

Zur Kenntnis von o-Chinolen.

Über die Einwirkung von Bleitetraacetat auf Phenole II.

Von

F. Wessely und F. Sinwel.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingelangt am 30. Mai 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1950.)

In der ersten Mitteilung¹ über diesen Gegenstand haben wir gezeigt, daß die Phenole je nach ihrer Konstitution verschiedene Mengen Bleitetraacetat verbrauchen. Im folgenden berichten wir über unsere bisherigen Versuche zur Isolierung der gebildeten Reaktionsprodukte.

Auf Grund des Bleitetraacetatverbrauches in Eisessiglösung konnten wir die Monophenole in fünf Untergruppen einteilen. Für diese Ordnung ist die Zahl der freien o- bzw. p-Stellungen maßgebend. In der Tabelle I sind zur besseren Übersicht die von uns untersuchten Phenole und die dabei erhaltenen konstitutionell aufgeklärten Reaktionsprodukte angeführt.

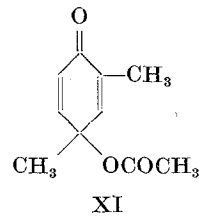
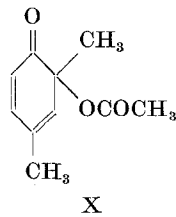
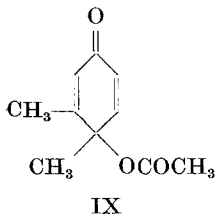
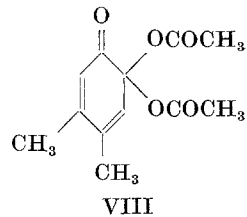
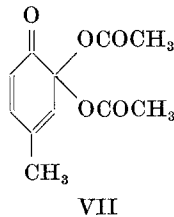
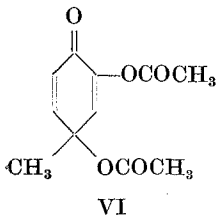
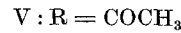
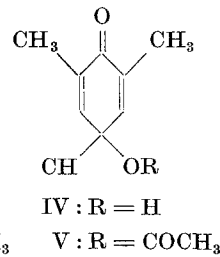
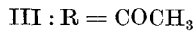
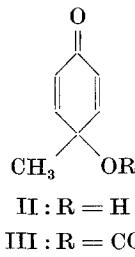
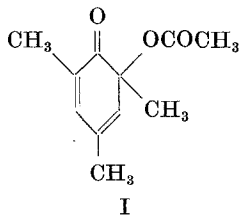
Unter den im experimentellen Teil näher beschriebenen Bedingungen wurden die Phenole entweder in Eisessig oder in Benzol oxydiert. Zwischen diesen beiden Verfahren zeigten sich in manchen Fällen bedeutende Unterschiede, auf die fallweise besonders hingewiesen wird.

Aus 2,4,6-Trimethylphenol (*Mesitol*) erhielten wir als wohldefinierte Verbindung einen im guten Vakuum unzersetzt destillierbaren Stoff A, der in schwach gelb gefärbten Kristallen vom Schmp. 82 bis 84° anfällt. Seine Molekularformel wurde zu $C_{11}H_{14}O_3$ festgestellt; er enthält eine Acetylgruppe. Neben dieser kristallisierten Verbindung, die in einer Menge von 55%, bezogen auf das Ausgangsmaterial, gewonnen werden kann, entsteht noch in 43% (bezogen auf Ausgangsmaterial) ein schwach gelb gefärbtes Öl, dessen Einheitlichkeit fraglich ist.

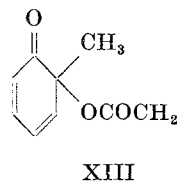
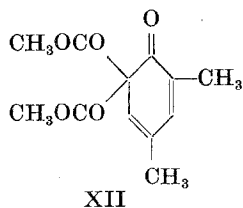
¹ F. Wessely, G. Lauterbach-Keil und F. Sinwel, Mh. Chem. 81, 811 (1950).

Tabelle 1.

Untergruppe	Bleitetraacetatverbrauch nach 36 Stunden Aequiv. CH ₃ COO	Untersuchtes Phenol	Konstitutionell aufgeklärte Reaktionsprodukte in % d. Th.
1. o- und p-Stellungen durch Alkyl besetzt	2	Mesitol	I 42%
2. Eine freie o- oder p-Stellung	2,5	2,4-Dimethylphenol	X 23%
3. Eine freie o- und p-Stellung	3	2-Methylphenol	XII 2%
4. Zwei freie o-Stellungen	4	4-Methylphenol	XIII 22%
			Toluchinon 4%
5. Alle o- und p-Stellungen frei	4,5 bis 5	3,4-Dimethylphenol	VII 28%
			III 14%
			VIII 5%
		Phenol	0
		3-Methylphenol	Toluchinon 4%



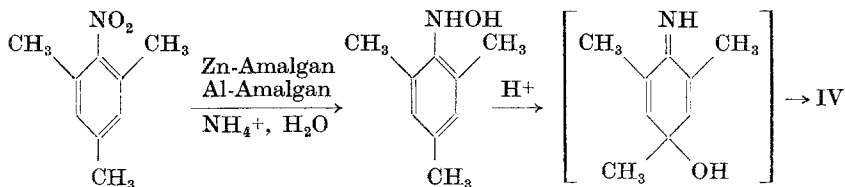
Die Verbindung A setzt weder aus neutraler, noch aus angesäuerter KJ-Lösung J in Freiheit; bei längerem Stehen tritt auch im Dunklen Zersetzung unter Bildung schmieriger Produkte ein. Auf Grund der



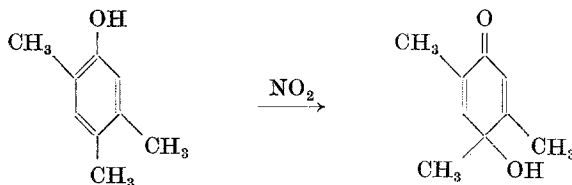
Bildungsweise und der Molekularformel standen für den Stoff A die Konstitutionsformeln I und V zur Diskussion. Das Verhalten bei der katalytischen Hydrierung, bei der unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff in quantitativer Ausbeute Mesitol entsteht, ist mit beiden Formulierungen verträglich.

Von *Th. Zinke*, *E. Bamberger* und *K. Auwers* ist die Klasse der *p-Chinole*, zu der die Verbindung V gehört, eingehender bearbeitet worden. Von den synthetischen Methoden sind die folgenden die wichtigsten:

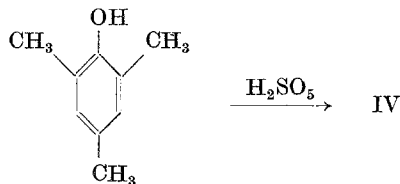
1. Reduktion der *p*-Nitrokohlenwasserstoffe und Behandlung der intermediär entstehenden Hydroxylaminverbindungen mit Säure;² z. B.



2. Einwirkung von Stickoxyden auf Phenole³



3. Einwirkung von Sulfomonopersäure bei Gegenwart von Mg-karbonat auf Phenole⁴



² *E. Bamberger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 3636, 3642 (1900).

³ *K. v. Auwers*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 455 (1902).

⁴ *E. Bamberger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 2028 (1903).

Daß den nach den beschriebenen Verfahren erhaltenen Chinolen die Struktur der p-Verbindungen zukommt, schließt *Bamberger*⁵ auf Grund eines umfangreichen experimentellen Materials über die Umlagerung von Arylhydroxylaminen in Aminophenole.

Nach den Untersuchungen der genannten Autoren ergeben sowohl die freien p-Chinole als auch deren Acetate mit Reduktionsmitteln, z. B. Zn und Eisessig, SO_2 , $\text{FeSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ die entsprechenden Phenole.

Um zwischen den Formeln I und V für die Verbindung A zu unterscheiden, wurde IV nach den Angaben von *E. Bamberger*⁵ dargestellt

und in das Acetat V übergeführt. Dieses stellt zum Unterschied von der Verbindung A ein Öl dar. War also schon auf Grund dieses Versuches für die Verbindung A die Konstitution I ziemlich sicher, so versuchten wir noch anderes Beweismaterial beizubringen. Dazu mußte die Untersuchung der UV-Absorption geeignet sein; denn in I liegt ein System von gehäuften konjugierten Doppelbindungen vor, während in IV und V gekreuzte konjugierte Doppelbindungen enthalten sind. I muß dementsprechend eine längerwellige Absorption zeigen als IV

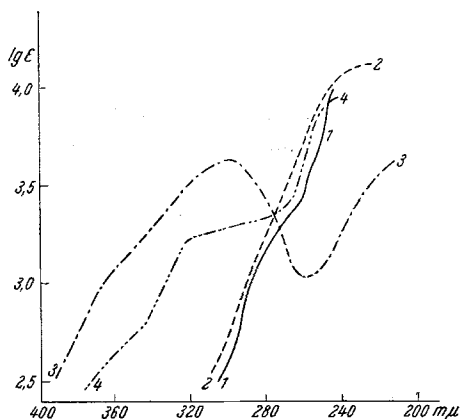


Abb. 1. Absorptionsspektren (in Alkohol).

- 1: p-Mesitylchinol (IV)
- 2: p-Mesitylchinolacetat (V)
- 3: 2,4,6-Trimethyl-2-acetoxy-cyclohexadien-on(1) (I)
- 4: Öl aus Mesityl.

und V einerseits und II und III andererseits. Auch das Chinol II und sein Acetat III wurden nach den Angaben von *Bamberger* dargestellt. Aus den Kurven 1, 2 und 3 der Abb. 1 und den Kurven 1, 2 der Abb. 2 folgt tatsächlich, daß zwischen der Absorption der sicher p-chinoiden Verbindungen (Kurven 1 und 2, Abb. 1) und der des Stoffes A (Kurve 3, Abb. 1) eine in der erwarteten Richtung liegende Differenz auftritt. Auch zwischen der Absorption des p- und o-Benzochinons zeigen sich analoge Differenzen; das o-Chinon absorbiert längerwellig⁶.

Dem Stoff A kommt somit die Formel I eines 2,4,6-Trimethyl-2-acetoxy-cyclohexadien-on-1 zu. Er ist ein Vertreter der bisher unbekanntenen o-Chinolverbindungen.

⁵ *E. Bamberger*, Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 3600 (1900).

⁶ *St. Goldschmidt* und *F. Gräf*, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1859 (1928); o-Chinon zeigt ein Absorptionsmaximum bei zirka 360 mμ ($\log \epsilon = 3,5$), p-Chinon neben einem schwachen Maximum bei etwa 470 mμ ($\log \epsilon = 1,4$) eine unspezif. Absorption gegen 250 mμ.

Beim 2,4,6-Trimethylphenol ist der analytisch festgestellte Bleitetraacetatverbrauch (2,1 Äquiv. CH_3COO) in Übereinstimmung mit dem beim präparativen Versuch isolierten Reaktionsprodukt I, aber dessen Menge beträgt nur 42% d. Th. Als zweites Reaktionsprodukt fanden wir, wie erwähnt, noch ein gelbes Öl. In diesem ist sehr wahrscheinlich noch etwas von I enthalten. Wir glauben, daß in ihm *überwiegend* V enthalten ist, denn bei der katalytischen Hydrierung entsteht unter der Annahme, daß das Öl aus einem Gemisch aus I und V besteht, in 95% Ausbeute Mesitol. Auch die Analyse gibt Werte, die sich nur sehr wenig von den für I und V berechneten unterscheiden. Mit dieser Annahme ist das UV-Spektrum des gelben Öles, das als Kurve 4 in Abb. 1 enthalten ist, im Einklang. Auch das polarographische Halbstufenpotential des gelben Öles, das bei -860 mV liegt, ist mit der Annahme eines Gemisches von I und V verträglich. Das Halbstufenpotential von I liegt nämlich bei -846 mV, das von V bei -872 mV. Wenn auch die Konstitution des Hauptbestandteiles des Öles noch nicht genau bekannt ist, so sind auf Grund des Bleitetraacetatverbrauches alle Formeln auszuschließen, die mehr als einen Acetylrest im Molekel enthalten.

Mit noch besserer Ausbeute sind die eben erwähnten Reaktionsprodukte durch Einwirkung von Pb_3O_4 auf die Eisessiglösung des Mesitols bei 60° zu erhalten.

Von der *Untergruppe 4* haben wir das *p*-Kresol und das 3,4-Dimethylphenol untersucht. Unter den Reaktionsprodukten des *p*-Kresols fanden wir in 22%iger Ausbeute (bezogen auf Ausgangsmaterial) einen Stoff, der sich in allen Eigenschaften als mit der *Verbindung III* identisch erwies. Für die Bildung von III aus *p*-Kresol sind aber nur 2 Äquiv. CH_3COO nötig. Das beweist also, daß in diesem Falle noch andere Reaktionen nebenher verlaufen müssen, die einen größeren Bleitetraacetatverbrauch erfordern. Tatsächlich findet man bei der Untersuchung des Reaktionsgemisches in 57,5%iger Ausbeute (bezogen auf Ausgangsmaterial) eine Verbindung vom Schmp. 137 bis 140° , die in weißen Nadeln kristallisiert und die

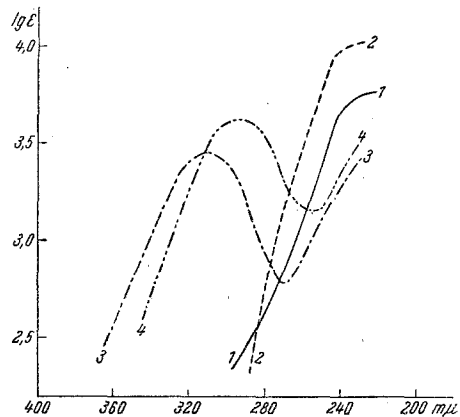


Abb. 2. Absorptionsspektren (in Alkohol).
 1: *p*-Toluylochinol (II)
 2: *p*-Toluylochinolacetat (III)
 3: 4-Methyl-2,2-diacetoxycyclohexadien-on-(1)
 (VII)
 4: 2-Methyl-2-acetoxycyclohexadien-on-(1)
 (XIII).

Molekularformel $C_{11}H_{12}O_5$ besitzt. In ihr sind 2 Acetylgruppen nachweisbar. Die katalytische Hydrierung lieferte unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff ein nicht kristallisierendes Öl, das bei der sauren Verseifung quantitativ *Homobrenzkatechin (1,2-Dioxy-4-methylbenzol)* ergab. Zur Entscheidung zwischen den auf Grund dieser Befunde möglichen Formeln VI und VII zogen wir das UV-Spektrum heran. Die Kurve 3 der Abb. 2 zeigt ein Maximum bei $312 m\mu$; sie entspricht in ihrem Bau der der Verbindung I. Für die fragliche Verbindung ist also die *Formel VII* anzunehmen und sie als *4-Methyl-2,2-diacetoxy-cyclohexadien-on-1* zu bezeichnen. Ihr Halbstufenpotential wurde zu -570 mV gefunden. Es ist also bedeutend positiver als das von I, das schon oben angegeben war, und das von III, das zu -770 mV gefunden wurde. Das ist auch zu erwarten, denn VII ist als Diacetat eines o-Chinons aufzufassen. Für die Bildung von VII sind 4 Äquiv. CH_3COO nötig. Es ist also in diesem Stoff eine Verbindung gefunden, die für den hohen Bleitetraacetatverbrauch des p-Kresols verantwortlich ist. Neben III und VII haben wir noch 9% eines gelben Öles isoliert, das nicht näher untersucht wurde. Ferner fällt ein beträchtlicher Teil einer harzigen, nicht destillierbaren Substanz an, die man ebenfalls für den großen Verbrauch an Bleitetraacetat verantwortlich machen muß. Da wir bei den präparativen Versuchen den Reaktionsansatz 24 Stdn. stehen ließen, der Bleitetraacetatverbrauch aber nach 2 Stdn. 3,4 Äquiv. CH_3COO , nach 36 Stdn. aber 4 Äquiv. beträgt, wird es bei einer Wiederholung der Versuche nötig sein, die Einwirkungsdauer auf 2 Stdn. zu beschränken. Durch die Einwirkung von Bleitetraacetat auf p-Kresol ist das Homobrenzkatechin ein leicht zugänglicher Stoff geworden. Vom p-Kresol ausgehend, konnte Homobrenzkatechin auch durch Einwirkung von $K_2S_2O_8$ in alkalischer Lösung erhalten werden⁷.

Aus dem *3,4-Dimethylphenol* fanden wir die entsprechenden Produkte. In 5%iger Ausbeute (d. Th.) wurde ein kristallisierter Stoff vom Schmp. 124 bis 125° mit der Molekularformel $C_{12}H_{14}O_5$ gefunden, dem wir die *Formel VIII* zuteilen müssen. Katalytische Hydrierung lieferte ein öliges Monoacetat eines zwertigen Phenols, das bei der sauren Verseifung *1,2-Dioxy-4,5-dimethylbenzol* lieferte. Auch das UV-Absorptionsspektrum mit dem Maximum bei $318 m\mu$ (Kurve 3 der Abb. 3) und das polarographische Halbstufenpotential von -644 mV ist im Einklang mit der angegebenen Formel; denn diese beiden Werte sind identisch mit den analogen Daten der *Verbindung XII*, auf die wir weiter unten eingehen werden. Als Hauptreaktionsprodukt erhielten wir aus dem *3,4-Dimethylphenol* ein gelbes, sicher uneinheitliches Öl, dessen Zerlegung in einheitliche Verbindungen noch nicht durchgeführt werden

⁷ D. R. P. Nr. 81298, Kl. 12.

konnte. Bei seiner katalytischen Hydrierung erhielten wir in 23%iger Ausbeute das Monoacetat des *1,2-Dioxy-4,5-dimethylbenzols*, das damit auch leicht zugänglich geworden ist, und *3,4-Dimethylphenol*, das in 73%iger Ausbeute anfiel. Nach diesen Befunden muß in dem Öl aller Wahrscheinlichkeit nach neben VIII auch die Verbindung IX enthalten sein. Als undestillierbarer Rückstand blieb eine schwarze harzige Masse in einer Menge von 35% (berechnet auf das Ausgangsmaterial) im Destillationsgefäß zurück.

Von den Phenolen der *Untergruppe 2* wurden die Reaktionsprodukte aus *2,4-Dimethylphenol* näher untersucht. Da der Verbrauch an Bleitetraacetat bei dieser Untergruppe bei 2,5 Äquiv. CH_3COO liegt, war zu erwarten, daß in der Hauptmenge Stoffe vom Typ der Verbindungen I oder III, also Chinolmonoacetate, entstehen werden. Dies wurde auch durch Versuche bestätigt. Bei der Einwirkung von Bleitetraacetat in Eisessiglösung entstand in 34%iger Ausbeute (bezogen auf Ausgangsmaterial) ein Stoff, der in gelblichen Nadeln vom Schmp. 70 bis 71,5° kristallisiert. Seine Molekularformel wurde zu $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ festgestellt; die katalytische Hydrierung lieferte unter Verbrauch von 1 Mol Wasser-

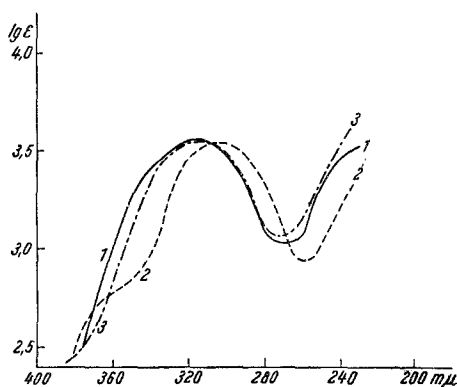


Abb. 3. Absorptionsspektren (in Alkohol).

- 1: 4,6-Dimethyl-2,2-diacetoxy-cyclohexadien-on-(1) (XII)
 2: 2,4-Dimethyl-2-acetoxy-cyclohexadien-on-(1) (X)
 3: 4,5-Dimethyl-2,2-diacetoxy-cyclohexadien-on-(1) (VIII).

stoff quantitativ das *2,4-Dimethylphenol*. Es waren also auf Grund dieses Befundes die Formeln X und XI möglich. Das UV-Spektrum mit einem Maximum bei 300 $\text{m}\mu$ (Kurve 2 der Abb. 3) beweist die *Formel X*. Das Halbstufenpotential lag bei -770 mV. Zu dem gleichen Produkt kamen wir auch durch Einwirkung von Pb_3O_4 auf die Eisessiglösung des Phenols. Unter diesen Bedingungen erhielten wir sogar von X 31% d. Th. Außerdem entstand unter den letztgenannten Bedingungen in kleiner Menge (2% d. Th.) eine Verbindung der Molekularformel $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5$ als weiße Kristalle vom Schmp. 133 bis 135°. Bei der Hydrierung entstand unter Verbrauch von 1 Mol Wasserstoff ein öliges Acetylprodukt, das bei der sauren Verseifung *1,2-Dioxy-4,6-dimethylbenzol* lieferte. Der fraglichen Verbindung kommt also die *Konstitution XII* zu. Damit stimmt auch das UV-Spektrum (Kurve 1 der Abb. 3) überein ($\lambda_{\text{max}} = 318 \text{ m}\mu$). Das Halbstufenpotential liegt bei -644 mV.

Außerdem wurde bei der Oxydation des 2,4-Dimethylphenols sowohl mit Bleitetraacetat als auch mit Pb_3O_4 in 45%iger Ausbeute (bezogen auf Ausgangsmaterial) ein gelbes Öl erhalten, das sicher uneinheitlich ist. Es dürften bei diesem Reaktionsprodukt analoge Verhältnisse wie bei dem öligen Reaktionsprodukt des Mesitols vorliegen, nämlich in ihm zum größten Teil XI enthalten sein, denn seine katalytische Hydrierung liefert in 95%iger Ausbeute 2,4-Dimethylphenol.

Von der *Untergruppe 3* wurde *o-Kresol* näher untersucht. Sowohl bei der Einwirkung von Bleitetraacetat als auch von Pb_3O_4 in Eisessig erhielten wir die gleichen Reaktionsprodukte: In 4%iger Ausbeute (d. Th.) Toluchinon und gelbe Kristalle vom Schmp. 67 bis 68,5° (22% d. Th.) der Molekularformel $C_9H_{10}O_3$, denen auf Grund der Hydrierung, bei der *o-Kresol* entstand, und auf Grund des UV-Spektrums (Maximum 292 $m\mu$) (Kurve 4 der Abb. 2) die *Konstitution XIII* zukommen muß. Das Halbstufenpotential liegt bei — 752 mV. Als undestillierbar blieben 60% (berechnet auf Ausgangsmaterial) einer harzigen Masse zurück.

Aus der *Untergruppe 5* wurden *Phenol* und *3-Methylphenol* geprüft. Aus Phenol konnte weder bei kürzerer noch bei längerer Einwirkung ein niedrigmolekulares Reaktionsprodukt erhalten werden. Es entstanden braune, amorphe Harze, die auch im guten Vakuum undestillierbar waren.

Ähnlich verlief die Reaktion bei *m-Kresol*. Aus diesem Stoff konnte als einziges Reaktionsprodukt in 4%iger Ausbeute (d. Th.) p-Toluchinon erhalten werden.

Der hohe Bleitetraacetatverbrauch in der *Untergruppe 5* muß daher durch Reaktionen, die zur Bildung hochmolekularer Stoffe Anlaß geben, seine Erklärung finden.

Zum Schluß stellen wir in Tabelle 2 die Absorptionsmaxima und die Halbstufenpotentiale übersichtlich zusammen.

Es folgt aus den letzteren:

1. Daß die Diacetate der *o-Chinone* am positivsten sind (VII, XII, VIII),

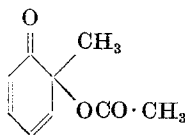
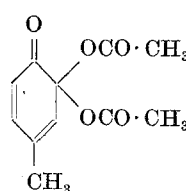
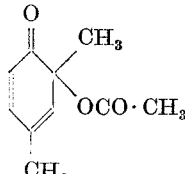
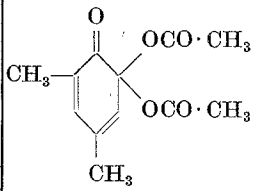
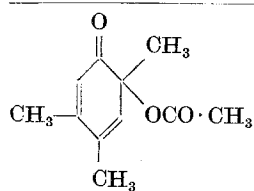
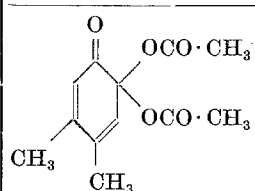
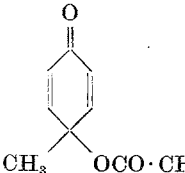
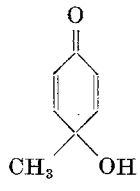
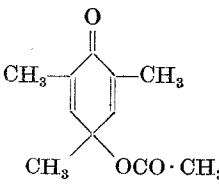
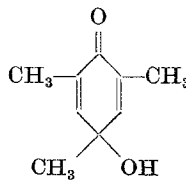
2. daß von den vergleichbaren Chinolacetaten XIII und III bzw. I und V die *o-Verbindungen* das positivere Potential besitzen (die Differenz der Halbstufenpotentiale $\Delta\pi^{1/2}$ von III und XIII beträgt 18 mV, $\Delta\pi^{1/2}$ (V — I) = 26 mV).

3. daß die Halbstufenpotentiale der freien *p-Chinole* negativer sind als die der Acetate: $\Delta\pi^{1/2}$ (II — III) = 160 mV, $\Delta\pi^{1/2}$ (IV — V) = 142 mV.

Zur Unterscheidung, ob ein Chinolacetat der *o-* oder der *p-Reihe* angehört, sind also nur die UV-Spektren geeignet.

Über Reaktionen der neuen *o-Chinolacetate* werden wir demnächst berichten.

Tabelle 2.

Substanz	λ_{\max} (m μ)	$\pi_{1/2}$ (mV)	Substanz	λ_{\max} (m μ)	$\pi_{1/2}$ (mV)
 XIII	292	-752	 VII	312	-570
 X	310	-770	 XII	318	-644
 I	290	-846	 VIII	318	-644
 III	unspezifische Absorption	-770	 II	un- spezifische Absorption	-930
 V	„	-872	 IV	„	-1014

Experimenteller Teil.

Allgemeine Durchführung der Oxydationen mit Bleitetraacetat. (Methode a.)

Von den Phenolen wurde $\frac{1}{10}$ Mol in 500 ml Eisessig gelöst und eisessigfeuchtes Bleitetraacetat zugesetzt. Von dem letzteren wurde zirka 10% über die Menge angewandt, die sich auf Grund der quantitativen Versuche der I. Mitteilung für die Phenole der verschiedenen Untergruppen berechnete. Die Lösungen wurden 24 Stdn. stehen gelassen, wobei mehr oder weniger starke Dunkelfärbung eintrat. Nachher wurde der Eisessig bis auf zirka 10% der ursprünglichen Menge im Vak. abgedampft und 750 bis 1000 ml Wasser zugesetzt, so daß das gebildete Bleiacetat völlig in Lösung ging. Dabei schied sich in allen Fällen etwas PbO_2 aus und je nach dem verwendeten Phenol eine mehr oder weniger große Menge harziger Produkte. Diese wurden zusammen mit dem PbO_2 abfiltriert und mit Äther im Soxhlet extrahiert. Auch von der wäbr. Lösung wurde ein Ätherextrakt gewonnen. Nach dem Entsäuern der vereinigten Ätherauszüge mit NaHCO_3 und Trocknen über Na_2SO_4 trieben wir den Äther unter gewöhnlichem Druck ab. Die weitere Aufarbeitung des so gewonnenen Reaktionsproduktes wird im folgenden für die einzelnen Phenole getrennt beschrieben.

Allgemeine Durchführung der Oxydationen mit Pb_3O_4 in Eisessiglösung (Methode b).

$\frac{1}{10}$ Mol des Phenols wurde in 250 ml Eisessig in einem offenen Rundkolben auf einem Bad auf 60° erwärmt und unter starkem Rühren Mennige zugesetzt. Wir verwendeten von diesem Reagenz zirka 10% über die auf Grund der quantitativen Versuche mit Bleitetraacetat berechneten Menge, wobei aus 1 Mol Pb_3O_4 ein Mol Bleitetraacetat entsteht. Vor der Zugabe einer weiteren Portion Pb_3O_4 wurde das Verschwinden der roten Farbe abgewartet. Nach dem völligen Verbrauch des Pb_3O_4 hielten wir die Temp. noch $\frac{1}{2}$ Std. auf 60° , ließen dann erkalten und dampften den Eisessig auf $\frac{1}{10}$ des ursprünglichen Volumens im Vak. ab. Die weitere Aufarbeitung erfolgte nach der oben angegebenen Vorschrift.

Aufarbeitung der Oxydationsprodukte der einzelnen Phenole. Untergruppe 1.

Mesitol (2,4,6-Trimethylphenol).

Das zu den Versuchen verwendete Mesitol wurde aus p-Kresol dargestellt. Bis zur Darstellung des 2,6-Chlormethyl-4-methyl-1-acetoxybenzols folgten wir der Vorschrift von *K. Fries* und *E. Brandes*⁸. Die Enthalogenerierung dieser Verbindung ergab nach der Vorschrift dieser Autoren mit amalgamiertem Zinkstaub und HCl in Acetonlösung nur sehr schlechte Ausbeuten. Deshalb führten wir diesen Stoff auf folgendem Weg in Mesitol über:

8 g der obigen Verbindung wurden in 60 ml Alkohol aufgeschlämmt, mit 8 ml Dimethylanilin versetzt und unter Zusatz von 1 g 20%igen Pd-BaSO₄ Katalysator hydriert. Nach der rasch erfolgenden Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff blieb die Reaktion stehen. Vom Katalysator wurde abfiltriert und der Alkohol im Vak. abgedampft. Mit Wasser versetzt, fiel das ölige Mesitolacetat aus. Es wurde in Äther aufgenommen, die Lösung zur Entfernung von überschüssigem Dimethylanilin mit HCl mehrere Male gewaschen

⁸ Liebigs Ann. Chem. 542, 74 (1939).

und über Na_2SO_4 getrocknet. Das nach dem Abdampfen des Äthers verbliebene Mesitolacetat verseiften wir durch mehrstündiges Kochen mit überschüssiger 10%iger NaOH. Nach der Entfernung harziger, laugeunlöslicher Nebenprodukte wurde das Mesitol aus der alkohol. Lösung durch Ansäuern mit HCl in Form von weißen Nadeln in einer Ausbeute von 85% d. Th., bezogen auf das eingesetzte 2,6-Chlormethyl-4-methyl-1-acetoxy-benzol, gewonnen. Schmp. 71° ⁹.

Methode a. Aus 6 g Mesitol wurde ein gelbgefärbtes Öl erhalten, das bei 12 Torr im Kugelrohr destilliert wurde. Bei einer Badtemp. von 110 bis 120° gingen 5,9 g eines Öles über, das ebenfalls noch deutlich gelb gefärbt war und nach kurzer Zeit zum Teil kristallisierte. Es folgte noch eine geringe Menge eines braungefärbten Öles bei einer Badtemp. von 120 bis 150° , das nicht näher untersucht wurde. In der Destillationskugel blieb eine geringe Menge eines dunkel gefärbten Harzes zurück.

Von der teilweise kristallisierten ersten Fraktion wurden auf einer Sinterutsche die Kristalle von dem anhaftenden Öl befreit und aus einem Äther-Petroläthergemisch bis zur Schmelzpunktskonstanz umgelöst. Es wurden so 3,3 g, das sind 42% d. Th., I in Form von blaßgelb gefärbten Kristallen vom Schmp. 84° (Sintern ab 82°) gewonnen.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 68,02, H 7,26, CH_3CO 22,1. Gef. C 68,21, H 7,22,
 CH_3CO 21,07.

Die Verbindung ist in Äther, Alkohol und Eisessig leicht, in Wasser und Petroläther schwer löslich.

Über die Versuche zur Abspaltung der Acetylgruppe, die bisher zu keinem endgültigen Ergebnis geführt haben, und die Einwirkung von Säuren werden wir später berichten.

Bei der katalytischen Hydrierung wurden 0,237 g von I in 10 ml Alkohol gelöst und mit 0,05 g Pd-Mohr versetzt. Nach dem Verbrauch von 28,0 ml (Ber. für 1 Mol H_2 : 27,3 ml) war die Wasserstoffaufnahme beendet. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators und Abdampfen des Alkohols wurden 0,158 g Mesitol (geprüft durch Schmp. 70 bis 71° und Mischschmp.), das sind 91% d. Th., erhalten.

Versuche, das gelbe Öl, das nach dem Abpressen der Kristalle in einer Menge von 43% des Ausgangsmaterials anfiel, durch Destillation oder Kristallisation bei tiefen Temp. zu reinigen, schlugen bisher fehl. Bei der katalytischen Hydrierung, die wie oben ausgeführt wurde, konnten 94% d. Th. (ber. auf Mesitylchinolacetat) an Mesitol erhalten werden.

Die Analyse des gelben Öles ergab folgende Werte:

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 68,02, H 7,26, CH_3CO 22,1. Gef. C 67,54, H 6,94,
 CH_3CO 19,38.

Zu den gleichen Produkten, wie sie oben beschrieben wurden, kamen wir auch, als wir Mesitol in Benzol mit Bleitetraacetat oxydierten. Dazu wurde 0,1 g Mesitol mit 0,5 g Bleitetraacetat, in 20 ml Benzol gelöst, versetzt. Es bildete sich sofort eine schmierige, bräunliche Masse, während die überstehende Flüssigkeit trüb blieb. Nach 24stündigem Stehen wurde das Benzol im Vak. abgedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und ausgeäthert. Aus der mit NaHCO_3 gewaschenen, über Na_2SO_4 getrockneten Ätherlösung blieb nach dem Abdampfen ein gelbes Öl zurück, aus dem durch Destillation

⁹ Sämtliche Schmelzpunkte wurden im *Kofler*-Apparat mit Thermometerablesung bestimmt.

im Vak. Kristalle erhalten wurden, die nach dem Umlösen bei 82 bis 84° schmolzen und im Gemisch mit der in Eisessiglösung mit Bleitetraacetat erhaltenen Substanz I keine Depression ergaben.

Methode b. Aus 5 g Mesitol wurden 6,5 g eines gelben Öles erhalten, das ohne vorherige Destillation zu einem von Öl durchsetzten Kristallbrei erstarrte. Nach dem Absaugen des Öles und Umlösen der Kristalle aus Äther-Petroläther wurden insgesamt 3,5 g, das sind 53% d. Th. eines Stoffes erhalten, der in den Eigenschaften mit I übereinstimmte. An nichtkristallisierendem gelbem Öl wurden 3 g erhalten.

Darstellung von IV und V:

Bei der Synthese von IV folgten wir im wesentlichen der Vorschrift von *E. Bamberger*². Die Reduktion des Nitromesitylens wurde nach *H. Wislicenus*¹⁰ mit Al-Amalgam durchgeführt. Die Acetylierung von IV erfolgte mit Pyridin und Essigsäureanhydrid.

Untergruppe 2.

2,4-Dimethylphenol (1, 3, 4-Xylenol).

Es wurde ein Handelspräparat verwendet, das durch Destillation gereinigt wurde.

Methode a. Eingesetzt wurden 5 g des Phenols. Als Reaktionsprodukt fiel ein bräunliches Öl an, das im *Widmer*-Kölbehen bei 11 Torr fraktioniert wurde. Die Hauptmenge ging bei 121° als gelbes Öl über, das bald kristallinisch erstarrte. Nach dem Absaugen des anhaftenden Öles und Umlösen aus Äther-Petroläther wurden 1,7 g blaßgelber Kristalle X vom Schmp. 71,5° (Sintern ab 70°), das sind 23% d. Th., erhalten.

$C_{10}H_{12}O_3$. Ber. C 66,65, H 6,71 CH_3CO 23,74. Gef. C 66,71, H 6,67, CH_3CO 23,89¹¹.

Die Substanz ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Petroläther.

Die katalytische Hydrierung von 0,313 g X in 10 ml Alkohol mit 50 mg Pd-Mohr zeigte einen Wasserstoffverbrauch von 45,3 ml (ber. 45,1 ml). In einem aliquoten Teil der vom Katalysator abfiltrierten Lösung wurde durch Titration die gebildete Essigsäure quantitativ bestimmt. Es wurde die theoretisch erwartete Menge von 1 Mol Essigsäure gefunden. Aus dem anderen Teil der alkohol. Lösung wurde das gebildete 2,4-Dimethylphenol durch Überführung in die Benzoylverbindung nach *Schotten-Baumann* als weiße Kristalle vom Schmp. 38,5° (Sintern ab 36°) isoliert. Der Mischschmp. mit reinem Benzoylprodukt des 2,4-Dimethylphenols ergab keine Depression.

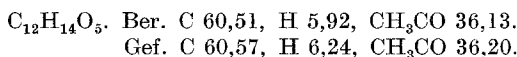
Methode b. Aus 15 g 2,4-Dimethylphenol wurden durch Destillation des Rohproduktes bei 0,05 Torr im *Widmer*-Kölbehen 13,5 g eines gelben Öles erhalten, das zwischen 82 und 85° übergang. Dieses erstarrte zum Teil und es wurden nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther 6,8 g, das sind 31% d. Th., der Substanz X erhalten.

¹⁰ Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 494 (1896).

¹¹ Bei der Acetylbestimmung dieser und anderer weiter unten beschriebener Chinolacetate traten Schwierigkeiten auf, da sich der Endpunkt bei der Titration nach *Wiesenberger* nicht genau festlegen ließ. Herr Dr. *G. Kainz* hat eine Modifikation eingeführt, nach der diese und die weiteren Acetylbestimmungen durchgeführt wurden. Darüber wird noch gesondert berichtet werden.

Das abgepreßte gelbe Öl, dessen Menge ca. 45% (auf das Ausgangsmaterial bezogen) ausmachte, konnte nicht zum Kristallisieren gebracht werden. Bei der katalytischen Hydrierung wird in 95%iger Ausbeute 2,4-Dimethylphenol erhalten.

Bei der Destillation des Rohproduktes erhielten wir eine zweite, zwischen 110 und 115° übergehende Fraktion in einer Menge von 3,3 g, das sind 22% des Ausgangsmaterials, als ein sehr zähes, bräunliches Öl. Aus ihm schied sich nach einigen Tagen 0,52 g einer kristallisierten Verbindung aus, die nach dem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther weiße Kristalle vom Schmp. 135° (Sintern ab 133°) der Substanz XII ergaben. Die Ausbeute betrug 2% d. Th.



Bei der Hydrierung mit Pd-Mohr in Alkohol erhielten wir als Reaktionsprodukt weiße Kristalle vom Schmp. 78° (Sintern ab 70°). Die Substanz ist aller Wahrscheinlichkeit nach das 1-Oxy-2-acetoxy-4,6-dimethylbenzol, denn seine saure Verseifung lieferte ein Phenol, das eine braune FeCl₃-Reaktion ergab und bei 60 bis 68° schmolz. Im Gemisch mit einem synthetisch erhaltenen 1,2-Dioxy-4,6-dimethylbenzol ergab sich keine Erniedrigung des Schmp.

Bei der Synthese dieses Phenols folgten wir im wesentlichen den Angaben von *W. R. Hodgkinson* und *L. Limpach*¹².

Die Reduktion des 1-Methoxy-2-nitro-4,6-dimethylbenzols führten wir katalytisch durch. 2 g dieses Stoffes wurden in 25 ml Alkohol gelöst und mit Pd-BaSO₄-Katalysator und Wasserstoff bei Zimmertemp. geschüttelt. Das quantitativ gebildete Amin wurde durch Destillation bei 0,05 Torr und 100 bis 120° Badtemp. gereinigt.

Zur Entmethylierung des 1-Methoxy-2-oxy-4,6-dimethylbenzols wurde 0,1 g in Eisessig (einige Tropfen) gelöst und mit 3 ml HJ (d = 1,7) und einer Spur rotem Phosphor 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde ausgeäthert. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Waschen mit NaHCO₃ und Na₂S₂O₃ und Trocknen ein Öl, das bei 12 Torr und 80 bis 90° Badtemp. destillierte. Nach längerem Stehen erstarrte es zu weißen Kristallen, die von dem anhaftenden Öl durch Zentrifugieren und Abpressen befreit wurden. Schmp. 68° (Sintern ab 62°).

Untergruppe 3.

2-Methylphenol (*o*-Kresol).

Es wurde ein Handelspräparat verwendet, das durch Destillation gereinigt wurde.

Methode a. Aus 5 g o-Kresol wurden 6,5 g eines zähen roten Öles als Reaktionsprodukt erhalten.

Es zeigte sich schon beim Abdampfen des Eisessigs, daß dieser gelb gefärbt übergang. Da der Verdacht nahe lag, daß diese Farbe von Toluchinon herrühren könnte, wurde der Eisessig mit etwas Zn-Staub erwärmt. Dabei verschwand die gelbe Farbe und es konnte 0,1 g Methylhydrochinon isoliert werden.

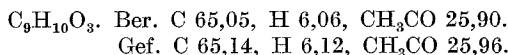
Das oben erwähnte Rohprodukt wurde aus einem Kugelrohr im Wasserstrahlvak. destilliert. Zum Zurückhalten des leicht flüchtigen Toluchinons

¹² J. chem. Soc. London **63**, 104 (1893).

war vor die Pumpe eine Kältefalle (CO_2 , Äther) geschaltet, in der sich 0,1 g Toluchinon (identifiziert durch Schmp. und Mischschmp.) abschieden.

Bei einer Badtemp. von 110 bis 120° (12 Torr) gingen 3 g eines gelben Öles über, das zum Teil erstarrte. Nach dem Absaugen der öligen Bestandteile wurden die Kristalle aus Äther-Petroläther umgelöst und so 1,2 g blaßgelber Kristalle gewonnen, die bei 68,5° (Sintern ab 67°) schmelzen. In diesem Stoff liegt die Verbindung XIII vor.

Der Rest des Rohproduktes blieb als nicht destillierbares, dunkles Harz (60% ber. auf das Ausgangsmaterial) zurück. Durch weitere Aufarbeitung der Mutterlaugen des obenerwähnten Stoffes XIII konnten noch weitere 0,5 g davon neben 50 mg Toluchinon erhalten werden, wodurch die Ausbeute an XIII 22% und an Toluchinon 4% erreichte.



Die, wie oben schon öfters beschrieben, durchgeführte katalytische Hydrierung von XIII ergab in quantitativer Ausbeute o-Kresol.

Neben den oben beschriebenen Reaktionsprodukten fielen noch geringe Mengen destillierbarer öligere Substanzen an, die nicht näher untersucht wurden.

Wir haben auch einen Oxydationsversuch von o-Kresol mit Bleitetraacetat in Benzol durchgeführt. Zum Unterschied von dem analogen Versuch beim Mesitol, bei welchem die gleichen Reaktionsprodukte wie bei der Behandlung in Eisessig erhalten wurden, konnten wir beim o-Kresol nur ein sehr zähes, dunkelbraunes, nicht destillierbares Harz erhalten.

Methode b. Aus 8 g o-Kresol erhielten wir bei der Isolierung der Reaktionsprodukte, die wie oben durchgeführt wurde, 1,2 g Toluchinon (13% d. Th.), 2,7 g XIII (22%), 0,3 g eines Öles ($K_p_{0,05}$ 80 bis 90°) und 0,9 g eines zähen, braunen Öles ($K_p_{0,05}$ 130 bis 150°).

Untergruppe 4.

Von p-Kresol wurde ein aus p-Anisidin gewonnenes Produkt, von 3,4-Dimethylphenol ein reines Handelspräparat verwendet.

A. p-Kresol.

Methode a. Aus 4 g blieb als Rohprodukt ein rotes Öl zurück, das bald zu einem Kristallbrei erstarrte. Von dem anhaftenden Öl wurde abgesaugt und die Kristalle mit eiskaltem Äther gewaschen. Eine Sublimation bei 0,05 Torr und 90 bis 100° Badtemp. ergaben rein weiße, in Äther schwer lösliche Kristalle vom Schmp. 140° (Sintern ab 137°) VII.

Aus dem abgepreßten Öl wurde durch Destillation im Kugelrohr bei 0,05 Torr und einer Badtemp. von 60 bis 65° ein bald kristallisierendes Öl erhalten, aus dem durch Abpressen und Umlösen aus Äther-Petroläther 0,9 g (14% d. Th.) III in Form weißer Kristalle vom Schmp. 42° (Sintern ab 40°) gewonnen wurden. Die Identifizierung dieses Produktes erfolgte durch eine Mischprobe mit einem Präparat von III, das nach E. Bamberger¹³ und nachfolgender Acetylierung mit Pyridin und Essigsäureanhydrid erhalten wurde. Bei der wie üblich durchgeführten Hydrierung erhielten wir quantitativ p-Kresol.

Die weitere Destillation des obigen Öles ergab zwischen 65 und 110°

¹³ Liebigs Ann. Chem. **390**, 164 (1912).

bei 0,05 Torr eine Fraktion, aus der weiteres VII isoliert wurde, so daß dessen Gesamtausbeute 2,3 g (28% d. Th.) betrug. Als Rückstand blieben 1,5 g undestillierbare Harze zurück. Die Analysen ergaben:

$C_{11}H_{12}O_5$. Ber. C 58,93, H 5,40, CH_3CO 38,40.

VII Gef. C 59,10, H 5,69, CH_3CO 38,39.

$C_9H_{10}O_3$. Ber. C 65,05, H 6,06, CH_3CO 25,90.

III Gef. C 65,05, H 6,01, CH_3CO 25,86.

Die Hydrierung von VII wurde wie üblich durchgeführt. Unter Aufnahme der ber. Menge (1 Mol) Wasserstoff erhielt man ein farbloses Öl, dessen saure Verseifung quantitativ Homobrenzkatechin lieferte. Es wurde durch seinen Schmp. 65° (Sintern ab 63°) und Mischschmp. mit einem Handelspräparat identifiziert.

Bei der Oxydation von p-Kresol mit Bleitetraacetat in Benzol erhielten wir ein rotes, in Äther unlösliches, nicht destillierbares Harz.

B. 3,4-Dimethylphenol (1,2,4-Xylenol).

Methode a. Aus 5 g wurde ein dunkelrotes Öl erhalten, das beim Stehen über Nacht teilweise kristallisierte. Die vom Öl abgepressten, weißen Kristalle wurden durch Umlösen aus Äther-Petroläther gereinigt. Sie entstanden in einer Menge von 0,5 g (5% d. Th.) vom Schmp. 125° (Sintern ab 124°) und stellen die Verbindung VIII dar. Das ölige Reaktionsprodukt, das nach Destillieren im Kugelrohr als gelbes Öl erhalten wurde, konnte nicht zum Kristallisieren gebracht werden. Es fiel in einer Menge von 3,2 g (64% des Ausgangsmaterials) an. Als undestillierbar blieben 35% (ber. auf das Ausgangsmaterial) einer schwarzen harzigen Masse zurück.

$C_{12}H_{14}O_5$. Ber. C 60,51, H 5,92, CH_3CO 36,13.

Gef. C 60,46, H 6,06, CH_3CO 36,20.

Bei der katalytischen Hydrierung lieferte VIII unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff quantitativ einen kristallisierten Stoff vom Schmp. 110° (Sintern ab 105°). Er stellt das 1-Oxy-2-acetoxy-4,5-dimethylbenzol dar, denn seine Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin ergab das bei 149° (Sintern ab 148°) schmelzende 1,2-Diacetoxy-4,5-dimethylbenzol. Die Identifizierung erfolgte durch Mischschmp. mit dem Diacetylprodukt eines nach *E. Diepolder*¹⁴ dargestellten 1,2-Dioxy-4,5-dimethylbenzol.

Die Hydrierung des öligen Reaktionsproduktes (0,649 g) liefert ein farbloses öliges Produkt. Nach dem Acetylieren mit Pyridin und Essigsäureanhydrid und Destillieren des Gemisches der Acetate bei 12 Torr ging zwischen 120 bis 125° Badtemp. 3,4-Dimethylphenolacetat über, aus dem durch saure Verseifung 0,32 g 3,4-Dimethylphenol erhalten wurden. Zwischen 130 und 150° Badtemp. sublimierten 0,15 g 1,2-Diacetoxy-4,5-dimethylphenol über.

Methode b. 10 g des Phenols wurden eingesetzt. Der Gang der Isolierung und Reinigung der Reaktionsprodukte entspricht dem bei der Methode a angegebenen. Von VIII wurden 1,1 g, das sind 5,5% d. Th., und 5,2 g eines gelben Öles erhalten, das nach den obigen Ergebnissen ein Gemisch von VIII und IX darstellen dürfte.

Daneben wurden noch 0,8 g eines sehr zähen, bräunlichen Öles erhalten, das nicht näher untersucht wurde. Als nicht destillierbarer Rückstand blieben 4 g schwarzes Harz zurück.

¹⁴ Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 2916 (1909); **44**, 2501 (1911).

Untergruppe 5.

Von Phenol und m-Kresol wurden durch Destillation gereinigte Handelspräparate verwendet.

Phenol, Methode a.

Es wurden nur schwarzbraune Harze erhalten, die nicht destillierbar waren. Es konnten daraus keine definierten Verbindungen isoliert werden.

m-Kresol, Methode a.

Als wohl charakterisiertes Reaktionsprodukt konnte nur Toluchinon erhalten werden (2% d. Th.). Sonst bildeten sich nur rotbraune, harzige Massen.

Die *UV-Absorptionsspektren* wurden mit einem Zeiß-Quarzspektrographen für Chemiker aufgenommen. Die Substanzen waren in Alkohol gelöst. Als Platten wurden Ilford ordinary plate 16° verwendet.

Die *Halbstufenpotentiale* wurden von Herrn R. Patzak mit einem Sargent-Polarographen, Modell XXI, gemessen. Verwendet wurden 5 ml einer alkohol. 10^{-3} -molaren Lösung der Substanz mit einem Zusatz von 19 ml Standardacetatpufferlösung und 1 ml 2,5 n KCl-Lösung. Der pH-Wert der Lösung wurde mittels Glaselektrode im Ultraionographen gemessen und schwankte zwischen 4,6 und 4,75. Die Potentiale beziehen sich auf eine $1/10$ n Kalomelektrode bei 25°.

Die Mikro-C, H-Analysen wurden von Herrn Dr. G. Kainz im Mikroanalytischen Laboratorium des II. Chemischen Institutes durchgeführt.