

Verhalten gegen  $\frac{1}{10}$ -alkohol. Natronlauge.

1.4596 g Sbst. des mit Soda gereinigten Ölsäure-anhydrids verbrauchen, in 14 ccm Benzin und 3 ccm abs. Alkohol gelöst, 30.6 ccm  $\frac{1}{10}$ -Lauge (Faktor 0.83).

Säurezahl: Ber. (für hälftige Umsetzung) 102.5. Gef. 97.9.

Die Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol ( $K = 53$ ) ergab für das gereinigte Anhydrid die Werte

$C_{36}H_{66}O_3$ . Mol.-Gew. Ber. 546.7. Gef. 548.1, 547.5.

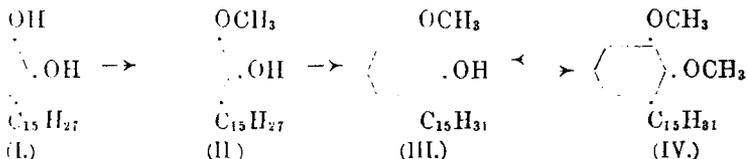
Inzwischen wurden auch von Holde unter Mitwirkung von M. Naphthali aus hochsiedenden, von der Erdöl Reinigung herrührenden Naphthensäuren Anhydride hergestellt, die sich durch schwächeren Geruch und ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol, z. B. auch in 65-vol.-proz. Alkohol, von den darin leicht löslichen freien Säuren unterschieden; sie sollen weiter geprüft werden.

Pharmazeutisches Institut der Universität Berlin.

**225 Rikō Majima und Gitaro Takayama:**  
**Über den Hauptbestandteil des Japanlacks, VII.<sup>1)</sup>: Der Urushiol-monomethyläther und der Mechanismus der Oxydation des Urushiols.**

(Eingegangen am 30. August 1920.)

Von den beiden Hydroxylgruppen des Urushiols (I.) läßt sich die eine leichter methylieren, und deshalb bildet sich, wenn man bei der Methylierung nur je 1 Mol. Natriummethylat und Jodmethyl benutzt, ausschließlich 2-Oxy-3-methoxy-urushiol (II). Die Konstitution der letzteren Verbindung wird durch die Analogie der Eigenschaften des durch seine katalytische Reduktion erhaltenen Hydro-urushiol-monomethyläthers (III.) mit denen des schon beschriebenen 2-Oxy-3-methoxy-toluols<sup>2)</sup> (V.) entschieden.

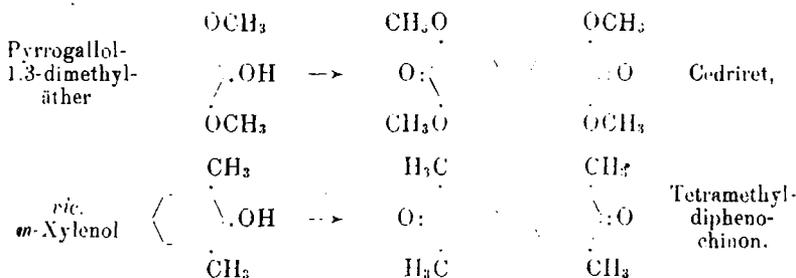


Der eine (R. M.) von uns hat früher zusammen mit Dr. Nakamura beobachtet, daß Hydro-urushiol-dimethyläther (IV.) beim

<sup>1)</sup> B. 40, 4392 [1907]; 42, 1419, 3664 [1909], 45, 2727 [1912]; 48, 1593, 1606 [1915].

<sup>2)</sup> B. 49, 1488 [1916].

Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.7) nur eine Methoxygruppe verseift<sup>1)</sup>. Wir wiederholten diesen Versuch und konnten nicht nur die obige Beobachtung bestätigen, sondern gleichzeitig das teilweise entmethylierte Produkt als identisch mit dem eben erwähnten 2-Oxy-3-methoxy-hydrourushiol erweisen. Wenn man der alkoholischen Lösung dieser Substanz resp. des 2-Oxy-3-methoxy-toluols eine wäßrige Lösung von Eisenchlorid zusetzt, zeigen beide einander ganz ähnliche Farbenveränderungen, und allmählich bildet sich daraus ein bräunlichroter krystallinischer Niederschlag von gleichem Aussehen. Nun ist es wohl bekannt, daß alle dem 2-Oxy-3-methoxy-toluol ähnlich konstruierten Verbindungen bei der Oxydation mit Eisenoxysalzen Substanzen vom Typus des Diphenochinons ergeben, wie z. B.<sup>2)</sup>:



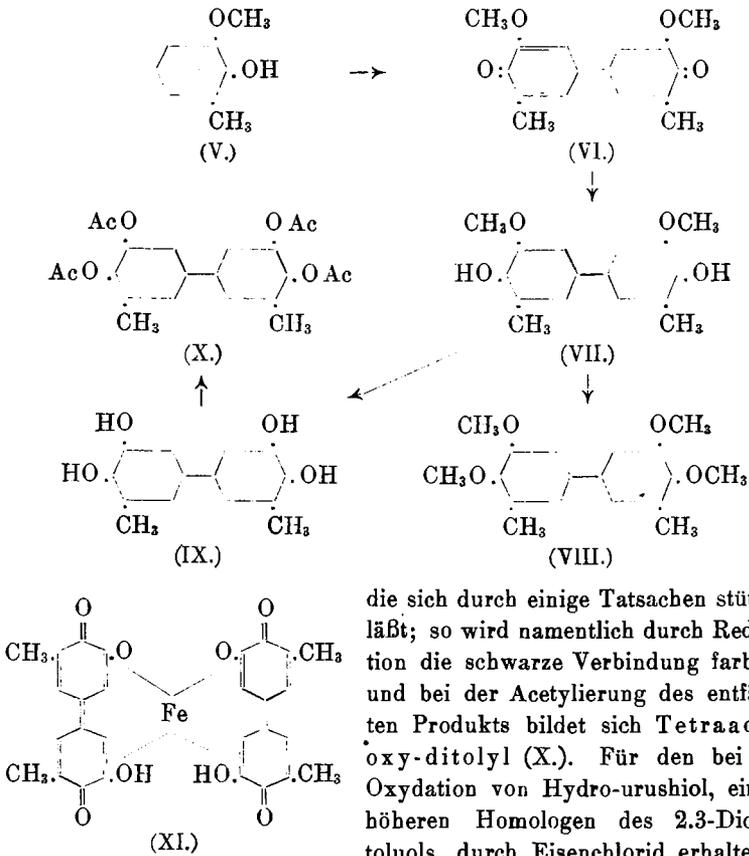
Deshalb sahen wir uns dazu berechtigt, in den erwähnten krystallinischen Ausscheidungen auch Verbindungen derselben Kategorie vorauszusetzen. Tatsächlich konnten wir diese Erwartung im Falle des 2-Oxy-3-methoxy-toluols nicht nur bestätigen, sondern auch eifrig charakterisierte Derivate von dem Dimethyl-dimethoxydiphenochinon (VI.) ableiten, wie in der Tabelle auf S. 1909 angegeben ist.

Obwohl sich das aus 2-Oxy-3-methoxy-hydrourushiol durch Eisenchlorid<sup>o</sup> erhaltene Oxydationsprodukt schwer reinigen läßt, ließ sich doch mit aller Wahrscheinlichkeit beweisen, daß auch das letztere ein Chinon von gleicher Struktur wie (VI.) ist.

Nun haben wir weiter, um die Natur des aus dem 2,3-Dioxytoluol durch Eisenchlorid erzeugten schwarzen Oxydationsproduktes zu erkennen, seine Analyse ausgeführt. Dabei wurde ein der Formel (C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe sehr nahe kommender Wert erhalten, und wir nehmen deshalb für diese Substanz folgende Konstitution (XI.) an,

<sup>1)</sup> Diese Beobachtung war noch nicht publiziert.

<sup>2)</sup> Auwers und v. Markovitz, B. 38, 226 [1905].



die sich durch einige Tatsachen stützen läßt; so wird namentlich durch Reduktion die schwarze Verbindung farblos, und bei der Acetylierung des entfärbten Produkts bildet sich Tetraacetoxy-ditolyl (X.). Für den bei der Oxydation von Hydro-urushiol, einem höheren Homologen des 2,3-Dioxytoluols, durch Eisenchlorid erhaltenen

schwarzen Niederschlag wurde auch eine entsprechende Zusammensetzung,  $[(\text{C}_{15}\text{H}_{21})(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_2(\text{:O})\text{:C}_6\text{H}_2(\text{:O})(\text{C}_{15}\text{H}_{21})\text{:O})]_2\text{Fe} = (\text{C}_{42}\text{H}_{67}\text{O}_4)_2\text{Fe}$ , gefunden. Diese durch Reduktion sofort sich entfärbende Substanz hat deshalb wahrscheinlich auch eine dem Diphenochinon-Typus angehörende Struktur. Daß aus den Substanzen dieser Kategorie auch durch andere Oxydationsmittel als erstes Oxydationsprodukt dieselbe chinoiden Verbindung entsteht, wird durch folgende Beobachtungen sehr wahrscheinlich gemacht: Erstens wurde schon früher bei der Oxydation von Hydro-urushiol mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung immer die Bildung von schwarzen Niederschlägen beobachtet, die aber bei weiterem Fortschreiten der Oxydation wieder verschwanden. Zweitens konnten wir nun auch bei der Oxydation von 2-Oxy-3-methoxy-toluol durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Laccase die Entstehung von Dimethyl-dimethoxy-diphenochinon (VI.) nachweisen.

Die Oxydation von 2.3-Dioxy-toluol resp. Hydro-urushiol durch Luft in Gegenwart von Laccase dürfte wahrscheinlich ebenfalls, wenigstens im ersten Stadium, in derselben Weise verlaufen, aber infolge der schwierigen Reinigung des Oxydationsprodukts schlug die experimentelle Prüfung fehl.

Im Falle des Urushiols selbst müssen die Oxydation und die Polymerisation auch in der ungesättigten Seitenkette wie bei trocknenden Ölen stattfinden. Aber nach unseren jetzigen Untersuchungen kann man nicht mehr daran zweifeln, daß außerdem die Oxydation auch hier zum Diphenochinon-Typus hin vor sich geht. Diese Erscheinung spielt vielleicht eine wichtige Rolle bei der Frage nach der dem Japanlack eigentümlichen Farbe.

### Versuche.

#### Urushiol-monomethyläther (II).

1.5 g Natrium (1 Atom) wurde in 30 ccm absol. Alkohol gelöst und in einer Wasserstoff-Atmosphäre gehalten. Dann wurden zuerst 20 g Urushiol (1 Mol.), das in der gleichen Menge absol. Alkohols gelöst war, und danach 7.3 g (1 Mol.) Dimethylsulfat hinzugefügt, und das Ganze auf dem Wasserbade 1 Stde. erwärmt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Die beim Abdampfen des Äthers zurückgebliebene Substanz ergab beim Destillieren unter ca. 0.2 mm Vakuum ca. 12 g bei etwa 210° siedendes Öl. In gleicher Weise erhielten wir aus 370 g Urushiol im ganzen 260 g rohen Monomethyläther, der offenbar eine geringe Menge Urushiol-dimethyläther und noch unverändertes Urushiol enthielt. Deshalb fraktionierten wir ihn dreimal in folgender Weise:

#### Erste Destillation.

Ausgangsmaterial: Rohes Urushiol-monomethyläther, 250 g.

Fraktionen:	I	II
Menge der Fraktion:	130 g	113 g
Siedetemp.:	80—183°	183—188°
Temp. des Bades:	160—220°	220—227°
Druck:	0.15 mm	0.15 mm

#### Zweite Destillation.

Ausgangsmaterial: Fraktion (I) der ersten Destillation.

Fraktionen:	Ia	Ib	Ic
Menge der Fraktion:	20 g	36 g	46 g
Siedetemp.:	80—176°	176—182°	182—189°
Temp. des Bades:	160—218°	218—221°	221—230°
Druck:	0.15 mm	0.15 mm	0.15 mm

## Dritte Destillation.

Ausgangsmaterial: Fraktion (Ia) der zweiten Destillation.

Fraktionen:	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>
Menge der Fraktion:	ca. 1 g	ca. 2 g	ca. 13 g
Siedetemp.:	70—100°	100—172°	172—200°
Temp. des Bades:	160—168°	168—200°	200—240°
Druck:	0.26 mm	0.26—0.15 mm	0.15 mm

Es ist natürlich sehr schwierig, die fraktionierte Destillation unter solch starkem Vakuum genau auszuführen. Trotzdem zeigt es sich, daß die vier Fraktionen II, Ic, Ib, a<sub>3</sub> im wesentlichen aus dem Monomethyläther bestanden. Ihre spez. Gewichte lagen zwischen denen des Urushiol-dimethyläthers und des destillierten Urushiols:

Subst.	Urushiol-dimethyläther	Fraktionen				Urushiol (destilliert)
		a <sub>3</sub>	Ib	Ic	II	
d <sub>4</sub> <sup>25</sup>	0.9496	0.9515	0.9544	0.9582	0.9606	0.9687 <sup>1)</sup>

Die drei Fraktionen a<sub>3</sub>, Ib, Ic, färbten sich in verdünnter ätherischer Lösung durch einen Tropfen Natronlauge erst grün, dann violett, aber in alkoholischer Lösung bei gleicher Behandlung gelb. In alkoholischer Lösung gaben sie mit Bleiacetat und Barytwasser keinen Niederschlag. Nur enthielt die Fraktion II ungefähr 10% Urushiol, das qualitativ durch die Farbenreaktion mit Alkalien nachgewiesen und annähernd quantitativ durch die Menge des von Bleiacetat erzeugten Niederschlags bestimmt wurde.

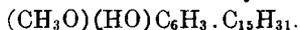
Die Methoxyl-Bestimmung der Fraktion II wurde nach Zeisel mit Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.7 ausgeführt.

0.2602 g Subst. (Fraktion II): 0.1537 g AgJ.

(CH<sub>3</sub>O)(OH)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>. C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>. Ber. CH<sub>3</sub> 4.24. Gef. CH<sub>3</sub> 3.78.

Aus verschiedenen Gründen scheinen die Fraktionen Ib und Ic die dem Monomethyl-urushiol am nächsten liegende Zusammensetzung zu haben, und dieser Schluß wurde auch durch folgende katalytische Reduktion bestätigt.

## Hydrourushiol-monomethyläther (III.),



Die Fraktionen a<sub>3</sub>, Ib und II wurden in ätherischer Lösung mit Wasserstoff und Platin katalytisch reduziert, wobei jede nach Abdampfen des Lösungsmittels einen krystallinischen Rückstand ergab,

<sup>1)</sup> Dieser Wert für Urushiol (destilliert) gehört zu der Bestimmung bei 21.5°.

der beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol farblose Nadeln vom Schmp. 44.5—45° lieferte. Es ist noch zu bemerken, daß das Produkt aus Ib am leichtesten gereinigt und in bester Ausbeute erhalten wird. Während die alkoholische Lösung dieser Substanz sich mit alkoholischer Eisenchlorid-Lösung nur grünlich-blau färbte, gab sie mit der wäßrigen Lösung desselben Reagenses einen erst gelblich-braunen, dann allmählich rotbraun werdenden Niederschlag.

0.1775 g Sbst.: 0.5131 g CO<sub>2</sub>, 0.1753 g H<sub>2</sub>O. — 0.1621 g Sbst.: 0.4690 g CO<sub>2</sub>, 0.1632 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 78.97, H 11.45.  
Gef. » 78.83, 78.91, » 11.05, 11.27.

Eine andere Bildungsweise des Hydrourushiol-monomethyläthers ergab sich aus der Feststellung, daß im Hydrourushiol-dimethyläther durch Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.7 nur eine Methoxylgruppe verseift wird. Diese zuerst von Dr. Nakamura beobachtete Tatsache erscheint umso bemerkenswerter, wenn man, wie schon angegeben, die leichte Verseifbarkeit des Urushiol-monomethyläthers durch dasselbe Reagens bedenkt. Wir bestätigten aber diese Erscheinung wiederum.

0.1993 g Sbst.: 0.1116 g AgJ.

(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>. Ber. CH<sub>3</sub> 4.01. Gef. CH<sub>3</sub> 3.58.

Um die Natur der teilweisen Verseifung zu erkennen, kochten wir 3 g Hydrourushiol-dimethyläther 5 Stdn. mit 13 ccm Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.7; durch geeignete Reinigung konnten wir dann aus dem Reaktionsprodukt 1.5 g reinen Hydrourushiol-monomethyläther vom Schmp. 44.5—45° isolieren, der mit dem aus Urushiol durch partielle Methylierung und darauffolgende Reduktion erhaltenen Produkt vollkommen identisch war.

Erst durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.98 oder durch 2-stündiges Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.78 auf 180° kann man die vollständige Entmethylierung des Hydrourushiol-dimethyläthers erreichen.

Acetyl-hydrourushiol-monomethyläther,

(CH<sub>3</sub>O)(CH<sub>3</sub>.CO.O)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>.

Hydrourushiol-monomethyläther läßt sich bei 3-stündigem Kochen leicht acetylieren. Gereinigt durch Umkrystallisieren aus verd. Methylalkohol, bildet das acetylierte Produkt farblose Blättchen, die bei 45.5—46.5° schmelzen.

0.1742 g Sbst.: 0.4889 g CO<sub>2</sub>, 0.1681 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.54, H 10.72.

Gef. » 76.49, » 10.56.

Die unmittelbare Ermittlung der Konstitution des Hydrourushiol-dimethyläthers ist schwer auszuführen, aber man kann doch darauf schließen, daß er eine dem 2-Oxy-3-methoxy-toluol analoge Struktur besitzt, da die beiden Substanzen nicht nur unverkennbar gleichartige Farbenreaktionen zeigen, sondern ihre durch Eisenchlorid erzeugten Oxydationsprodukte auch analog konstituiert sind.

Im Folgenden teilen wir einiges über die Oxydationsprodukte solcher Verbindungen mit.

### 3.3'-Dimethyl-5.5'-dimethoxy-4.4'-diphenochinon (VI).

2 g 2-Oxy-3-methoxy-toluol (1 Mol.) wurden in einem Gemisch von je 40 ccm Alkohol (von 88%) und Wasser gelöst, mit Eis gekühlt, und dazu die kalte Lösung von 4.8 g Eisenchlorid (2 Mol.) in 40 ccm Wasser hinzugefügt, woraufhin sich ein rötlichbrauner Niederschlag ausschied. Nach einer Stunde verdünnte man das Gemisch mit Wasser auf ca. 600 ccm und ließ es im Eisschrank über Nacht stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden filtriert und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 1.5 g. Gereinigt durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Petroläther und darauffolgendes Umkrystallisieren aus absol. Alkohol, bilden sie dunkelviolette Nadeln vom Schmp. 202—203°. Sie enthalten noch eine Spur Eisen, wodurch die Analyse etwas beeinträchtigt wurde.

0.1486 g Subst.: 0.3806 g CO<sub>2</sub>; 0.0770 g H<sub>2</sub>O. — 0.1535 g Subst.: 0.3930 g CO<sub>2</sub>, 0.0764 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 70.55, H 5.93.

Gef. » 69.65, 69.82, » 5.79, 5.57.

Daß diese Substanz ein Chinon und nicht ein Chinhydron ist, kann man durch Titrieren mit  $\frac{1}{10}$ -Zinnchlorür-Lösung bestimmen, indem man eine abgewogene Menge dieser Substanz in ein großes Volum von fast siedend heißem Alkohol löst und in einer Kohlensäure-Atmosphäre titriert, bis die Lösung ganz farblos wird. Dabei verbraucht man für 1 Mol. dieser Verbindung auch 1 Mol. Zinnchlorür.

Volum der für die Titrierung gebrauchten SnCl<sub>2</sub>-Lösung (0.1192-n):

	Ber. (für 2 Atome H)	Gef.
0.1394 g Subst.:	8.5 ccm	8.15 ccm
0.1546 » » :	10.03 »	9.70 »

### 3.3'-Dimethyl-5.5'-dimethoxy-4.4'-dioxy-diphenyl (VII).

2 g 3.3'-Dimethyl-5.5'-dimethoxy-4.4'-diphenochinon wurden in 100 g Eisessig suspendiert und mit 2 g Zinkstaub in kleinen Portionen versetzt, wobei sich die Lösung entfärbte. Beim Verdünnen des Filtrats mit Wasser schieden sich 1.9 g eines farblosen Hydrochinons

aus, das nach dem Umkrystallisieren aus wenig Eisessig bei 188.5—189.5° schmolz. Es ist löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser und Äther. Auf Zusatz von Eisenchlorid zur alkoholischen Lösung dieser Substanz schied sich wieder das Chinon ab.

0.1746 g Sbst.: 0.4476 g CO<sub>2</sub>, 0.6985 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 70.03, H 6.63.  
 Gef. » 69.92, » 6.31.

Mol.-Gew.-Bestimmung (ebullioskopisch in Aceton-Lösung).

0.7960 g Sbst.	$\Delta^{\circ}$	Vol. d. Lösung (ccm)	Mol.-Gew.	Gef.
	0.459	14.4		267
	0.312	21.0		264
Mol.-Gew. Ber. 274	0.289	23.0		270
	0.262	24.7		266

### 3.3'-Dimethyl-4.4'.5.5'-tetraoxy-diphenyl (IX.).

1 g des eben beschriebenen Hydrochinons wurden durch 3-stündiges Erhitzen bei 150° mit 5 ccm Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.48) verseift. Die aus Essigester umkrystallisierte Substanz wird von 220° an etwas schwarz, und schmilzt bei 230—231° unter Zersetzung; sie ist löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther. Die alkoholische Lösung dieser Verbindung färbt sich mit einer ebenfalls alkoholischen Lösung von Eisenchlorid erst blau, dann violett-schwarz, während sie mit einer wässrigen Lösung desselben Reagenses einen schwarzen Niederschlag erzeugt.

Das Tetraacetylderivat (X.) dieser Substanz, dargestellt durch 3-stündiges Kochen mit Essigsäure-anhydrid, bildet Nadeln, die bei 193.5—194.5° schmelzen.

0.1315 g Sbst.: 0.3061 g CO<sub>2</sub>, 0.0636 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 63.74, H 5.41.  
 Gef. » 63.48, » 5.36.

### 3.3'-Dimethyl-4.4'.5.5'-tetramethoxy-diphenyl (VIII.).

1.5 g des Hydrochinons (VII.) wurden in 2.5 g Alkohol gelöst und mit in 4 ccm Alkohol gelösten 0.3 g Natrium und 2.5 g Jodmethyl in geschlossenem Rohr 5 Stdn. auf 120° erhitzt. Gereinigt durch Destillation im Vakuum (Siedepunkt zwischen 210—230°) und darauffolgende Umkrystallisation aus verd. Alkohol bildet die Substanz Blätter vom Schmp. 102—103°.

### Oxydation von 2.3-Dioxy-toluol mit Eisenchlorid.

In die mit Eis gekühlte Lösung von 2 g 2.3-Dioxy-toluol in 250 ccm Wasser wurde eine Lösung von 5.25 g Eisenchlorid in

100 ccm Wasser innerhalb einer Stunde unter stetem Umrühren eingetropt; nach 20 Minuten weiteren Rührens wurde dann abfiltriert und mit Wasser gut gewaschen. Der blauschwarze Niederschlag wog 1.6 g, war halogenfrei, indifferent gegen Natriumacetat-Lösung und löslich in Alkalien mit dunkelgrüner Farbe.

Vor der Verbrennung wurde ein Teil dieser Substanz mit warmem Essigäther extrahiert (I.), ein anderer Teil mit Alkohol gewaschen (II.) und die beiden Präparate bei 56° im Vakuum über Phosphorpenoxyd getrocknet.

I. 0.2410 g Sbst.: 0.5394 g CO<sub>2</sub>, 0.0914 g H<sub>2</sub>O, 0.0249 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. —  
 II. 0.1396 g Sbst.: 0.3006 g CO<sub>2</sub>, 0.0557 g H<sub>2</sub>O, 0.0200 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

(C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe. Ber. C 61.96, H 4.08, Fe 10.32.

Gef. » I. 60.81, » 4.23, » 7.20.

» » II. 58.65, » 4.45, » 10.02.

In Ermangelung einer für die Substanz geeigneten Reinigungsmethode stimmte die Analyse nicht sehr genau mit der angenommenen Formel (XI.) überein. Trotzdem stützt sich unsere Vermutung, daß hier die noch unreine Eisenverbindung eines Diphenochinons vorliegt, auf folgende Beobachtung: Der gewaschene schwarze Niederschlag ließ sich leicht in Eisessig-Lösung mit Zinkstaub reduzieren. Die von dem überschüssigen Zinkstaub abfiltrierte, farblose Lösung wurde unter vermindertem Druck im Kohlensäurestrom eingedampft, und der Rückstand drei Stunden mit Essigsäure-anhydrid gekocht. So erhielten wir daraus 3.3'-Dimethyl-4.4'.5.5'-tetraacetoxy-diphenyl (X.), das bei 193—194° schmolz und bei der Mischprobe keine Veränderung des Schmelzpunktes zeigte.

#### Oxydation des Hydro-urushiols und seiner Derivate durch Eisenchlorid.

In die mit Eis gekühlte Lösung von Hydro-urushiol (1 g) in Alkohol (75 ccm) wurde unter gutem Umrühren eine Lösung von Eisenchlorid (1 g) in Wasser (250 ccm) langsam eingetropt, wobei sich schnell ein schwarzer Niederschlag abschied. Nach dem Zusatz des Oxydationsmittels wurde noch 20 Minuten umgerührt. Der erst mit Alkohol, dann mit Wasser gut gewaschene, blauschwarze Niederschlag wog 0.75 g und war halogenfrei. Im Vakuum bei 56° über Phosphorpenoxyd getrocknet und analysiert, ergab er folgenden Wert:

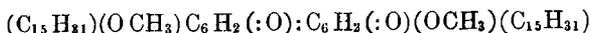
0.2855 g Sbst.: 0.7860 g CO<sub>2</sub>, 0.2577 g H<sub>2</sub>O, 0.0179 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

(C<sub>42</sub>H<sub>67</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe. Ber. C 75.96, H 10.17, Fe 4.22.

Gef. » 75.08, » 10.09, » 4.39.

Hydrourushiol-monomethyläther, in ähnlicher Weise oxydiert, lieferte einen bei 120—122° schmelzenden, rotbraunen, kristallinischen Niederschlag, der sich nur unter schwacher Zersetzung

umkrystallisieren ließ. Daß hier wirklich eine Verbindung



vom Diphenochinon-Typus vorlag, wie sie bei der Oxydation aus dem entsprechenden 2-Oxy-3-methoxy-toluol gewonnen worden war, ließ sich in folgender Weise zeigen. Reduziert mit Zinkstaub in Eisessiglösung, entstand aus diesem Chinon ein bei 80—81.5° schmelzendes farbloses Hydrochinon,  $(C_{15}H_{31})(OCH_3)(OH).C_6H_2.C_6H_2(OH)(OCH_3)(C_{15}H_{31})$ , das sich aber als etwas unrein erwies.

0.1111 g Subst.: 0.3191 g CO<sub>2</sub>, 0.1127 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>44</sub>H<sub>74</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 79.20, H 11.19.

Gef. > 78.32, > 11.34.

#### Oxydation von 2-Oxy-3-methoxy-toluol und 2,3-Dioxy-toluol in Gegenwart von Laccase.

Wird unter Zusatz von Laccase durch eine Lösung von 0.1 g 2-Oxy-3-methoxy-toluol in verd. Alkohol (20 ccm Alkohol und 40 ccm Wasser) ein Luftstrom geleitet, so färbt sich die Flüssigkeit erst orange, dann rotbraun, und schließlich scheiden sich schwarz-violette Nadeln ab, deren Bildung nach ca. 10 Stdn. beendet ist. In jeder Hinsicht (Schmelzpunkt, Mischprobe usw.) erwies sich diese Substanz als identisch mit dem 3,3'-Dimethyl-5,5'-dimethoxy-4,4'-diphenochinon (VI).

Beim 1½-stündigen Durchleiten von Luft zeigte die wäßrige Lösung von 2,3-Dioxy-toluol fast keine Veränderung, aber auf Zusatz von Laccase bildete sich allmählich ein brauner Niederschlag, der, durch Lösen in Äther und Fällen mit Petroläther gereinigt, bei 280° noch nicht schmolz und sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid schwarzbraun färbte. Beim Behandeln mit Essigsäure-anhydrid und Zinkstaub lieferte er ein zwischen 150—160° schmelzendes gelbes Pulver, welches wahrscheinlich das noch recht unreine Tetraacetyloxy-ditolyl (X.) sein dürfte.