

Über die Oxydation von Phenolen mit Jodosoacetaten.

Von

A. Siegel und F. Antony.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 3. Januar 1955.)

Die Einwirkung des Jodosodiacetats der p-Jodbenzoesäure auf eine Reihe einwertiger Phenole führt in uneinheitlicher Reaktion zur Bildung verschiedenartiger Reaktionsprodukte. Die Anzahl der hierbei verbrauchten Oxydationsäquivalente hängt von der Substitution der p-Stellung des verwendeten Phenols ab. Eine Anzahl von Oxydationsprodukten, unter anderem Chinolacetate, Methylolacetate und Chinone, konnte isoliert und identifiziert werden. Es zeigen sich Unterschiede zwischen der Oxydation der Phenole mit Bleitetraacetat und mit dem Jodosodiacetat.

Im Zusammenhang mit einer Reihe von Arbeiten über die Oxydation von Phenolen mit Bleitetraacetat¹ und mit Diacetylperoxyd² schien es von Interesse zu sein, zu untersuchen, ob die bei den genannten Oxydationen gebildeten Chinolacetate auch durch Oxydation von Phenolen mit Jodosoacetaten dargestellt werden könnten; denn Jodosoacetate geben, wie *R. Criegee* und *H. Beucker*³ zeigen konnten, bei der oxydativen Spaltung von Glykolen sowie bei der Anlagerung von zwei Acetylgruppen an die Doppelbindung von ungesättigten hydroaromatischen Verbindungen analoge Oxydationswirkungen wie Bleitetraacetat. Diese Analogie konnte auch durch eine kinetische Studie von *K. H. Pausacker*⁴ bestätigt werden. Der von *R. B. Sandin* und *W. B. McCormack*⁵ festgestellte Zer-

¹ Siehe *F. Wessely, J. Kotlan* und *W. Metlesics*, Mh. Chem. **85**, 69 (1954).

² Siehe *F. Wessely* und *E. Schinzel*, Mh. Chem. **84**, 425 (1953).

³ Ann. Chem. **541**, 218 (1939).

⁴ J. Chem. Soc. London **1953**, 107.

⁵ J. Amer. Chem. Soc. **67**, 2051 (1945).

fall des Phenyljodosoacetats in Phenyljodid, CO_2 , CH_4 und C_2H_6 und die von ihnen beschriebene Methylierung von Trinitrotoluol zu Trinitroxylol mit Phenyljodosoacetat deutet auf einen Zerfall der Jodosoacetate in freie Radikale hin, so daß auch Analogien zu der Wirkung von Diacetylperoxyd zu erwarten waren.

Die daraufhin von uns unternommenen Untersuchungen zeigten nun die prinzipielle Richtigkeit dieser Vermutungen. Es waren tatsächlich qualitativ gewisse Analogien, aber auch gewisse Unterschiede zu den mit Bleitetraacetat und Diacetylperoxyd erhaltenen Oxydationsprodukten festzustellen. Doch zeigte sich in keinem Fall eine präparative Überlegenheit der Jodosoacetate gegenüber den oben erwähnten Oxydationsmitteln zur Darstellung von Chinolacetaten, auf die es uns hauptsächlich ankam, so daß die mitgeteilten Versuche nur orientierenden Charakter besitzen.

Eine Schwierigkeit bei der Oxydation von Phenolen mit Jodosoacetaten liegt in der Notwendigkeit der Abtrennung der entstandenen Reaktionsprodukte von der dabei gleichzeitig durch Reduktion des Jodosoacetats gebildeten aromatischen Jodverbindung.

Aus diesem Grund wurden von uns zunächst Oxydationsversuche mit dem Jodosoacetat des p-Nitrojodbenzols durchgeführt, da nach den Angaben von *Criegee* und *Beucker*³ das hierbei entstehende p-Nitrojodbenzol in dem als Lösungsmittel verwendeten Eisessig nur sehr schwer löslich ist und dadurch aus dem Reaktionsgemisch ausfällt. Wie bei diesen Versuchen auf Grund des Ausfallens von p-Nitrojodbenzol sowie auf Grund des jodometrisch bestimmten Verbrauches des Oxydationsmittels festgestellt werden konnte, vermag dieses, Phenole zu oxydieren. In den zur Unterdrückung der Bildung hochpolymerer harziger Produkte bei der Phenoloxydation nötigen großen Mengen an Lösungsmitteln (Eisessig) bleibt aber noch immer ein beträchtlicher Teil von p-Nitrojodbenzol in Lösung, so daß die präparative Aufarbeitung des Reaktionsgemisches mit einfacheren Methoden erschwert ist.

Auf Grund dieser Ergebnisse haben wir nun Versuche zur Darstellung des p-Carboxyphenyl-jodosoacetats unternommen, da dessen Reduktionsstufe, die p-Jodbenzoesäure, leicht durch Ausschütteln der ätherischen Lösung der Reaktionsprodukte mit Natriumcarbonatlösung von den nicht sauren Oxydationsprodukten der Phenole abgetrennt werden kann.

Die p-Jodosobenzoensäure wurde bereits von *C. Willgerodt*⁶ durch vorsichtige Hydrolyse des entsprechenden Jodidchlorids erhalten. Doch läßt sich daraus nicht durch Behandlung mit Eisessig das entsprechende Jodosoacetat darstellen, da beim Erwärmen mit Eisessig eine unlösliche Verbindung gebildet wird, die *C. Willgerodt* als Anhydrid der p-Jodoso-

⁶ Ber. dtseh. chem. Ges. 27, 2326 (1894).

benzoesäure auffaßte. *J. Böseken* und *G. C. Schneider*⁷ erhielten jedoch unter anderen Jodosoacetaten auch das der p-Jodbenzoesäure durch Behandlung der entsprechenden Jodverbindung mit Peressigsäure. Doch finden sich in dieser Arbeit keinerlei Angaben über die Eigenschaften des uns interessierenden Jodosoacetats. Wir haben nun auf diesem Weg unter den im experimentellen Teil näher beschriebenen Bedingungen ein kristallisiertes Produkt erhalten, welches nach der jodometrischen Gehaltsbestimmung zu 60 bis 80% aus Jodosoacetat bestand.

Mit diesem so dargestellten Jodosoacetat wurde nun eine Reihe verschiedener Phenole in Eisessig zur Reaktion gebracht und einerseits durch jodometrische Titration der Verbrauch an Oxydationsmittel festgestellt und andererseits in verschiedenen Fällen das Reaktionsgemisch präparativ

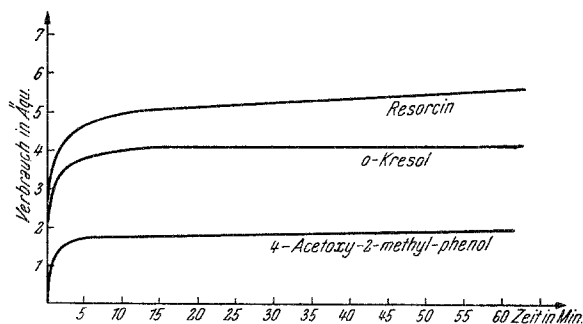


Abb. 1.

auf die gebildeten Oxydationsprodukte untersucht. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt. Zum Vergleich wurden auch die bei der Oxydation mit Bleitetraacetat bestimmten Verbrauchswerte in die Tabelle aufgenommen.

Wie die Titrationsergebnisse der Tabelle sowie die in Abb. 1 dargestellten typischen Verbrauchskurven bestimmter Phenole zeigen, werden von den einwertigen Phenolen mit freier (I, II, IV, VI) oder mit Brom substituierter p-Stellung (VIII) nach 1 Std. etwa 4 Oxydationsäquivalente aufgenommen. Von den einwertigen Phenolen mit Alkyl in p-Stellung werden jedoch unter den gleichen Bedingungen nur etwas mehr als 2 Oxydationsäquivalente verbraucht. Damit im Einklang stehen die bei den p-alkylsubstituierten Phenolen (III, V, VII) gefaßten Reaktionsprodukte (Chinolacetat bzw. Methylolacetat), welche 2 Oxydationsäquivalente zu ihrer Bildung erfordern, während die bei den Phenolen I, II und VIII im Reaktionsgemisch vorliegenden Substanzen Chinoncharakter besitzen und somit tatsächlich 4 Oxydationsäquivalente ver-

⁷ Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam Proc. **33**, 827 (1930); **35**, 1140 (1932).

Tabelle I.

Phenol	Jodosoacetatverbrauch nach		Verbrauch an Bleitetraacetat nach 36 Stdn.	Im Reaktionsgemisch festgestellte Verbindungen	
	1 Std.	1 d		mit Jodosoacetat	mit Bleitetraacetat
I Phenol	3,6	3,6	4,5	Phenochinon mit 2,2 Äquiv.: 4-Acetoxy-2-methylphenol; mit 4,2 Äquiv.: Toluchinon 4-Methyl-p-chinolacetat	nur undestillierbare Harze 2-Methyl-o-chinolacetat; Toluchinon
II o-Kresol	4,1	—	2,8		
III p-Kresol	2,0	3,0	3,9	4 ⁺ -Acetoxy-2,4-dimethyl-phenol	2-Acetoxy-4-methyl-o-chinolacetat; 4-Methyl-p-chinolacetat undestillierbares Harz; wenig Toluchinon 2,4-Dimethyl-o-chinolacetat
IV m-Kresol	3,9	4,2	4,7	nicht untersucht	—
V 2,4-Dimethylphenol	2,4	3,0	2,4	nicht untersucht	—
VI 2,6-Dimethylphenol	3,8	3,9	2,6	4 ⁺ -Acetoxy-2,4-dimethyl-phenol	2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetat
VII Mesitol	2,6	2,8	2,1	nicht untersucht	—
VIII 2,4,6-Tribromphenol	Wegen der Bildung elementaren Broms nicht feststellbar			2,4,6-Trimethyl-p-chinolacetat 2,6-Dibromchinon	—
IX 4-Acetoxy-2-methylphenol	1,9	1,9	—	Toluchinon	—
X Brenzkatechin	nicht feststellbar			nicht untersucht	—
XI Hydrochinon	2,1	2,1	2,2 (2 Stdn.)	nicht untersucht	p-Benzochinon
XII Resorcin	5,3	6,3	9,3	nicht untersucht	—

brauchen. Doch verlaufen die Oxydationen durchaus nicht einheitlich, da in verschiedenen präparativ untersuchten Fällen trotz der Anwendung der theoretisch nötigen Menge an Jodosoacetat im Reaktionsgemisch noch immer unverändert gebliebenes Phenol festgestellt werden konnte.

Die Ausbeute an vakuumflüchtigen Oxydationsprodukten war bei den einzelnen Phenolen verschieden groß und schwankte zwischen 30 bis 80%. Der Rest bildet undestillierbare harzige Massen, die besonders bei der Oxydation des p-Kresols in reichlichem Ausmaß anfallen. Von den destillierbaren Anteilen konnten aber wegen der schlechten Trennbarkeit der in ihnen enthaltenen Verbindungen nur zum Teil identifizierbare Reinstoffe isoliert werden, so daß die im experimentellen Teil angegebenen Ausbeuten durchaus nicht mit der bei der Oxydation tatsächlich gebildeten Menge des betreffenden Stoffes identisch sein werden.

Die bisherigen Ergebnisse reichen nicht aus, um begründete Ansichten über den Reaktionsmechanismus entwickeln zu können. Doch ergibt sich formell aus unseren Befunden, daß die Art der Substitution an der p-Stellung des verwendeten Phenols von entscheidender Bedeutung sein dürfte. Bei p-alkylsubstituierten Phenolen tritt — unter Verbrauch von 2 Oxydationsäquivalenten — entweder eine Acetylgruppe an die p-Stellung des Kerns unter Ausbildung eines Chinolacetats oder aber an das C-Atom der Methylgruppe unter Ausbildung eines Methylolacetats, wobei in dem einen Fall eine Abspaltung von Wasserstoff von der Oxygruppe des ursprünglichen Phenols, in dem anderen Fall von der Methylgruppe notwendig ist.

Eine weitere prinzipielle Möglichkeit zur Bildung der Methylolacetate bei der Oxydation der p-alkylsubstituierten Phenole wäre die Umlagerung von primär gebildetem Chinolacetat in dem als Lösungsmittel verwendeten Eisessig. Solche Umlagerungen erfordern jedoch ein etwa 17stündiges Erhitzen auf 110°⁸, so daß dieser Bildungsweg für das Auftreten von Methylolacetaten in unserem Fall nicht in Betracht kommen dürfte.

Einen anderen Verlauf nimmt die Oxydation, wenn an der p-Stellung des Phenols sich Wasserstoff oder Brom befindet. Hier tritt bei der Aufnahme der ersten zwei Oxydationsäquivalente eine Abspaltung dieses p-ständigen Wasserstoff- bzw. Bromatoms ein. Die so entstehende 4-Acetoxyverbindung konnte im Fall des o-Kresols (II) bei präparativer Oxydation mit 2,2 Äquivalenten in Substanz gefaßt werden. Bei Anwendung von 4 Äquivalenten Jodosoacetat geht in diesen Fällen die Oxydation bis zum p-Chinon weiter. Daß das 4-Acetoxy-2-methylphenol tatsächlich als Zwischenstufe der Oxydation aufgefaßt werden kann, ist daraus zu ersehen, daß diese Verbindung (IX) weitere 2 Äquivalente Jodosoacetat aufzunehmen imstande ist und dabei Toluchinon liefert.

⁸ F. Wessely und E. Schinzel, Mh. Chem. 84, 425 (1953).

In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, daß das Methylolacetat des Mesitols (4¹-Acetoxymesitol) auch durch Zufügen einer Lösung der berechneten Brommenge in Eisessig zu einer Eisessiglösung von Mesitol und überschüssigem Bleidiacetat erhalten werden konnte.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Jodosodiacetats der p-Jodbenzoesäure.

Die erforderliche p-Jodbenzoesäure wurde nach *H. Meyer*⁹ dargestellt.

Die Darstellung der Peressigsäure erfolgte durch Verseifen von Essigsäureanhydrid, das 1% Schwefelsäure enthielt, mit Perhydrol bei 30 bis 40°¹⁰ und anschließende Vakuumdestillation. Das Destillat bestand aus einer etwa 30%igen Lösung von Peressigsäure in Eisessig. Der Gehalt wurde jodometrisch bestimmt, nachdem Spuren mitübergegangenen Wasserstoffperoxyds durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt und entfernt worden waren¹¹.

Zur Gewinnung des Jodosoacetats wurde die Jodbenzoesäure mit der berechneten Menge der erwähnten 30%igen Peressigsäure 1 Std. auf 70 bis 80° erwärmt, dann mit Eisessig so weit verdünnt, daß auf 100 g eingesetzter Jodbenzoesäure etwa 400 ml Lösung kamen. Nach dem Erkalten der noch heiß von ungelösten Resten abfiltrierten Lösung schied sich das Jodosoacetat in feinen Kristallen aus, die abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und ungetrocknet aufbewahrt wurden. Der jodometrisch festgestellte Gehalt dieses Produktes an Jodosoacetat schwankte zwischen 60 bis 80%. Der Rest bestand aus Jodbenzoesäure und Eisessig, die beide bei der weiteren Verwendung nicht stören.

Quantitative Messung des Verbrauches von Jodosoacetat.

Es wurden 40 bis 60 mg des betreffenden Phenols eingewogen, in 5 ml Eisessig gelöst und mit einer solchen Menge vorher jodometrisch gestellter Jodosoacetatlösung in Eisessig versetzt, daß etwa 8 Oxydationsäquivalente pro Mol Phenol zur Verfügung standen. Aus der Reaktionsmischung wurden von Zeit zu Zeit Proben entnommen und der inzwischen eingetretene Verbrauch an Jodosoacetat jodometrisch titriert.

Durchführung der präparativen Phenoloxydationen.

Allgemeines.

5 bis 8 g des Phenols wurden in etwa 50 ml Eisessig aufgenommen. Die berechnete Menge Jodosoacetat lösten wir durch Erwärmen in 250 bis 400 ml Eisessig auf und setzten diese Lösung unter Kühlen mit fließendem Wasser zu der Lösung des Phenols zu. Nach Iständigem Stehen bei Zimmertemp. wurde von ausgeschiedener Jodbenzoesäure abgesaugt, das im Wasserstrahlvak. auf etwa ein Zehntel des ursprünglichen Volumens eingeeengte Filtrat mit etwa 150 ml Äther aufgenommen und im Scheidetrichter durch Schütteln mit Wasser, Natriumhydrogencarbonat- und Natriumcarbonatlösung entsäuert. Die so erhaltene ätherische Lösung trockneten wir mit

⁹ Mh. Chem. 22, 779 (1891).

¹⁰ M. W. C. Smith, Rec. trav. chim. Pays-Bas 49, 674 (1930).

¹¹ L. Belohlav, Dissertation Universität Wien (1953).

Natriumsulfat und destillierten den nach Abdampfen des Äthers verbleibenden Rückstand im Kugelrohr bei zirka 0,01 Torr. Aus dem meist öligen Destillat konnten dann die unten angeführten Verbindungen durch fraktioniertes Umkristallisieren und fallweise auch durch nachfolgende Sublimation isoliert werden.

Die beim Entsäuern des ursprünglichen Reaktionsgemisches angefallene wäßr. Phase wurde mit Soda schwach alkalisch gemacht und über Nacht mit Äther extrahiert. Der Extrakt enthielt stets Jodbenzoesäure. Oxydationsprodukte konnten in nennenswerten Mengen hierin nur im Falle des p-Kresols gefunden werden.

Spezielles.

a) *Phenol*: Phenol wurde auf die erwähnte Weise mit 4 Äquival. Jodosoacetat oxydiert. Bei der Destillation des Rückstandes der ätherischen Lösung (10 Torr, 60 bis 100°) bildete sich ein Sublimat von roten Nadeln, Schmp. 68°, das uns nach Aussehen, Schmp. und anderen Eigenschaften das Vorliegen von Phenochinon vermuten ließ. Ein Mischschmp. mit einem auf anderem Wege¹² dargestellten Phenochinon zeigte keine Depression (Ausbeute 30 bis 40%).

b) *o-Kresol*: Bei der Oxydation mit 4 Äquivalenten Jodosoacetat wurden bei der Kugelrohrdestillation des Rückstandes der ätherischen Lösung der Reaktionsprodukte gelbe, chinonartig riechende Kristalle vom Schmp. 66° erhalten. Deren Reduktion mit Na₂S₂O₄ lieferte farblose Kristalle vom Schmp. 125°, die mit einer Probe von Toluhydrochinon keine Schmp.-Depression ergaben. Die gelben Kristalle waren somit als Toluchinon identifiziert. Ausbeute 30 bis 40%.

Bei der Oxydation mit 2 Äquivalenten Jodosoacetat erhielten wir bei der Kugelrohrdestillation (0,01 Torr, 80 bis 150°) neben etwas unverändertem o-Kresol Kristalle, welche nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther bei 98° schmolzen. Die Analyse dieses Produktes lieferte die Summenformel C₉H₁₀O₃.

C₉H₁₀O₃. Ber. C 65,05, H 6,07. Gef. C 65,50, H 6,11.

Die Acetylierung dieses Stoffes mit Essigsäureanhydrid-Pyridin führte zum 2-Methyl-1,4-diacetoxybenzol (Toluhydrochinondiaceetat); bei der Verseifung unseres Produktes mit methylalkohol. Schwefelsäure erhielten wir freies Toluhydrochinon. Auf Grund dieser Ergebnisse und der Bildungsweise war für unser Oxydationsprodukt die Struktur eines 2-Methyl-4-acetoxyphenols anzunehmen. Diese Annahme konnte durch einen Vergleich mit einem synthetisch erhaltenen Präparat (vgl. S. 299) verifiziert werden.

c) *p-Kresol*: Die Oxydation mit 2 Äquival. Jodosoacetat lieferte nach der oben beschriebenen Aufarbeitung ein bei 0,05 Torr, 60 bis 100° übergehendes rotes Öl, welches nach nochmaliger Destillation teilweise kristallisierte und hierbei kleine Mengen von 4-Methyl-p-chinolacetat ergab (Schmp. 42°). Die Hauptmenge war jedoch nicht zur Kristallisation zu bringen. Sie wurde mit Essigsäureanhydrid-Pyridin acetyliert. Hierbei wurde neben einer geringen Menge von weiterem 4-Methyl-p-chinolacetat das Acetat des p-Kresols erhalten.

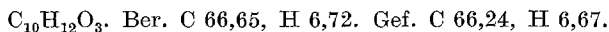
Aus dem Ätherextrakt der bei dem Entsäuern der Lösung der Oxydationsprodukte angefallenen wäßrigen Phase erhielten wir noch eine weitere Menge

¹² R. Nietzki, Ann. Chem. **215**, 134 (1882).

an 4-Methyl-p-chinolacetat, so daß dessen Gesamtmenge etwa 20% der oxydierten p-Kresolmenge betrug.

d) *Mesitol*: Mit 2 Oxydationsäquival.: Die Kugelrohrdestillation bei 0,005 Torr lieferte zwei Fraktionen. Aus der bei 80 bis 100° übergehenden Fraktion kristallisierte 2,4,6-Trimethyl-p-chinolacetat vom Schmp. 57° aus. Die zweite, bei 100 bis 120° destillierende Fraktion lieferte 4¹-Acetoxymesitol vom Schmp. 76 bis 77°. Beide Verbindungen wurden durch Mischschmp. identifiziert.

e) *2,4-Dimethylphenol*: Mit 2 Oxydationsäquival.: Bei der Destillation (0,01 Torr, 80 bis 120°) wurde ein gelbes Öl erhalten, das nur zum kleineren Teil kristallisierte. Die erhaltenen Kristalle wurden aus Äther-Petroläther umkristallisiert und zeigten einen Schmp. von 92 bis 94°. Ihre Analyse ergab die Summenformel C₁₀H₁₂O₃.



Die Aufnahme des UV-Absorptionsspektrums zeigte ein Maximum bei 278 m μ (log ϵ = 3,1). Das Spektrum ist also sowohl von dem der o- als auch von dem der p-Chinolacetate wesentlich verschieden. Hingegen zeigte das zu Vergleichszwecken aufgenommene Spektrum des 4¹-Acetoxymesitols einen analogen Verlauf (λ_{max} = 275 und 280 m μ , log ϵ = 2,9). Auf Grund dieses Befundes nehmen wir für unser Produkt die Struktur eines 4¹-Acetoxy-2,4-dimethylphenols an.

f) *2,4,6-Tribromphenol*: Mit 4 Oxydationsäquival.: Die Kugelrohrdestillation bei 0,04 Torr, 70 bis 130° ergab ein braunrotes harziges Sublimat, von dem durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Äther-Petroläther gelbe Kristallblättchen vom Schmp. 131° erhalten wurden. Diese Substanz wurde durch Mischschmp. mit 2,6-Dibromchinon identifiziert.

g) *4-Acetoxy-2-methylphenol*: Mit 2 Oxydationsäquival.: Die Kugelrohrdestillation der Oxydationsprodukte lieferte gelbe Kristalle, die mit dem durch Oxydation von o-Kresol mit 4 Äquival. Jodosoacetat erhaltenen Tolu-chinon identisch waren.

h) *Synthese von 4-Acetoxy-2-methylphenol*.

3-Acetoxy-6-nitrotoluol: Durch Nitrierung von m-Kresol dargestelltes 3-Oxy-6-nitrotoluol¹³ wurde mit Essigsäureanhydrid-Pyridin acetyliert. Schmp. des Produktes¹⁴: 30 bis 32°.

3-Acetoxy-6-aminotoluol: 1,3 g 3-Acetoxy-6-nitrotoluol wurden in 100 ml Methylalkohol gelöst und unter Verwendung von *Raney*-Nickel katalytisch hydriert. Wasserstoffaufnahme: 3 Mol. Der nach dem Abdampfen des Methanols verbleibende Rückstand wurde im Kugelrohr sublimiert (0,01 Torr, 50 bis 80°). Es konnten so 0,8 g rein weißer Kristalle vom Schmp. 99° erhalten werden.

4-Acetoxy-2-methylphenol: Versuche, das 3-Acetoxy-6-aminotoluol durch Erwärmen seiner Diazoniumsalzlösung mit Schwefelsäure oder Kupfersulfatlösung in das entsprechende Phenol überzuführen, lieferten immer nur durch Verseifung der Acetoxygruppe gebildetes Toluhydrochinon. Es wurde deshalb das Amin nach dem Verfahren von *H. H. Hodgson* und *A. P. Mahadevan*¹⁵ in festes Diazoniumsulfat übergeführt und dieses analog der Vorschrift von *J. de Jonge* und *R. Dijkstra*¹⁶ durch Bestrahlen der wäßrigen Diazonium-

¹³ *W. Staedel* und *A. Kolb*, Ann. Chem. **259**, 210 (1890).

¹⁴ *G. P. Gibson*, J. Chem. Soc. London **123**, 1272 (1923).

¹⁵ J. Chem. Soc. London **1947**, 325.

¹⁶ Rec. trav. chim. Pays-Bas **68**, 426 (1949).

salzlösung mit UV-Licht in das Phenol umgewandelt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wurde mit BaCO_3 neutralisiert, filtriert und ausgeäthert. Der Rückstand nach dem Verdampfen des Äthers lieferte bei der Destillation im Kugelrohr (0,05 Torr, 100 bis 140°) ein zähes braunes Öl, das nach längerem Stehen kristallisierte und nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther Kristalle vom Schmp. 97° ergab, die mit dem bei der Oxydation des o-Kresols erhaltenen Toluhydrochinon-monoacetat keine Schmelzpunktsdepression ergaben. Die Ausbeute an dem genannten Produkt war recht gering.

Die Spektren wurden mit einem *Beckman*-Spektrophotometer, Modell DU, aufgenommen.

Die Schmelzpunkte wurden auf einem *Kofler*-Mikroschmelzpunktsapparat mit Thermometerablesung bestimmt.

Die Analysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikroanalytischen Laboratorium unseres Instituts durchgeführt.

Dem Vorstand unseres Instituts, Herrn Prof. Dr. *F. Wessely*, sind wir für die Anregung und fördernde Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.