

322. Emil Diepolder:

Über Derivate des 1.2-Dimethyl-benzols. II.

(Eingegangen am 5. August 1911.)

Phenylhydrazone des 1.2-Dimethyl-4.5-benzochinons und 3-Phenylhydrazon des 1.2-Dimethyl-3.4-benzochinons¹⁾.

Über die Darstellung dieser Verbindungen durch Kupplung von 4-Oxy-1.2-dimethylbenzol mit Phenyl Diazoniumsulfat wurde in der I. Mitteilung²⁾ berichtet. Bei den früheren Versuchen verlief die Kupplung in ätzalkalischer Lösung, wobei ca. 17 % der vizinalen und 83 % der symmetrisch substituierten Verbindung entstanden waren. Es hat sich gezeigt, daß man diese Verbindungen auch durch Kupplung in Pyridinlösung, nach der Methode von Otto Fischer³⁾, darstellen kann; dabei ändert sich das Verhältnis, in dem die beiden Isomeren entstehen, und zwar wird etwas mehr von der vizinalen Verbindung (22 %) gebildet. Ähnlich war das Ergebnis, wenn das Xylenol nur mit etwas mehr als 1 Mol. Natronhydrat in Lösung gebracht und nach dem Einfließenlassen der Phenyl Diazoniumchloridlösung noch nachträglich Natronlauge hinzugefügt wurde. Die Temperatur wurde dabei so tief gehalten, als es die Eisbildung erlaubte (ca. —2°). Bei der zuletzt erwähnten Arbeitsweise war die Harzbildung besonders gering.

Nachträglich sei noch der Schmelzpunkt des 3-Phenylhydrazons des 1.2-Dimethyl-3.4-benzochinons angegeben, er liegt bei 69—70°.

Das Phenylhydrazon des 1.2-Dimethyl-4.5-benzochinons läßt sich durch Reduktion mit Natriumhydrosulfit⁴⁾ in alkoholischer Lösung glatt spalten, und man erhält so sehr leicht das 5-Amido-4-oxy-1.2-dimethylbenzol.

Acetylverbindungen

des 5-Amido-4-oxy-1.2-dimethylbenzols.

Kocht man Amidoxylenol 2 Stunden mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid, so erhält man ein Gemisch von Mono-, Di- und

¹⁾ Diese Stoffe wurden als Chinonphenylhydrazone bezeichnet. Es soll jedoch der definitiven Entscheidung, ob sie nicht richtiger als Oxyazoverbindungen aufzufassen sind, keineswegs vorgegriffen werden. cfr. Auwers, A. 360, 11 [1908]; 378, 210 [1910]; W. B. Tuck, C. 1910, 276; E. C. C. Baly, W. B. Tuck und E. G. Marsden, C. 1910, II, 1044.

²⁾ B. 42, 2918 [1909].

³⁾ Ch. Z. 1904, 1211; O. Fischer und H. Straus, B. 41, 398 [1908]; O. Fischer, A. Fritzen und S. Eilles, J. pr. [2] 79, 567 [1909].

⁴⁾ Eug. Grandmougin, B. 39, 2494 [1906].

Triacetylamidoxylenol, das man durch Krystallisation aus Alkohol trennen kann. (Das Äthenylamidoxylenol wurde dabei nicht beobachtet.) Zweckmäßiger ist es jedoch, diese Verbindungen auf folgende Arten darzustellen.

N-Monoacetyl-5-amido-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol.

Es entsteht aus Amidoxylenol beim Zusatz von Essigsäureanhydrid unter Selbsterwärmung. Die mit Wasser abgeschiedene Acetylverbindung wurde in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Essigsäure wieder ausgefällt und schließlich mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. (Löslichkeit: heiß ca. 1:10, kalt 1:50.) Diese Acetylverbindung entsteht auch, wenn man in Pyridinlösung mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid acetyliert¹⁾.

0.1286 g Sbst.: 0.3165 g CO₂, 0.0845 g H₂O. — 0.1548 g Sbst.: 0.3819 g CO₂, 0.1001 g H₂O. — 0.1516 g Sbst.: 10.6 ccm N (16°, 741 mm). — 0.1432 g Sbst.: 10.1 ccm N (17°, 741 mm).

C₁₀H₁₃O₂N. Ber. C 67.00, H 7.31, N 7.83.
Gef. > 67.12, 67.28, > 7.35, 7.23, > 7.94, 7.97.

Das Monoacetylamido-xylenol krystallisiert aus heißem Alkohol in dünnen, zu Rosetten vereinigten Lamellen; in weniger reinem Zustande auch in kleinen harten Warzen. Aus verdunstendem Alkohol wurde es auch in rechteckigen Täfelchen erhalten. Rhombisch. Optisch negativ.

Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, beginnt es bei 184° zu sintern und schmilzt bei 190.5—191°. Es färbte sich dabei etwas bräunlich, erstarrte wieder bei 181° und schmolz dann wie vorher. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

Erhitzt man das Monoacetylamido-xylenol rasch auf höhere Temperatur, so ist es größtenteils unverändert flüchtig. Bei anhaltendem Erhitzen auf ca. 220° wird Wasser abgespalten, und es destilliert Äthenyl-amidoxylenol über, das zu Tafeln erstarrt. Es riecht eigentümlich. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in weißen Nadeln, die bei 93—94° schmelzen. Diese Verbindung wird noch näher untersucht.

O,N-Diacetyl-5-amido-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol

erhält man durch Auflösen von Amidoxylenol in einem Gemisch von 5 Tln. Essigsäureanhydrid und 5 Tln. Pyridin. Man fällt die Diacetylverbindung mit Wasser aus und krystallisiert sie aus Alkohol um. Löslichkeit: heiß ca. 1:4, kalt 1:33.

0.1404 g Sbst.: 0.3356 g CO₂, 0.0831 g H₂O. — 0.1312 g Sbst.: 0.3117 g CO₂, 0.0751 g H₂O. — 0.1488 g Sbst.: 0.3574 g CO₂, 0.0915 g H₂O.

C₁₃H₁₅O₃N. Ber. C 65.11, H 6.83.
Gef. > 65.19, 64.79, 65.50, > 6.62, 6.40, 6.87.

¹⁾ Verley und Bölsing, B. 34, 3354, 3359 [1901].

Das Diacetyl-amidoxylenol krystallisiert aus Alkohol gewöhnlich in weißen, feinen, seidglänzenden, radial gruppierten Nadelchen, doch wurden auch kurze, dicke, fast farblose 4- und 8-seitige Prismen erhalten. Schmp. 156—157°. Bei 121° sublimiert es merklich. Mit Eisenchlorid gibt es keine Färbung. In kalter verdünnter Natronlauge löst es sich langsam auf, beim Ansäuern fällt die oben beschriebene Monoacetylverbindung in Nadelchen aus. Auch durch andauerndes Kochen mit Wasser wird die am Sauerstoff befindliche Acetylgruppe abgespalten.

Die sublimierten Nadelchen des Diacetyl-amidoxylenols erschienen unter dem Mikroskop als dünne Lamellen und zeigten Auslösungsschiefen von ca. 41° und 17°. Im letzteren Falle kann man den Austritt einer Achse beobachten. Achsenwinkel fast 90°. Optisch positiv. Dispersion $\nu < \rho$.

Triacetyl-5-amido-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol.

Diese Verbindung erhält man, neben wenig Diacetyl-amidoxylenol, durch dreistündiges Kochen von Amidoxylenol mit 5 Tln. frisch geschmolzenem Natriumacetat und 5 Tln. Essigsäureanhydrid. Das erkaltete Gemisch behandelt man mit kaltem Wasser; die abgeschiedene und getrocknete Krystallmasse krystallisiert man aus Alkohol um. Die Verbindung ist in weniger als 2 Tln. heißem und in etwa 10 Tln. kaltem Alkohol löslich.

0.1337 g Sbst.: 0.3123 g CO₂, 0.0838 g H₂O. — 0.1359 g Sbst.: 0.3174 g CO₂, 0.0779 g H₂O. — 0.1383 g Sbst.: 0.3217 g CO₂, 0.0823 g H₂O.

C₁₄H₁₇O₄N. Ber. C 63.84,

H 6.50.

Gef. » 63.70, 63.69, 63.44, » 7.01, 6.41, 6.65.

Aus heißem Alkohol krystallisiert die Triacetylverbindung in sechseckigen farblosen Tafelchen, die bei 100.5—101.5° schmelzen. Aus verdunstendem Alkohol erhält man ziemlich große Tafeln oder Säulen. Monoklin. Anscheinend eine Kombination von ∞P , $\infty P \curvearrowright$ und $P \curvearrowleft$. Die Winkel des Klinodomas messen 124°, die anderen 118°. Auf $\infty P \curvearrowright$ treten beide Achsen aus. Achsenwinkel 32°38'. (In Luft gemessen.) Achsenebene = Symmetrieebene. Geneigte Dispersion $\nu > \rho$. Optisch positiv.

Beim Erhitzen mit Wasser wird eine Acetylgruppe leicht abgespalten, und es entsteht zunächst das oben beschriebene *O,N*-Diacetyl-amidoxylenol. In kalter Natronlauge löst sich die Triacetylverbindung unter Abspaltung von 2 Acetylgruppen langsam auf.

Triacetyl-*o*-amido-phenol.

Im Anschluß an obigen Versuch wurde auch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf *o*-Amidophenol studiert. Ein ähnlicher Versuch war, unter Verwendung von salzsaurem *o*-Amidophenol, schon früher von R. Meldola, S. H. Wolcott und Ed.

Wray¹⁾ angestellt worden; sie erhielten dabei das *O,N*-Diacetyl-*o*-amidophenol.

Verfährt man wie oben beim Triacetyl-amidoxylonol angegeben wurde und krystallisiert das Reaktionsprodukt aus ca. 80 Tln. Petrol-äther um, so erhält man Triacetyl-amidophenol in farblosen, dünnen, mehrere Zentimeter langen Nadeln, die mit einem Ende an der Wand des Kolbens haften. In der Mutterlauge bleiben ca. 0.2 Tle. gelöst.

0.129 g Sbst.: 0.2898 g CO₂, 0.066 g H₂O. — 0.2313 g Sbst.: 12.5 ccm N (16°, 727 mm).

C₁₂H₁₃O₄N. Ber. C 61.24, H 5.57, N 5.97.

Gef. > 61.16, > 5.72, > 6.03.

Das Triacetyl-amidophenol schmilzt bei 78—79°. Beim Erhitzen mit Wasser wird eine Acetylgruppe ziemlich leicht abgespalten; vielleicht wurde deswegen die Verbindung früher übersehen. Kocht man längere Zeit mit Wasser, so erhält man auch *N*-Monoacetyl-*o*-amidophenol.

Das Triacetyl-amidophenol bildet rhombische Krystalle, anscheinend Prismen mit Pinakoid, oder nur Pinakoide, die am Ende domatisch ausgebildet sind. Die Winkel der Domen messen 128°, die anderen 116°. Häufig erscheint nur eine Endfläche, der Winkel mißt dann 64°. Doppelbrechung schwach. Optisch negativ. Achsenebene ist die Basis.

4.5-Dioxy-1.2-dimethyl-benzol.

Diese Verbindung wurde früher als Nebenprodukt des 2.3-Dimethylphenazins erhalten²⁾. Kürzlich wurde sie von R. Willstätter³⁾ erwähnt. Auch dieser Forscher erhielt sie, wie ich, durch Reduktion des 1.2-Dimethyl-4.5-benzochinons mit wäßriger schwefliger Säure; man kann aber auch Natriumhydrosulfit⁴⁾ nehmen. Es wurde mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand der ätherischen Lösung wurde bei 125—130° im Vakuum sublimiert. Man erhält so das Dioxyxylole als weiße Krystallmasse und in farblosen dünnen Prismen. Es wurde direkt analysiert.

0.1506 g Sbst.: 0.382 g CO₂, 0.0946 g H₂O.

C₈H₁₀O₂. Ber. C 69.53, H 7.29.

Gef. > 69.17, > 7.02.

Das 4.5-Dioxy-1.2-dimethyl-benzol sinterte bei 85° und schmolz bei 87—88°. Im Vakuum ist es bei gewöhnlicher Temperatur schon etwas flüchtig. Es ist leicht löslich in Wasser, Äther und Alkohol, schwerer in Benzol, aus dem es beim Verdunsten in schönen kleinen

¹⁾ B. 20, Ref. 853 [1896].

²⁾ B. 42, 2922 [1909].

³⁾ B. 41, 2179 [1911].

⁴⁾ Eug. Grandmougin, B. 30, 3561 [1906].

Prismen und Tafeln herauskommt. Schwer löslich ist es in siedendem Petroläther (ca. 1:300); es scheidet sich daraus in kleinen Prismen ab, die mit einem Ende an der Wand des Gefäßes haften.

Reine konzentrierte Schwefelsäure wird von der Dioxyverbindung schwach gelb gefärbt. Englische Schwefelsäure löste mit grünlich-gelber Farbe, die bald in rot überging. Kalilauge (1:1) löste mit schwach rötlicher Farbe; diese Lösung bildete an der Oberfläche blaue Häute, die nach einigen Stunden von selbst wieder verschwanden; schließlich blieb eine schwach bräunliche Flüssigkeit.

Eisenchlorid oxydiert zum Chinon, das aber, so gewonnen, sehr unbeständig war.

Die durch Sublimation erhaltenen, dünnen, sechsseitigen Prismen zeigen gerade Auslöschung. Wahrscheinlich geneigte Dispersion und monoklin. Achsenebene die Basis. Achsenwinkel ca. 90°. Aus Ligroin wurden schief abgeschnittene Lamellen mit einem Winkel von ca. 80° gewonnen; sie zeigten den fast senkrechten Austritt einer Achse.

1.2-Dimethyl-4.5-benzochinon.

Wie früher¹⁾ mitgeteilt wurde, erhält man das 1.2-Dimethyl-4.5-benzochinon in roten Prismen und in gelben Blättchen. Es wurde damals vermutet, daß zwei Modifikationen vorliegen, wie sie R. Willstätter beim *o*-Chinon erhielt.

Deshalb wurde versucht, die zweite Modifikation nach der Methode von Willstätter rein darzustellen. Das oben beschriebene 4.5-Dioxy-1.2-dimethyl-benzol wurde mit Silberoxyd oxydiert, allein es wurden bei allen Versuchen nur gelbe und rote Krystalle gewonnen; daneben wurden auch dunkle, braunrot durchscheinende Tafeln erhalten, welche vielleicht das Chinhydron waren. Als die Oxydation in der Kältemischung bei -17° bis -18° vorgenommen wurde, blieb, selbst nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Schütteln, der größte Teil des 4.5-Dioxy-1.2-dimethylbenzols unverändert²⁾, es wurde neben einer geringen Menge dunkler Körnchen zurückgewonnen. Niemals konnte eine farblose Modifikation des Chinons erhalten werden, dies gelang auch Willstätter³⁾ nicht. Über die Eigenschaften des 1.2-Dimethyl-4.5-benzochinons sei noch ergänzend nachgetragen: Es färbt Guajac-Harz-Lösung blau, macht Jod frei und reagiert mit Hydrazinhydrat (50-proz.) sehr heftig. Die Lösung des Chinons färbt die Haut braun.

¹⁾ B. 42, 2921 [1909].

²⁾ Das Silberoxyd war brauchbar, es gab mit Brenzcatechin die farblose und die rote Modifikation des *o*-Chinons.

³⁾ B. 44, 2179 [1911].

Verschiedene Präparate sind nicht gleich lange haltbar. Ein Präparat blieb ca. 7 Monate unverändert, dann begannen die schön dunkelroten Spieße zuerst an einzelnen Stellen gelbbraun und matt zu werden. Nach einigen Monaten war die Umwandlung beendet. Unter Erhaltung der Form war eine amorphe Substanz entstanden, die, rasch erhitzt, bei 55° erweichte und bei 90° schmolz¹⁾. Diese Pseudokrystalle zeigen keine Doppelbrechung und keinen Pleochroismus mehr. Die ätherische Lösung gab ein Harz.

Vom 1.2-Dimethyl-4.5-benzochinon wurden folgende Formen beobachtet: Sechsseitige rote Säulen und gelbe, gerade oder schief abgeschnittene (Winkel ca. 74°) oder zugespitzte (Winkel ca. 40°) Lamellen, letztere sind zu zackigen Gebilden neben einander gereiht, oder sechsseitige Blättchen mit den Winkeln 115.5° und 129° .

Die beiden zuerst aufgezählten Formen wurden neben einander erhalten und krystalloptisch untersucht.

Auslöschung gerade. Pleochroismus, der jedoch in den dicken, braunrot durchscheinenden Säulen durch die Eigenfarbe verdeckt wird; $c =$ bräunlichgelb, $a =$ grünlichgelb, $a > c$, $b =$ blutrot. Optisch positiv.

Die krystallographische Untersuchung ergab die Identität der roten und gelben Krystalle, sie führte also zu einem ähnlichen Ergebnis wie es Willstätter²⁾ jüngst vom Homo-*o*-chinon veröffentlichte³⁾.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Hrn. Prof. Dr. O. Fischer in Erlangen spreche ich für gütige Ratschläge und für einige Stickstoffbestimmungen, die er mir in seinem Institut machen ließ, meinen ergebensten Dank aus.

Den HHrn. Professoren der Technischen Hochschule in München Dr. G. Schultz, in dessen Laboratorium diese Arbeit ausgeführt wurde, und Dr. M. Weber, unter dessen Anleitung die meisten krystallographischen Daten gewonnen wurden, danke ich vielmals für ihr liebenswürdiges Entgegenkommen.

München, den 2. August 1911.

¹⁾ Das Chinon schmilzt bei 102° . ²⁾ B. 44, 2175 [1911].

³⁾ Meine Versuche über das 1.2-Dimethyl-4.5-benzochinon waren im Februar abgeschlossen, ihre Veröffentlichung hat sich leider aus äußeren Gründen verzögert.