

Es konnte ferner gezeigt werden, daß durch den Aluminiumoxyd-Zusatz zum Eisenoxyd in geringem Umfang die Zugänglichkeit sehr feiner, atomarer Poren erhalten bleibt, so daß Gase in meßbaren Zeiten diffundieren können.

Bei hohen Temperaturen dringen Gase infolge einsetzender Gitterbewegung in das atomare Gefüge ein. Die Eindringtemperatur erscheint durch den Aluminium-Zusatz nach höheren Temperaturen hin verschoben.

Daraus ergibt sich, daß durch den Zusatz einer höher schmelzenden Komponente (10 Mol.-% Al_2O_3) zum Eisenoxyd die Gitterbeweglichkeit bei der Temperatur, bei der das reine Eisengitter zu schwingen anfängt, durch das fein verteilte Aluminiumoxyd erschwert wird.

Es ergibt sich außerdem, daß Eisenoxyd und Eisen-Aluminiumoxyd in erheblichem Maße Gase zu adsorbieren vermögen, sofern nicht durch hohe Temperaturen die Adsorption verhindert wird, oder durch ständigen Abtransport die Konzentration so gering gehalten wird, daß eine Adsorption verwischt wird.

Bei dem Vergleich der Röntgenuntersuchungen ergibt sich zwischen Eisenoxyd und Eisen-Aluminiumoxyd kein Unterschied, der sichere Andeutungen über die Art des Einbaus von Aluminiumoxyd im Eisenoxyd zuläßt. Die Befunde lassen indes darauf schließen, daß das Aluminiumoxyd sich in einer Art Lösungszustand im Eisengitter befindet.

Hrn. Prof. Dr. P. A. Thiessen danken wir für sein stets förderndes Interesse und für wertvolle Diskussionen bei der Durchführung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Bereitstellung von Apparaten und Mitteln zu großem Dank verpflichtet.

159. Walter John und Franz H. Rathmann: Über die Synthese und Struktur der Pseudocumohydrochinon-mono-alkyläther.

[Aus. d. Allgem. Chem. Universitätslaborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 12. August 1940.)

Die Monoäther des Pseudocumohydrochinons haben einiges Interesse gewonnen durch ihren Zusammenhang mit den Vitamin E-Faktoren. Vor 3 Jahren übertrugen wir die Methode der thermischen Spaltung des α -Tokopherols nach Fernholz¹⁾ auf das β -Tokopherol und isolierten dabei das Pseudocumohydrochinon²⁾. Dieses Ergebnis veranlaßte uns damals, als vorläufige Arbeitshypothese anzunehmen, daß das β -Tokopherol ein Monoäther des Pseudocumohydrochinons wäre. Diese Annahme hatte zur Folge, daß in einer Reihe von Laboratorien verschiedenartige Monoäther des Pseudocumohydrochinons mit zunächst beliebigen Alkylteilen synthetisiert wurden. F. v. Werder und Mitarbb.³⁾ machten dann zuerst die überraschende Feststellung, daß solche Pseudocumohydrochinon-mono-alkyläther eine gewisse Vitamin E-Wirksamkeit besitzen können.

Bei der Verätherung des Pseudocumohydrochinons ist die Entstehung zweier isomerer Monoäther denkbar, je nachdem welche der beiden Hydroxylgruppen des Hydrochinons schneller veräthert wird. Unsere eigenen wie auch die im Laboratorium der Firma E. Merck durchgeführten Versuche ließen jedoch stets nur eine Form eines Monoäthers zur Beobachtung ge-

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1154 [1937].

²⁾ John, Dietzel u. Günther, Ztschr. physiol. Chem. **257**, 182 [1939].

³⁾ v. Werder, Moll u. Jung, Ztschr. physiol. Chem. **254**, 39 [1938]; **257**, 129 [1939].

langen. Welche der beiden Hydroxylgruppen in diesen Monoäthern veräthert vorliegt, ist nicht näher untersucht worden. Es liegt nahe anzunehmen, daß dieses die Hydroxylgruppe sein wird, der nur eine Methylgruppe benachbart ist, und daß die andere Hydroxylgruppe infolge ihrer größeren sterischen Hinderung durch die doppelte Ortho-Substitution zunächst unveräthert bleibt. Die Verätherungsgeschwindigkeit des zweiten Hydroxyls kann jedoch nicht wesentlich geringer sein, da sich stets gleichzeitig mit dem Monoäther auch eine erhebliche Menge des Diäthers bildet.

Nach dem bisher hauptsächlich angewandten Verfahren mit Hilfe der Alkylhalogenide sind die Monoäther des Pseudocumohydrochinons nicht sehr einfach und meist nur in mäßigen Ausbeuten zugänglich. Aus Gründen, die an anderer Stelle erörtert werden sollen, interessierten wir uns daher für ein ergiebigeres Darstellungsverfahren für einfache Monoäther des Pseudocumohydrochinons. Versuche, Monoäther unter Verwendung von Dimethylsulfat oder Diäthylsulfat darzustellen, verliefen sehr wenig befriedigend, da nur wenig Monoäther neben viel Diäther gebildet wurde. Überraschend gute Ausbeuten an Monoäther neben nur sehr geringen Mengen des Diäthers erzielten wir indessen durch das folgende Darstellungsverfahren: Pseudocumohydrochinon wird in dem Alkohol, mit dem veräthert werden soll, gelöst und mit einem kleinen Zusatz von konz. Schwefelsäure mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen⁴⁾. Man erhält so in fast quantitativer Ausbeute den Pseudocumohydrochinon-mono-methyläther vom Schmp. 101°, den Monoäthyl-, Monopropyl- und Mono-*n*-butyläther in Ausbeuten von 70—80%. Der Mono-isoamyläther entsteht dann in geringerer Ausbeute. Für höhere Alkohole ist das Verfahren in gleicher Weise nicht mehr geeignet, da die drei Reaktionspartner sich nicht mehr ohne weiteres mischen lassen.

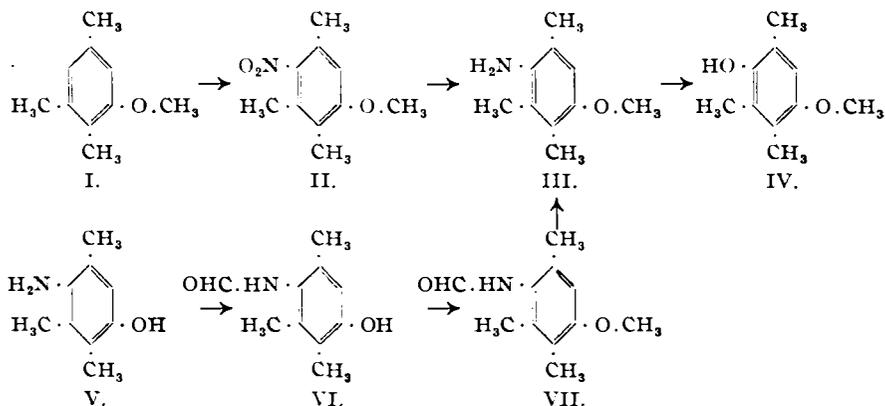
Die nach dem beschriebenen Verfahren nun sehr viel leichter zugänglich gemachten einfachen Pseudocumohydrochinon-mono-alkyläther gehören zu derselben Reihe der Monoäther, wie sie auch aus Pseudocumohydrochinon mit Alkylbromiden entstehen. Ein nach letzterem Verfahren mit Butylbromid dargestellter Pseudocumohydrochinon-mono-butyläther ist identisch mit einem nach obigem Verfahren bereiteten Mono-butyläther. Zu derselben Reihe der Monoäther gehören auch die mit Alkylsulfat dargestellten Pseudocumohydrochinon-mono-alkyläther. Somit wird bei allen bekannten Verätherungsverfahren stets die gleiche Hydroxylgruppe des Pseudocumohydrochinons zuerst veräthert. Eine Ausnahme macht wahrscheinlich nur der von Bergel und Todd⁵⁾ mit Hilfe von Kaliumalkoholat und Allylbromid in Xylol dargestellte Pseudocumohydrochinon-mono-allyläther. Daß innerhalb einer homologen Reihe bei demselben Verätherungsverfahren in einigen Fällen die eine der beiden Hydroxylgruppen des Pseudocumohydrochinons, in anderen Fällen jedoch die andere Hydroxylgruppe zuerst veräthert wird, ist wenig wahrscheinlich. Da somit fast alle Monoalkyläther des Pseudocumohydrochinons die gleiche Struktur besitzen, genügt es für einen dieser Monoäther den Strukturbeweis zu erbringen.

Einen solchen Strukturbeweis haben wir nun für den Pseudocumohydrochinon-mono-methyläther durchgeführt, indem wir den oben bereits beschriebenen Monomethyläther vom Schmp. 101° auf einem eindeutigen und

⁴⁾ Vergl. Bamberger u. Frei, B. 40, 1932 [1907].

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 1938, 1381.

durchsichtigen Wege, wie er durch die Formeln I—IV beschrieben wird, dargestellt haben.



Iso-pseudocumenol wird nach den üblichen Methoden methyliert zum Iso-pseudocumenol-methyläther I. Dieser Äther wird nitriert; dabei entsteht als Hauptprodukt der Reaktion der *p*-Nitro-iso-pseudocumenol-methyläther II. Die Nitrogruppe läßt sich leicht reduzieren zur Aminogruppe; das entstandene Amin III wird diazotiert und zum Phenol umgekocht. Der auf diese durchsichtige Weise synthetisierte Pseudocumohydrochinon-mono-methyläther ist in allen untersuchten Eigenschaften mit dem nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellten Monoäther identisch. Zur präparativen Darstellung des Pseudocumohydrochinon-mono-methyläthers eignet sich das beschriebene Verfahren nicht, da beim Diazotierungsprozeß gleichzeitig zu einem erheblichen Teil Ätherspaltung eintritt. Diese Spaltung ist nicht überraschend bei der bekannten leichten Spaltbarkeit solcher Hydrochinonmonoäther durch milde Oxydationsmittel.

Ebenso durchsichtig ist die Darstellung desselben Pseudocumohydrochinon-mono-methyläthers auf dem folgenden Wege, der vom 1.2.4-Trimethyl-3-amino-6-oxy-benzol V ausgeht, einem Material, das uns die Firma E. Merck, Darmstadt, freundlicherweise zur Verfügung stellte. Wir schützten die Aminogruppe durch Kondensation mit Ameisensäure (VI), methylierten die Phenolgruppe (VII) und erhielten nach Abspaltung der Formylgruppe dasselbe Amin III, das, wie oben beschrieben, in den Pseudocumohydrochinon-mono-methyläther übergeführt werden konnte.

Für die Förderung unserer Versuche sind wir der Firma E. Merck, Darmstadt, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

I) Pseudocumohydrochinon-mono-methyläther (1.2.4-Trimethyl-3-oxy-6-methoxy-benzol): 5 g Pseudocumohydrochinon werden in 60 ccm absol. Methanol gelöst und vorsichtig unter äußerer Kühlung 5 g konz. Schwefelsäure zugesetzt; dann läßt man die Mischung bei Zimmertemperatur 3 Tage stehen, wobei sie sich langsam schwach rotbraun färbt. Nach dieser Zeit gießt man in 200 ccm Wasser und filtriert den

Krystallbrei nach 1 Stde. ab. Das erhaltene Material wird umkrystallisiert, indem es in einem großen Volumen Äthylalkohol heiß gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit etwa 60° heißem Wasser versetzt wird. Zur völligen Trennung von geringen Mengen des Diäthers empfiehlt sich eine zweite Umkrystallisation aus Normalbenzin oder eine Reinigung durch Auflösen in Natronlauge und Wiederausfällen mit Säure. Schmp. 101°. Ausb. 4.9 g.

3.008 mg Sbst.: 7.975 mg CO₂, 2.290 mg H₂O.

C₁₀H₁₄O₂. Ber. C 72.25, H 8.50. Gef. C 72.30, H 8.52.

Bei der Behandlung des Pseudocumohydrochinons mit Dimethylsulfat entsteht nur wenig Monoäther neben Diäther. Der erhaltene Monomethyläther ist identisch mit obigem Produkt.

II) 1.2.4-Trimethyl-3-nitro-6-methoxy-benzol: Iso-pseudocumenol wird nach den gebräuchlichen Methoden mit Dimethylsulfat veräthert⁶⁾. 15 g des erhaltenen Methyläthers werden in 60 ccm Eisessig gelöst und tropfenweise mit 28 g einer Mischung von konz. Salpetersäure (*d* 1.52) und Eisessig im Verhältnis 1:2 versetzt, wobei die Temperatur mit fließendem Wasser auf ungefähr 30° gehalten wird. Nach 2-stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur werden die abgeschiedenen gelben Krystalle abfiltriert und aus Eisessig umkrystallisiert. Lange gelbe Nadeln vom Schmp. 107—108°. Ausb. etwa 6.5 g.

1.721 mg Sbst.: 0.110 ccm N (22°, 757 mm).

C₁₀H₁₃O₃N. Ber. N 7.18. Gef. N 7.37.

III) 1.2.4-Trimethyl-3-amino-6-methoxy-benzol: 3.9 g des Trimethyl-nitro-anisols aus Versuch II werden in 25 ccm Äthanol gelöst und mit 25 ccm konz. Salzsäure am Rückflußkühler gekocht, während 6—7 g granuliertes Zinn in kleinen Portionen zugegeben werden. Die Lösung wird dabei langsam vollständig farblos. Nach 3—4 Stdn. läßt man erkalten, wobei sich lange weiße Krystallnadeln ausscheiden, die abfiltriert und aus wenig heißem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure umkrystallisiert werden. Schmp. 213—215°.

4.572 mg Sbst.: 6.410 mg CO₂, 2.160 mg H₂O. — 3.933 mg Sbst.: 0.158 ccm N (28.5°, 747 mm). — 9.875 mg Sbst.: 12.580 mg AgCl. — 10.400, 12.110 mg Sbst.: 1.370, 1.600 mg SnO₂.

Gef. C 38.24, H 5.29, N 4.47, Cl 31.51, Sn 10.38, 10.41.

Die auf die Ergebnisse der Analyse passenden Formeln sind so kompliziert, daß wir auf ihre Diskussion verzichten. Das Verhältnis C:N entspricht der Formel C₁₀H₁₅ON.

Das freie Amin läßt sich gewinnen durch Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff. Es krystallisiert aus dem schwach alkalisch gemachten Filtrat in dünnen, leicht etwas graugrün-farbenen Blättchen. Aus verd. Alkohol umkrystallisiert: Schmp. 75°.

3.667 mg Sbst.: 5.235 mg AgJ. — 3.192 mg Sbst.: 0.244 ccm N (23°, 757 mm).

C₁₀H₁₅ON. Ber. N 8.49, OCH₃ 18.79. Gef. N 8.78, OCH₃ 18.86.

Das salzsaure Salz scheidet sich in gut krystallisierter Form aus einer Lösung des freienamins in heißer 3-n. HCl beim Erkalten aus. Es zersetzt sich über 230° ohne zu schmelzen.

2.627 mg Sbst.: 0.164 ccm N (23°, 757 mm). — 10.921 mg Sbst.: 7.965 mg AgCl. — 3.169 mg Sbst.: 3.880 mg AgJ.

C₁₀H₁₃ON.HCl. Ber. N 6.95, Cl 17.58, OCH₃ 15.39. Gef. N 7.17, Cl 18.06, OCH₃ 16.08.

⁶⁾ v. Auwers u. Borsche, B. 48, 1723 [1915].

IV) Diazotierung des 1.2.4-Trimethyl-3-amino-6-methoxybenzols: 3.16 g des obigen Zinnsalzes des Trimethyl-amino-methoxybenzols oder auch 1.65 g freies Amin werden in 50 ccm 0.5-n. Salzsäure aufgelöst und bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 0.70 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser versetzt. Die Mischung wird dann langsam auf 75° erwärmt und 1 Stde. bei dieser Temperatur belassen. Beim Abkühlen scheiden sich feine gefiederte Krystallnadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren bei 100° bis 101° schmelzen. Die Ausbeute ist wechselnd, aber nicht über 0.2 g.

2.029 mg Sbst.: 5.425 mg CO₂, 1.540 mg H₂O. — 3.550 mg Sbst.: 5.240 mg AgJ.
C₁₀H₁₄O₂. Ber. C 72.25, H 8.50, OCH₃ 18.67. Gef. C 72.92, H 8.49, OCH₃ 19.47.

Mit dem Monoäther aus Versuch I vom Schmp. 101° ergibt sich keine Schmelzpunktserniedrigung, auch in ihrem sonstigen Verhalten zeigen beide Monoäther keine Unterschiede.

V) 1.2.4-Trimethyl-3-formylamino-6-oxy-benzol: 1.5 g Trimethyl-amino-phenol (1.2.4-Trimethyl-3-amino-6-oxy-benzol) werden mit 4g 90-proz. Ameisensäure $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß gekocht, dann 50 ccm Wasser zugesetzt und noch heiß mit etwas Tierkohle filtriert. Beim Abkühlen scheiden sich nadelige Krystalle aus. Schmp. 216—219°. Ausb. etwa 1 g.

5.407 mg Sbst.: 13.295 mg CO₂, 3.520 mg H₂O. — 2.639 mg Sbst.: 0.179 ccm N (21°, 760 mm).

C₁₀H₁₃O₂N. Ber. N 7.82, C 67.00, H 7.32. Gef. N 7.88, C 67.05, H 7.28.

Das erhaltene Phenol wird wie üblich mit Dimethylsulfat methyliert. Das 1.2.4-Trimethyl-3-formylamino-6-methoxy-benzol krystallisiert aus verd. Äthanol. Schmp. 178—179°.

2.730 mg Sbst.: 0.176 ccm N (24.5°, 758 mm).

C₁₁H₁₆O₂N. Ber. N 7.25. Gef. N 7.38.

Zur Abspaltung der Formylgruppe wird 10 Min. in konz. Salzsäure gekocht. Das erhaltene Trimethyl-amino-anisol ist in Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identisch mit dem in Versuch III erhaltenen Produkt. Durch Diazotieren und Umkochen entsteht derselbe Pseudocumohydrochinon-mono-methyläther vom Schmp. 101° wie in Versuch I.

VI) Nitrierung des Iso-pseudocumenols: Bei Versuchen, eine andere Reihenfolge der Reaktionen II bis IV einzuschlagen, nitrierten wir das Iso-pseudocumenol, erhielten dabei jedoch ein Dinitroderivat, das sich für unsere Zwecke nicht weiter verwenden ließ, dessen charakteristische Daten jedoch kurz mitgeteilt seien.

3.4 g Iso-pseudocumenol werden in 12 g Eisessig aufgelöst und 12 g einer Lösung von 25% Salpetersäure (*d* 1.52) in Eisessig langsam unter Rühren zugegeben, wobei die Temperatur auf 45° steigt. Nach 1 Stde. werden die ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert und 2-mal aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält lange gelbe Nadeln vom Schmp. 134.5°, die nach ihrem Stickstoffgehalt nur als 2.3.5-Trimethyl-4.6-dinitro-phenol angesprochen werden können.

2.477 mg Sbst.: 0.262 ccm N₂ (26°, 754 mm).

C₉H₁₀O₅N₂. Ber. N 12.39. Gef. N 11.98.

In heißer Natronlauge oder Kalilauge löst sich das Trimethyl-dinitrophenol mit tieferer Farbe. Beim Abkühlen krystallisiert das orangefarbene Na-Salz bzw. das noch etwas schwerer lösliche gleichfarbige K-Salz aus. Das

Ag-Salz scheidet sich aus der wäßrigen Lösung der Alkalisalze beim Hinzufügen von Silbernitratlösung in dunkelroten amorphen Flocken aus.

3.192 mg Sbst.: 0.217 ccm N_2 (20.5°, 761 mm). — 13.279 mg Sbst.: 4.320 mg Ag.
 $C_6H_9N_2O_5Ag$. Ber. N 8.42, Ag 32.44. Gef. N 7.92, Ag 32.53.

Aus dem Silbersalz entsteht durch Umsetzung mit Methyljodid das hellgelbe 2.3.5-Trimethyl-4.6-dinitro-anisol vom Schmp. 96°.

3.201 mg Sbst.: 0.327 ccm N_2 (25.5°, 757 mm).
 $C_{10}H_{12}O_6N_2$. Ber. N 11.67. Gef. N 11.64.

Der Trimethyl-dinitro-phenol-äthyläther schmilzt bei 92°.

1.978 mg Sbst.: 0.191 ccm N_2 (23.5°, 757 mm).
 $C_{11}H_{14}O_6N_2$. Ber. N 11.03. Gef. N 11.06.

VII) Pseudocumohydrochinon-mono-äthyläther⁷⁾: 1.5 g Pseudocumohydrochinon werden in 10 ccm absol. Äthanol gelöst und dazu eine unter Kühlung zuzugewogene Mischung von 2 g konz. Schwefelsäure und 10 ccm absol. Äthanol langsam zugesetzt. Nach 3 Tagen ist die Reaktionslösung braun geworden; man gießt sie in 100 ccm Wasser, worauf sich nach einiger Zeit eine farblose krystalline Masse abscheidet, die aus verd. Alkohol umkrystallisiert wird. Schmp. 87—88°.

2.482 mg Sbst.: 3.280 mg AgJ.
 $C_{11}H_{16}O_2$. Ber. OC_2H_5 25.00. Gef. OC_2H_5 25.35.

VIII) Pseudocumohydrochinon-mono-propyläther: 1.0 g Pseudocumohydrochinon wird in 5 g absol. primären Propylalkohol (mit 5% Natrium frisch destilliert) suspendiert und eine unter guter Kühlung hergestellte Mischung von 1.0 g konz. Schwefelsäure und 10 g absol. Propylalkohol tropfenweise zugegeben. Die Lösung bleibt 6 Tage bei Zimmer-

⁷⁾ Einige weitere Daten über den Pseudocumohydrochinon-mono-äthyläther verdanke ich einer privaten Mitteilung von Hrn. Dr. Dalmer aus den Forschungslaboratorien der Firma E. Merck, Darmstadt, der die Entstehung des Pseudocumohydrochinon-mono-äthyläthers schon im April 1938 bei der Umsetzung von Trimethylhydrochinon mit Phityl bromid in alkohol. Lösung mit alkohol. Lauge beobachtete.

Pseudocumohydrochinon-mono-äthyläther: Im Vak. sublimierte Substanz: Farblose Krystalle Schmp. 87—88°.

5.211 mg Sbst.: 13.950 mg CO_2 , 4.290 mg H_2O .
 $C_{11}H_{16}O_2$ (180.1). Ber. C 73.28, H 8.95. Gef. C 73.01, H 9.21.

1.440 mg Sbst. in 15.770 mg Campher (Konst. 36): $\Delta = 22$.
 Ber. Mol.-Gew. 180.1. Gef. Mol.-Gew. 188.

Pseudocumohydrochinon-mono-äthyläther-acetat: Aus vorig. Präparat in Pyridin mit Essigsäureanhydrid. Im Vak. sublimierte Substanz: Farblose Krystalle, Schmp. 57—58°.

5.717 mg Sbst.: 14.790 mg CO_2 , 4.165 mg H_2O .
 $C_{13}H_{18}O_3$ (222.1). Ber. C 70.23, H 8.17. Gef. C 70.55, H 8.15.

Das Acetat hat sich im biologischen Versuch bei 5 Tieren als unwirksam erwiesen.

Pseudocumohydrochinon-mono-äthyläther-propionat: Aus dem Mono-äthyläther mit Propionsäureanhydrid in Pyridin. Nach Sublimation im Vak. aus Methanol farblose Krystalle, Schmp. 40—41°.

6.364 mg Sbst.: 16.540 mg CO_2 , 4.755 mg H_2O .
 $C_{14}H_{20}O_3$ (236.2). Ber. C 71.14, H 8.53. Gef. C 70.88, H 8.36.

Die Konstitution des Pseudocumohydrochinon-mono-äthyläthers, sowie des seinerzeit hergestellten Pseudocumohydrochinon-mono-benzoates ergab sich aus der Tatsache, daß beide Stoffe zu einer Kondensation nach Karrer nicht befähigt sind. In beiden Fällen wurde das Ausgangsmaterial zum überwiegenden Teil zurückgewonnen.

temperatur stehen, dann wird sie in 100 ccm Wasser gegossen und der entstandene krystalline Niederschlag nach einigen Stunden abfiltriert. Das erhaltene Rohprodukt vom Schmp. 77° ist schon fast rein. Es kann durch Dampfdestillation oder durch Umkrystallisation aus 50-proz. Methanol oder Petroläther gereinigt werden. Der Pseudocumohydrochinon-mono-propyläther ist in verd. Natronlauge weniger löslich als der Monomethyl- oder äthyläther, aus alkalischer Lösung kann er mit Säure wieder ausgefällt werden. Kleine weiße Nadeln vom Schmp. 78°. Ausb. etwa 80%.

4.389, 4.303 mg Sbst.: 11.925, 11.750 mg CO₂, 3.650, 3.590 mg H₂O.

C₁₂H₁₈O₂. Ber. C 74.17, H 9.34. Gef. C 74.45, 74.08, H 9.34, 9.31.

IX) Pseudocumohydrochinon-mono-butyläther: 1.0 g Pseudocumohydrochinon wird in 5 g absol. Butylalkohol (mit 4% Natrium destilliert) aufgelöst und eine unter Kühlung hergestellte Mischung von 1.0 g konz. Schwefelsäure und 10 g absol. Butylalkohol tropfenweise zugegeben. Nach 5 Tagen wird die Reaktionsmischung in 150 ccm Wasser gegossen. Das ausfallende Produkt wird nach einigen Stunden abfiltriert und aus 75-proz. Methanol oder Petroläther umkrystallisiert oder durch Wasserdampfdestillation gereinigt. In heißem Wasser ist der Monobutyläther nur noch spärlich löslich, seine Löslichkeit in Alkali ist ebenfalls geringer. Farblose Nadeln vom Schmp. 68°. Ausb. etwa 80%.

4.690 mg Sbst.: 12.900 mg CO₂, 4.080 mg H₂O.

C₁₂H₂₀O₂. Ber. C 74.94, H 9.69. Gef. C 75.00, H 9.73.

2 g Pseudocumohydrochinon werden mit 3.5 g Butylbromid und 10 ccm absol. Äthylalkohol gemischt und zum Sieden erhitzt. Dazu fügt man tropfenweise im Verlauf von 2½ Stdn. eine Lösung von 0.36 g metallischem Natrium in 10 ccm absol. Äthanol. Während der ganzen Dauer der Reaktion wird ein trockner und sauerstoff-freier Wasserstoffstrom durch die Reaktionsmischung geleitet. Man hält insgesamt 8 Stdn. im Sieden, dann wird mit Wasser verdünnt, mit Äther extrahiert und die ätherlöslichen Teile im Vak. bei 0.4 mm destilliert. Die Hauptfraktion geht bei 130—135° über und erstarrt in der Vorlage, eine zweite Fraktion von 135—145° krystallisiert nur teilweise. Die festen Produkte der 1. Fraktion werden mit Petroläther gewaschen und aus Petroläther umkrystallisiert, oder in Alkali gelöst und mit Säure wieder ausgefällt. In der 1. Fraktion bleiben wenig alkaliunlösliche Teile, in der 2. Fraktion wesentlich mehr, wahrscheinlich Diäther. Schmp. des Monobutyläthers 68°. Mischschmelzpunkt mit obigem Pseudocumohydrochinon-mono-butyläther 68°. Ausb. 20—30%.

X) Pseudocumohydrochinon-isoamyläther: Unter Verwendung derselben Gewichtsmengen wie in Versuch VII wird Pseudocumohydrochinon mit absol. Isoamylalkohol veräthert. Nach dem Eingießen der Reaktionsmischung in 150 ccm Wasser wird mit Äther extrahiert und das aus dem Äther resultierende Öl mit Wasserdampf überdestilliert. Das abgeschiedene Öl wird in verd. Natronlauge, in der es nur spärlich löslich ist, in Lösung gebracht. Die beim Ansäuern zuerst trübe gewordene Lösung scheidet nach längerem Stehenlassen in mäßiger Ausbeute farblose Nadeln des Monoäthers ab. Schmp. 51°.

5.478 mg Sbst.: 15.125 mg CO₂, 4.760 mg H₂O.

C₁₄H₂₂O₂. Ber. C 75.61, H 9.98. Gef. C 75.30, H 9.71.