach ihrem ganzen Verhalten erweist sich die vorliegende Verbindung also als das Homohydrochinon.

Eine Verschiebung der Alkylgruppe, wie sie zur Bildung der vorliegenden Substanz stattgefunden haben muß, ist schon einige Male beobachtet worden¹⁾. So fand Bamberger²⁾, daß aus *p*-Tolylhydroxylamin durch Einwirkung von Schwefelsäure unter Ammoniakabspaltung Hydrotoluchinon entsteht:



In engster Verbindung mit der vorliegenden Reaktion steht offenbar auch die Beobachtung Bambergers, daß sich aus *p*-Kresol durch Einwirkung Caroscher Säure Toluchinol bildet:



Es sei hier erwähnt, daß nach Mitteilungen der chemischen Fabrik Schering³⁾ durch Einwirkung von Kaliumpersulfat auf *Para*-kresol in alkalischer Lösung das 3.4-Dioxytoluol entsteht, genau so,

¹⁾ Organ. Chemie, V. Meyer und P. Jacobson, Bd. II, Tl. I, 837.

²⁾ Diese Berichte **28**, 246 [1895]; **36**, 2028 [1903].

³⁾ D. R. P. Kl. 12, No. 81068 und 81298.

wie sich aus *o*- und *m*-Kresol unter denselben Reaktionsbedingungen die Brenzcatechin-Verbindungen bilden. Nach diesen Mitteilungen der Scheringschen Fabrik würde also in alkalischer Lösung keine derartige atomare Verschiebung der Alkylgruppe eintreten, wie sie hier beobachtet ist. Wir heben schließlich hervor, daß bei unsern vorliegenden Versuchen besonderer Wert auf die absolute Reinheit des zur Verwendung gelangten *p*-Kresols gelegt war, indem das *p*-Kresol u. a. aus reinstem *p*-Toluidin dargestellt war, also frei von seinen Isomeren sein mußte. Durch besondere Versuche wurde außerdem festgelegt, daß *m*- und *o*-Kresol bei der Einwirkung von Kaliumpersulfat in *saurer* Lösung nur in einen hochmolekularen, phenolartigen, nicht krystallisierten Körper übergeführt werden, während die Entstehung von Hydrotoluchinon überhaupt nicht nachgewiesen werden konnte.

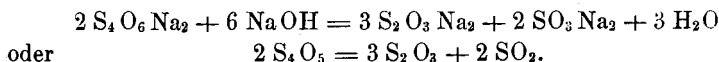
Charlottenburg, Organ. Labor. der Königl. Techn. Hochschule.

53. A. Gutmann: Über die Einwirkung von Carbonaten auf Tetrathionate.

[V. Mitteilung.]

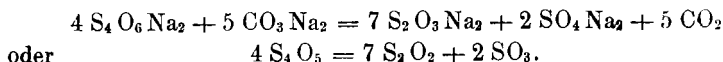
(Eingegangen am 6. Januar 1908.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ habe ich gezeigt, daß durch Einwirkung von verdünnten Ätzeläugen auf Tetrathionate²⁾ Thiosulfat und Sulfit entstehen nach:



Es wäre zu erwarten gewesen, daß beim Kochen von Tetrathionaten mit Carbonaten oder Ammoniak die Zersetzung in derselben Weise verlaufen würde. Dies ist eigentümlicherweise nicht der Fall, es bildet sich unter diesen Umständen neben Thiosulfat unter Entwicklung von Kohlensäureanhydrid Sulfat, und nur beim Natriumcarbonat, nicht beim Kaliumcarbonat, in sehr geringer Menge Sulfit. Sulfid trat niemals auf.

Wie ich durch Bestimmung der Mengen des gebildeten Thiosulfates und Sulfates feststellte, verläuft die Reaktion nach der Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte 40, 3614 [1907].

²⁾ Fordos und Gelis, Ann. d. Chem. 44, 227 [1842].