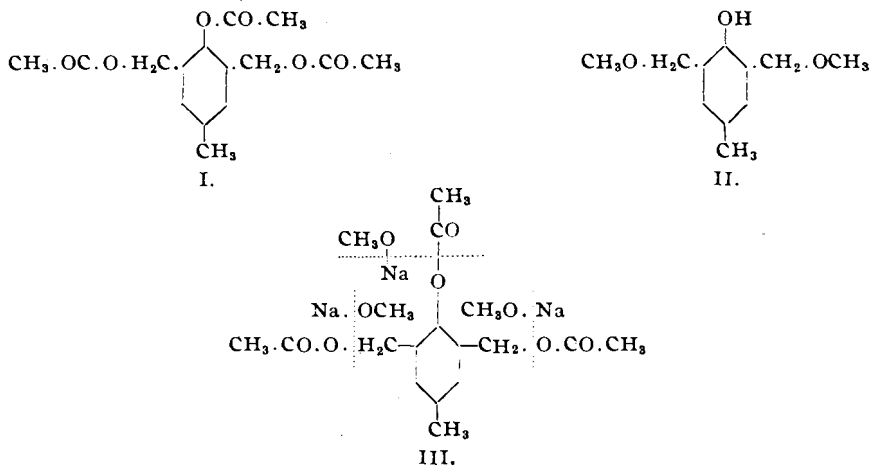


87. R. Barthel: Die Alkoholyse des Triacetyl-dimethylol-*p*-kresols.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]
(Eingegangen am 12. April 1943.)

Eine kürzlich bekanntgewordene amerikanische Veröffentlichung von S. G. Cohen und A. Schneider¹⁾ ²⁾ über die Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung bei der Hydrolyse von Estern — insbesondere *tert.* Butyl-2.4.6-trimethyl-benzoat — gibt Veranlassung, über eine im Zusammenhang mit anderen Arbeiten gemachte gelegentliche Beobachtung kurz zu berichten.

Bei der Verseifung des Triacetyl-dimethylol-*p*-kresols (I) mit einer geringen Mengen Wasser enthaltenden 0.5-n. methylalkoholischen Kalilauge bei Raumtemperatur wurde nicht, wie erwartet, *p*-Kresoldialkohol erhalten — dieser entstand, wenn überhaupt, dann nur in untergeordneter Menge —, sondern das in wäßriger Lauge mit ziemlich intensiv gelber Farbe lösliche 4-Methyl-2.6-bis-[methoxymethyl]-phenol (II), welches anscheinend bisher nicht bekannt war³⁾. Seine (zunächst) etwas merkwürdig anmutende Bildung wird verständlich, wenn man das folgende Reaktionsschema III zugrunde legt:



d. h. hier (entspr. den amer. Autoren) Spaltung an der Alkyl-Sauerstoff-Bindung annimmt, während die Aryl-Sauerstoff-Bindung unangegriffen bleibt.

Die Verbindung II entstand auch mit praktisch wasserfreier Natriummethylat-Lösung in der Wärme. Dagegen war eine Einwirkung von nicht besonders entwässertem Methanol (Merck puriss.) allein auf I auch bei 96-stdg. fortgesetztem Kochen unter Rückfluß nicht feststellbar.

Beschreibung der Versuche.

6.0 g aus *p*-Kresol-dialkohol⁴⁾ durch Behandlung mit viel überschüssigem Essigsäureanhydrid in der Wärme erhaltenes Triacetyl-dimethylol-

¹⁾ C. 1942 II, 1451; Journ. Amer. chem. Soc. 63, 3382 [1941].

²⁾ Ich habe Hrn. Prof. Mumm für freundlichen Hinweis auf die genannte Veröffentlichung zu danken.

³⁾ Die im Generalformelregister des Chem. Zentralblatts 1922—1924, S. 420 unter diesem Namen aufgeführte Verbindung C₁₁H₁₆O₃ ist nach Mitteil. der Redaktion des Chem. Zentralblatts zu streichen. ⁴⁾ Darst. nach K. Auwers, B. 40, 2532 [1907].

p-kresol⁵⁾ wurden mit 250 ccm etwa 0.5-n. Kalilauge 4 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Die Lauge war hergestellt aus 7.5 g KOH + 7.5 ccm Wasser und Verdünnen mit Methanol (puriss. Merck) auf 250 ccm. Danach wurde auf dem Wasserbad das Lösungsmittel soweit als möglich abdestilliert, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, mit verd. Essigsäure neutralisiert, das ausgefallene Öl in Äther aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der Ätherrückstand wog 3.6 g entsprechend 90% d. Th. Rohausbeute an II. Davon gingen 80% bei etwa 104°/0.6 mm (Ölbadtemperatur 130°) als farbloses dünnflüssiges Öl über. Der Destillationsrückstand war zum größeren Teil in Äther unlöslich.

$C_{11}H_{16}O_3$. Ber. C 67.34, H 8.17, OCH_3 31.6. Gef. C 67.01, H 8.09, OCH_3 31.0.

m-Nitrobenzoat; Schmp. 75—76° (unkorr.), aus Methanol + wenig Wasser.

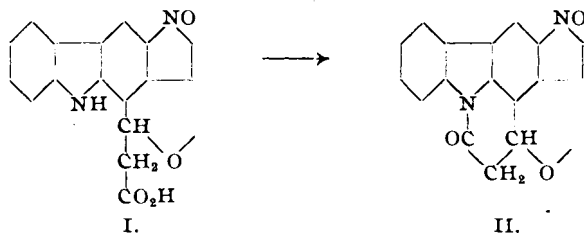
$C_{18}H_{19}O_6N$. Ber. C 62.59, H 5.55, N 4.57. Gef. C 62.54, H 5.66, N 4.42.

88. Manfred Oesterlin und Georg Imoudsky: Strychninstudien, III. Mittell.: Umsetzungen mit *N*-Oxyd-strychninsäure und Strychninsäure. Über einige Strychninumsalze.

[Aus d. Freiburger Forschungslaborat. d. Asta A.-G. Brackwede.]
(Eingegangen am 5. April 1943.)

Während Strychninsäure schon in essigsaurer Lösung verhältnismäßig schnell in Strychnin übergeht, besitzt die *N*-Oxyd-strychninsäure¹⁾ keine so ausgeprägte Neigung zur Ringbildung und Rückverwandlung in Strychnin-*N*-oxyd. Sie läßt sich daher ohne große Verluste aus heißer alkalischer Lösung mit Essigsäure in kristalliner Form ohne weiteres ausfällen. Wendet man dagegen Mineralsäure an, so entsteht, besonders in der Wärme, rasch Strychninoxid, welches bei Anwendung von Salzsäure als schwerlösliches Hydrochlorid anfällt (I und II). Über diesen allerdings etwas umständlichen Umweg gelingt es, besonders reines Strychninoxid zu erhalten, welches gegenüber den meisten anderen Literaturangaben nicht bei 208°, sondern bei 214° schmilzt^{2) 3)}. Diese Rückbildung in Strychninoxid kann gleichzeitig als einwandfreier Konstitutionsbeweis der *N*-Oxyd-strychninsäure aufgefaßt werden.

Wie früher gezeigt wurde¹⁾, läßt sich *N*-Nitroso-isostrychninsäure in alkoholischer Salzsäure leicht zu *C*-Nitroso-isostrychninsäure umlagern. Eine analoge Reaktion war uns aber leider bei der seit Tafel⁴⁾ bekannten *N*-Nitroso-strychninsäure nicht gelungen. Sie hätte zum Nitrosostrychnin führen



⁵⁾ Vergl. Journ. prakt. Chem. [2] **161**, 79 [1942].

¹⁾ B. **76**, 224 [1943]. ²⁾ H. Leuchs, B. **70**, 1546 [1937].

³⁾ A. Pictet u. M. Mattisson, B. **88**, 2782 [1905]. ⁴⁾ A. **264**, 33 [1891].