

aber nur das Ausgangsproduct zurückgewonnen werden; in der Wärme verläuft die Reaction anscheinend complicirter; doch haben wir von ihrer Verfolgung Abstand genommen, da freundlicher Privatmittheilung nach Hr. Prof. v. Baeyer zur Zeit mit der Untersuchung der Phenylhydrazinwirkung auf Indigweiss beschäftigt ist.

Organisches Laboratorium d. Technischen Hochschule zu Berlin.

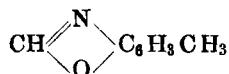
657. Ludwig Limpach: Synthese des sechsten isomeren Dioxytoluols.

(Eingegangen am 23. December.)

Von den sechs theoretisch möglichen isomeren Dioxytoluolen fehlt gegenwärtig nur noch eines, nämlich das Homologe des Brenzcatechins von der Formel $C_6H_8(CH_3)(OH)(OH) = 1 : 2 : 3$

Es war vorauszusehen, dass dasselbe auf einem ähnlichen Wege wie das von mir dargestellte Isokresol¹⁾ nämlich durch Austausch der Amidgruppe im *m*-Amido-*o*-Kresolmethyläther gegen Hydroxyl und Abspalten der Oxymethylgruppe zu erhalten wäre. In der That ist es mir gelungen, durch das oben angedeutete Verfahren zu dem gesuchten Dioxytoluol zu gelangen, das ich Isohomobrenzcatechin benennen will.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Isohomobrenzcatechins diente mir der von Hofmann und v. Miller²⁾ zuerst erhaltene *m*-Amido-*o*-Kresolmethyläther, dessen Constitution diese Forscher dadurch feststellten, dass sie das entsprechende Amidokresol durch Destillation mit ameisensaurem Natron in die Methenylverbindung



überführten. Bekanntlich tritt diese Reaction nur dann ein, wenn Amid zum Hydroxyl in der Orthostellung steht.

Im *m*-Amido-*o*-Kresolmethyläther wurde zunächst die Amidgruppe durch Hydroxyl ersetzt. Zu diesem Zwecke wurden 20 g dieses Körpers mit 9.5 g Natriumnitrit diazotirt und das Reactionsproduct

¹⁾ Diese Berichte XXII, 350.

²⁾ Diese Berichte XIV, 570.

durch eingeleiteten Dampf bei vorgelegtem Kühler allmählich zum Sieden erhitzt. Die Zersetzung tritt erst nach längerem Kochen ein. In der ersten Zeit geht nur wenig Oel mit den Wasserdämpfen über nach etwa einer halben Stunde verflüchtigt sich die Hauptmenge; erst nach 3 Stunden ist die Destillation beendet. Der Isohomobrenzcatechin-methyläther geht als ein schweres in Wasser untersinkendes Oel über. Er wurde mit Aether aufgenommen und nach Verdunsten des Lösungsmittels der Destillation unterworfen, wodurch das Product als völlig farbloses Oel erhalten wird. 20 g Base lieferten 11.9 g Isohomobrenzcatechinmethyläther = 60 pCt. der Theorie. Beim Einstellen in eine Kältemischung erstarrt der Isohomobrenzcatechinmethyläther zu Krystallen, die bei 39° schmelzen, er siedet bei 209° (uncorr.) ohne Zersetzung zu erleiden. In kaltem Wasser ist der Aether kaum löslich, leicht löst er sich in Alkohol, Benzol, Aether und Chloroform.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

| | Gefunden | Ber. für C ₈ H ₁₀ O ₂ |
|---|----------|--|
| C | 69.30 | 69.56 pCt. |
| H | 6.89 | 7.24 > |

Der Aethyläther des Isohomobrenzcatechins wird auf ganz analoge Weise wie der Methyläther erhalten; als Ausgangsmaterial diente mir der von Städel zuerst dargestellte *m*-Amido-*o*-Kresoläethyläther.

Der Isohomobrenzcatechinäethyläther ist ein farbloses nicht erstarrendes Oel, das bei 214° (uncorr.) siedet. Im Uebrigen zeigt er die für den Methyläther angegebenen Eigenschaften.

| | Gefunden | Ber. für C ₉ H ₁₂ O ₂ |
|---|----------|--|
| C | 71.16 | 71.05 pCt. |
| H | 8.14 | 7.90 > |

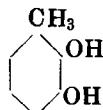
Um zum Isohomobrenzcatechin zu gelangen wird dessen Methyläther mit dem 6-fachen Gewicht rauchender Salzsäure in Röhren eingeschlossen und diese auf 160° während 8 Stunden erhitzt. Der Röhreninhalt wird mit Wasser verdünnt und mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt. Nach Verdunsten des Letzteren wird das Isohomobrenzcatechin destillirt. Beim Einstellen in eine Kältemischung erstarrt es nur sehr schwer zu Krystallen, die bei 47° schmelzen, es siedet bei 238—240° (uncorr.) unter geringer Zersetzung.

Das Isohomobrenzcatechin ist selbst in kaltem Wasser leicht löslich, noch leichter löst es sich in Alkohol, Benzol und Chloroform etwas schwerer dagegen in Aether. Die wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid, die den Brenzcatechinen charakteristische grüne Färbung, die jedoch bald verschwindet; auf Zusatz von Ammoniak geht die Grünfärbung in Violett über. Durch neutrales Bleiacetat wird das

Isohomobrenzcatechin als grauweisser Niederschlag vollständig gefällt. Es färbt sich bei längerem Stehen an der Luft braun. Die Analyse ergab folgende Werthe.

| | Gefunden | | Ber. für C ₇ H ₈ O ₂ |
|---|----------|------|---|
| | I. | II. | III. |
| C | 67.79 | — | 67.74 pCt. |
| H | 6.80 | 6.52 | 6.45 > |

Gemäss seiner Entstehung aus dem *m*-Amido-*o*-Kresol muss also dem Isohomobrenzcatechin folgende Constitution



zukommen. Mit dem in Beilstein's Handbuch als 6. Isomeres aufgeführten Isorcin ist der von mir erhaltene Körper nicht identisch. Beide Phenole habe ich bezüglich ihrer Eigenschaften genau verglichen, ihre Verschiedenheit ist aus folgender Tabelle ersichtlich.

| | Isorcin | Isohomobrenzcatechin |
|----------------------|---|---|
| Schmelzpunkt | 87° | 47° |
| Siedepunkt | ca. 260° | 238 — 240° |
| Verhalten gegen | | |
| Eisenchlorid | braungrüne Färbung | grüne Färbung |
| neutrales Bleiacetat | wird nicht gefällt | wird vollständig gefällt |
| Chlorkalk | rothe Färbung, die später gelb wird | grüne Färbung, später braun werdend |
| Ammoniak | bräunliche Färbung, auf Zusatz von Essigsäure farblos | grüne Färbung, auf Zusatz von Essigsäure gelb |

Uebrigens macht Senhofer, welcher das Isorcin aus der Toluoldisulfosäure durch Schmelzen mit Kali erhielt, bezüglich der Constitution gar keine Angaben, so dass eine Identität des Isorcins mit einem der fünf bereits bekannten Dioxytoluole wahrscheinlich ist. Das Isohomobrenzcatechin ist demnach das letzte der sechs theoretisch möglichen Dioxytoluole. Folgende Tabelle gibt einen Vergleich der Eigenschaften derselben.

| Kresorcin | (s.) <i>m</i> -Orcin | <i>o</i> - <i>o</i> -Dioxytoluol | Hydrotoluuchinon | Homobrenzcatechin | Isohomobrenzcatechin |
|----------------------|----------------------|----------------------------------|------------------|-------------------|----------------------|
| | | | | | |
| Schmp. 103 — 104° | Schmp. 107° | Schmp. 63 — 66° | Schmp. 124° | Syrup | Schmp. 47° |
| Sdp. 267 — 270° | Sdp. 287 — 290° | — | — | — | Sdp. 238 — 240° |

Verhalten gegen Eisenchlorid.

| | | | | | |
|-------------------|--------------------------|---|----------------|------|------|
| grünblaue Färbung | violett-schwarze Färbung | — | bräunlich-roth | grün | grün |
|-------------------|--------------------------|---|----------------|------|------|

Da im Allgemeinen angenommen wird ¹⁾, dass *o*-Amidophenole die Amidgruppe nicht gegen Hydroxyl austauschen lassen, so war es naheliegend, das Eintreten dieser Reaction beim *m*-Amido-*o*-Kresolmethyläther dem Umstande zuzuschreiben, dass statt des freien Phenoles dessen Aether angewandt wurde. Folgender Versuch sollte darüber entscheiden, ob diese Voraussetzung den Thatsachen entspricht: 20 g *o*-Anisidin wurden mit 11 g Natriumnitrit diazotirt und das Reactionsproduct mit überschüssigem Wasser durch Einleiten eines Dampfstromes zum Sieden erhitzt; es trat vollständige Verharzung ein, das Guajacol konnte auch nicht in Spuren mittelst der Eisenchloridreaction nachgewiesen werden. Das Misslingen dieses Versuches spricht also gegen die Annahme, dass die Anwendung des Aethers beim *m*-Amido-*o*-Kresol, Bedingung für das Gelingen der Darstellung des Isohomobrenzcatechins war. Thatsächlich ist die Anwendung der Aether nur die Voraussetzung für eine glatt und dementsprechend mit grösseren Ausbeuten verlaufende Reaction, was folgender Versuch beweist:

10 g *o*-Amido-*p*-Kresolmethyläther wurden in überschüssiger Schwefelsäure gelöst und mit 5 g Natriumnitrit diazotirt. Das Diazo-product wird mit viel Wasser längere Zeit gekocht und der Kresorcinmethyläther mit Aether ausgeschüttelt. Die Ausbeute ist quantitativ. Der Kresorcinmethyläther wird durch Destillation vollständig rein erhalten, er schmilzt bei 47° und siedet bei 245.5°.

¹⁾ Beilstein II, 579.

| | Gefunden | Ber. für C ₈ H ₁₀ O ₂ |
|---|----------|--|
| C | 69.49 | 69.56 pCt. |
| H | 7.33 | 7.24 > |

Während Knecht bei der Darstellung des Kresorcins aus dem *o*-Amido-*p*-Kresol nur 10 pCt. Rohausbeute¹⁾ erhielt, gelang es durch Anwendung des Methyläthers die theoretische Ausbeute zu erlangen. Gelegentlich der Darstellung des Kresorcinmethyläthers aus dem *o*-Amido-*p*-Kresolmethyläther habe ich letzteren Körper, sowie den *o*-Nitro-*p*-Kresolmethyläther noch etwas genauer untersucht. Der *o*-Nitro-*p*-Kresolmethyläther wurde von Knecht durch Kochen von *o*-Nitrokresol mit methylalkoholischem Kali und Jodmethyl erhalten; Knecht bezeichnet diese Verbindung als ein Oel, dasselbe erstarrt jedoch beim Einstellen in eine Kältemischung zu gelben Prismen, die erst bei 17° wieder schmelzen.

Der *o*-Amido-*p*-Kresolmethyläther schmilzt bei der von Knecht für diesen Körper angegebenen Temperatur 47°²⁾, sein Siedepunkt liegt bei 253° (uncorr.) er destillirt unzersetzt.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin.

658. O. Kühling: Ueber die Hydrazone des Alloxans und seiner Substitutionsproducte.

(Eingegangen am 23. December.)

Vor einigen Jahren hat Pellizari³⁾ über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Alloxan berichtet. Er fand, dass die Base das Carbamid (in alkoholischer Lösung) in sein Reductionsproduct, das Alloxantin verwandelt, ohne das erwartete Hydrazon zu bilden. Wenn ich trotzdem versuchte, das letztere herzustellen, so begründete sich meinen Versuch auf die gelegentlich meiner Arbeit »Ueber Azine der Harnsäuregruppe« gemachte Beobachtung, dass Alloxantin sich den Lösungen der Salze von Orthodiaminen gegenüber wie sein Oxydationsproduct, das Alloxan, verhält. Die Untersuchung hat bestätigt, dass salzaures Phenylhydrazin ein gleiches Verhalten bewirkt.

¹⁾ Diese Berichte XV, 301.

²⁾ Infolge eines im Correcturbogen übersehenden Druckfehlers ist der Schmelzpunkt dieses Körpers in meiner letzten Abhandlung (Berichte XXII, 791) fälschlich bei 111° angegeben.

³⁾ Diese Berichte XX, Ref. 811.