

Das von Busch und Kämmerer dargestellte Pseudoxim des Phenacyl-*p*-toluidins ist einmal interessant als erster Vertreter der von mir vorausgesagten Pseudoxime, dann auch als ein Fall von teilweiser Desmotropierung der Oxime, wo nur ein Oxim sich zum Pseudoxim desmotropiert, das andere aber durch strukturelle Ursachen daran gehindert wird.

Ich habe nicht gesagt, daß bei Oximen mit CH_3 - und CH_2 -Gruppen neben der Oximgruppe keine Isomerie auftreten könne, weil die Moleküle sich in diesem Fall stets in die Form des Oxamins (Pseudoxim) einstellen würden. Ich betrachte die Pseudoxime nicht als Endform, in welche die beiden stereoisomeren Oxime übergehen, wenn sie der Hantzsch-Wernerschen Theorie nicht entsprechen, sondern nur als intermediäre Formen, die den Übergang *syn*- zu *anti*-Modifikation vermitteln. Sie sind nach meiner Auffassung in flüssigem Zustande „Gemische von *syn*-, *anti*- und Pseudoximen, die sich im dynamischen Gleichgewicht befinden“. Aus einem solchen Gemisch entsteht bei Abwesenheit besonderer Hindernisse in festem Zustande stets nur eine Oximform, deren Konfiguration unbekannt ist.

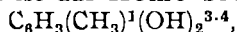
Für den Hinweis auf die von mir übersehenen Arbeiten von Meisenheimer und Mitarbeitern bin ich den HHrn. Busch und Kämmerer dankbar. Diese Untersuchungen wollen den Mechanismus der Beckmannschen Umlagerung mit Hilfe der Ringschluß-Methode aufklären; ihre Resultate sind noch nicht ganz eindeutig und beeinflussen die auf Grund meiner Untersuchungen aufgestellten Regeln nicht, da meine Resultate unabhängig davon sind, auf welche Weise die Beckmannsche Umlagerung erfolgt.

Sofia, Chem. Institut d. Universität, Februar 1931.

149. Wilhelm Steinkopf und Oskar Klopfer: Über das 4-Oxy-3-äthoxy-1-methyl-benzol.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]
(Eingegangen am 23. Februar 1931.)

Iso-kreosol, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})^3(\text{OCH}_3)^4$, schmilzt bei $37-39^\circ$, Kreosol, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)^3(\text{OH})^4$, bei 5.5° , das Äthyl-Analoge des Iso-kreosols, 3-Oxy-4-äthoxy-1-methyl-benzol, bei 58^{01}), während das Äthyl-Analoge des Kreosols, das 4-Oxy-3-äthoxy-1-methyl-benzol, angeblich ein Öl vom Sdp. $226-227^\circ$ ist. Das ist sehr unwahrscheinlich. 4-Oxy-3-äthoxy-1-methyl-benzol ist aus Homo-brenzcatechin,



und Jodäthyl dargestellt worden²⁾. Man weiß, daß mit Jodmethyl Kreosol und Iso-kreosol nebeneinander entstehen, und daß die Reindarstellung beider auf diesem Wege sehr schwierig ist. So war es wahrscheinlich, daß auch das 4-Oxy-3-äthoxy-1-methyl-benzol durch sein Isomeres verunreinigt war und deshalb nicht krystallisierte. Unsere Versuche haben das bewiesen.

Methyliert man Homo-brenzcatechin mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung, so entsteht nur Kreosol³⁾. Wir haben zum Äthyliren

¹⁾ Kalle & Co., Dtsch. Reichs-Pat. 103146.

²⁾ Cousin, Ann. Chim. [7] 13, 480 [1898]; C. 1898, I 1025.

³⁾ Fahlberg, List & Co., Dtsch. Reichs-Pat. 258105.

p-Toluol-sulfonsäure-äthylester benutzt und zunächst nicht das Homo-brenzcatechin selbst, sondern seine 5-Sulfonsäure äthyliert und diese dann mit Dampf gespalten, weil wir hofften, daß die SO_3H -Gruppe dem *m*-ständigen Hydroxyl eine größere Reaktionsfähigkeit verleihe, so daß dieses leichter äthyliert würde als das *o*-ständige. Das war aber gar nicht nötig. Auch aus Homo-brenzcatechin selbst erhielten wir nur 4-Oxy-3-äthoxy-1-methyl-benzol in Form von Krystallen vom Schmp. 34^0 . Das Isomere konnten wir nicht nachweisen.

Die Äthylierung der Homo-brenzcatechin-sulfonsäure verläuft in wäßrig-alkalischem Medium besteufalls mit 48% Ausbeute, weil die Verseifungs-Geschwindigkeit des Toluol-sulfonsäure-esters größer ist als die Alkylierungs-Geschwindigkeit. Drängt man erstere durch Zusatz von Alkohol zurück, so erhöht sich die Ausbeute an Monoäthylprodukt auf etwa 80%, neben ganz geringen Mengen diäthylierten Produktes. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Äthylierung des Homo-brenzcatechins, nur daß hier beim Arbeiten unter Alkohol-Zusatz etwa 12% Homo-brenzcatechin-diäthyläther gebildet werden. Daß der Körper vom Schmp. 34^0 tatsächlich 4-Oxy-3-äthoxy-1-methyl-benzol war, haben wir durch seine Darstellung aus 4-Nitro-3-äthoxy-1-methyl-benzol⁴⁾ bewiesen, dessen durch Reduktion erhaltenes Amino-Derivat beim Diazotieren und Verkohnen nach dem für die Darstellung von Iso-kreosol beschriebenen Verfahren⁵⁾ in allerdings mäßiger Ausbeute den identischen Körper lieferte.

Das *m*-Nitro-benzoat, nach Schotten-Baumann erhalten, eignet sich besonders zur Charakterisierung, auch zur Isolierung aus Gemischen. Dargestellt wurde ferner das Acetat mit Hilfe von Essigsäure-anhydrid. Acetyliert man mit Acetylchlorid, so wird die Äthylgruppe abgespalten, und es resultiert das Diacetat des Homo-brenzcatechins. Oxydation des Acetats mit Permanganat gibt 4-Oxy-3-äthoxy-benzoesäure.

Mit *p*-Toluol-sulfonsäure-methylester läßt sich analog Kreosol gewinnen. Die Ausbeute ist hier auch in wäßriger Lösung besser (etwa 60%). Zusatz von Alkohol erhöht sie auf über 90%.

Beschreibung der Versuche.

4-Oxy-3-äthoxy-1-methyl-benzol.

1. 24.4 g homo-brenzcatechin-sulfonsaures Natrium, 8 g Ätznatron in 125 g Wasser und 22 g *p*-Toluol-sulfonsäure-äthylester in 150 ccm Alkohol werden 1 Stde. auf der Schüttelmaschine unter Rückfluß gekocht. Danach werden auf dem Wasserbade 125 ccm abdestilliert, 150 ccm Wasser zugesetzt und noch 25 ccm abdestilliert. Nach Zugabe von 250 ccm 30-proz. Schwefelsäure wird mit überhitztem Wasserdampf gespalten, bis bei einer Temperatur von 150^0 kein Öl mehr übergeht. Ausäthern, Trocknen mit Natriumsulfat, Äther verdampfen. Ausbeute an Rohöl 12.3 g.

30 g des Öls werden in 250 ccm 5-proz. Natronlauge gelöst und zur Entfernung diäthylierten Homo-brenzcatechins ausgeäthert. Ausbeute daran 0.7 g. Die alkalische Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert und 2-mal ausgeäthert. Trocknen mit Natriumsulfat, Äther verdampfen. Rest 28 g Öl.

⁴⁾ Staidel u. Kolb, A. 259, 224 [1890].

⁵⁾ Graesser-Thomas, Gulland u. Robinson, Journ. chem. Soc. London 1926, 1971; C. 1926, II 2702.

Dies wird im Höpner-Kolben⁶⁾ destilliert. 21 g = 70% des Ganzen sieden bei 223–226°. Bis 250° gehen noch 2 g über. Der dann im Kolben bleibende Rückstand erweist sich nach dem Herauslösen mit Benzol, Filtrieren, Eindampfen und Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther als Homo-brenzcatechin vom Schmp. 64°. Die Hauptfraktion erstarrt in Eis-Kochsalz zu 90%. Abpressen auf Ton. Sie wird in Petroläther bei Zimmer-Temperatur gelöst und mit Eis-Kochsalz ausgefroren. Schmp. des 4-Oxy-3-äthoxy-1-methyl-benzols 34°.

0.1183 g Sbst.: 0.3074 g CO₂, 0.0864 g H₂O.

C₉H₁₂O₂. Ber. C 71.01, H 7.96. Gef. C 70.88, H 8.17.

2. 12.4 g Homo-brenzcatechin, 8 g Ätznatron und 30 g *p*-Toluolsulfonsäureester werden in 150 ccm 50-proz. Alkohol 2 Stdn. auf der Schüttelmaschine unter Rückfluß gekocht. Man säuert an, bläst Wasserdampf durch die Lösung und äthert das Destillat aus. Äther-Verdampfrückstand sind 13.6 g Öl, dem 12% Homo-brenzcatechin-diäthyläther wie unter 1 entzogen werden. Ausbeute an monoäthyliertem Produkt etwa 78% d. Th. Das wie unter 1 gereinigte 4-Oxy-3-äthoxy-1-methyl-benzol schmilzt bei 34°.

3. 20 g 4-Nitro-3-äthoxy-1-methyl-benzol werden mit 20 g Eisenfeilspänen und 150 ccm Eisessig durch Kochen unter Rückfluß reduziert. Man macht mit Kalk alkalisch und treibt das 4-Amino-3-äthoxy-1-methyl-benzol mit Wasserdampf ab. Ausbeute 90%. Das Amin wurde nicht destilliert.

0.1319 g Sbst.: 0.3453 g CO₂, 0.1041 g H₂O.

C₉H₁₃ON. Ber. C 71.48, H 8.67. Gef. C 71.38, H 8.83.

10 g desamins werden in 3.5 g konz. Schwefelsäure und 100 ccm Wasser gelöst. Beim Eindampfen scheidet sich das Sulfat (12 g) krystallin ab. Man löst es in 50 ccm Wasser, gibt 1.8 g konz. Schwefelsäure zu und diazotiert mit 3.9 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser. Die Diazoniumlösung läßt man in einen auf 160° erhitzten und mit 50 g Kupfercarbonat beschickten Kolben tropfen unter Durchblasen von auf 160° überhitztem Dampf. 4-Oxy-3-äthoxy-1-methyl-benzol geht mit den Dämpfen über. Ausbeute nur 2 g = 20% d. Th. Schmp. nach dem Ausfrieren 34°. Misch-Schnp. mit dem nach 1 dargestellten ebenso.

0.1229 g Sbst.: 0.3195 g CO₂, 0.0895 g H₂O.

C₉H₁₂O₂. Ber. C 71.01, H 7.96. Gef. C 70.90, H 8.15.

4-Acetoxy-3-äthoxy-1-methyl-benzol: 2 g 4-Oxy-3-äthoxy-1-methyl-benzol werden mit 10 ccm Acetanhydrid 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Überschüssiges Acetanhydrid wird im Vakuum abgedampft, der Rückstand destilliert. Sdp. 256–258°. Ausbeute 1.8 g.

2.574 mg Sbst.: 6.421 mg CO₂, 1.718 mg H₂O.

C₁₁H₁₄O₃. Ber. C 68.00, H 7.26. Gef. C 68.03, H 7.47.

m-Nitrobenzoat des 4-Oxy-3-äthoxy-1-methyl-benzols: 1 g 4-Oxy-3-äthoxy-1-methyl-benzol wird mit 10 ccm 20-proz. Natronlauge auf 50° erwärmt und nach Zusatz von 2 g *m*-Nitro-benzoylchlorid zum Sieden erhitzt. Ausfallendes Öl erstarrt beim Erkalten. Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 132°.

0.1532 g Sbst.: 0.3571 g CO₂, 0.0711 g H₂O.

C₁₆H₁₅O₅N. Ber. C 63.76, H 5.02. Gef. C 63.57, H 5.19.

⁶⁾ Chem.-Ztg. 52, 389 [1928].

4-Oxy-3-äthoxy-benzoësäure: 5 g 4-Acetoxy-3-äthoxy-1-methyl-benzol werden mit einer Lösung von 15 g Permanganat in 200 ccm Wasser und 10 ccm Eisessig oxydiert. Dann setzt man 8 g Ätznatron zu und kocht zur Verseifung des Acetats auf. Nach dem Abfiltrieren vom Braunstein wird auf 30 ccm eingengt und mit konz. Salzsäure angesäuert. Ausfallende 4-Oxy-3-äthoxy-benzoësäure wird aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 225°.

0.0899 g Stbst.: 0.1947 g CO₂, 0.0458 g H₂O.

C₉H₁₀O₄. Ber. C 59.31, H 5.55. Gef. C 59.07, H 5.70.

Kreosol: 48.8 g homo-brenzcatechin-sulfonsaures Natrium und 16 g Ätznatron in 250 ccm Wasser werden mit 42 g *p*-Toluol-sulfonsäure-methylester 1 Stde. geschüttelt und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Überschüssigen Ester treibt man mit Wasserdampf ab, säuert mit Schwefelsäure an und spaltet wie beim Äthylderivat unter 1 mit überhitztem Dampf bis auf 140°. Die Hauptmenge des Öls siedet bei 215–225°. Homo-veratrol ist, wie Ausziehen des in Natronlauge gelösten Öls mit Äther zeigt, nicht entstanden. Beim Rektifizieren Sdp. 218–222°. Darüber bis 250° Übergehendes erweist sich beim Fraktionieren (Sdp. 250–251°) und nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther als Homo-brenzcatechin vom Schmp. 65°. Die Kreosol-Fraktion wird mit dem doppelten Volumen Wasser und dem 3-fachen Volumen 50-proz. Kalilauge kräftig geschüttelt. Nach längerem Stehen in Eis wird das Kaliumsalz abfiltriert. Das daraus durch Ansäuern gewonnene Öl schmilzt bei 4.9°, nach Wiederholung der gleichen Operation bei 5.3°. Sdp. 220–221°. Ausbeute 64% des angewandten Rohöls.

0.1452 g Stbst.: 0.3686 g CO₂, 0.1002 g H₂O.

C₈H₁₀O₂. Ber. C 69.59, H 7.31. Gef. C 69.24, H 7.72.

Arbeitet man unter Zugabe von Methylalkohol wie beim Äthylderivat, so erhöht sich die Ausbeute an Rohöl, die etwa 60% der Theorie beträgt, auf rund 94%.

150. Géza Zemplén und Zoltán Csürös: Synthesen in der Kohlenhydrat-Gruppe mit Hilfe von sublimiertem Eisenchlorid, II. Mitteil.: Darstellung der Cellobioside der α -Reihe.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 23. Februar 1931.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ zeigte der eine von uns, daß man aus Oktaacetyl-cellobiose und Oktaacetyl-maltose in Gegenwart von sublimiertem Eisenchlorid in alkohol-haltiger Chloroform-Lösung Heptaacetyl- α -äthyl-cellobiosid, sowie Heptaacetyl- α -äthyl-maltosid gewinnen kann. Allerdings waren damals die Ausbeuten, speziell an Heptaacetyl- α -äthyl-cellobiosid, gering. Nachdem wir später durch zahlreiche Versuche über die Biosid-Bildung aus Aceto-bromcellobiose in Gegenwart von Quecksilberacetat näher orientiert worden waren²⁾ und den ausschlaggebenden

¹⁾ G. Zemplén, B. **62**, 985 [1929].

²⁾ G. Zemplén u. Z. Szomolyai-Nagy, B. **63**, 368 [1930]; G. Zemplén u. A. Gerecs, B. **63**, 2720 [1930].