

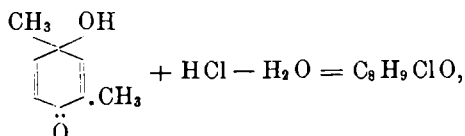
**96. Eug. Bamberger und Emil Reber: Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoff auf 2,4-Dimethyl-chinol.**

(Eingegangen am 11. Februar 1913.)

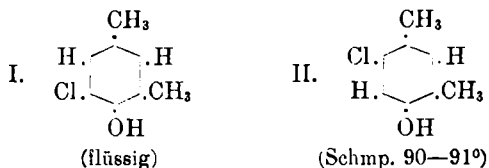
Wäßrige Schwefelsäure lagert 2,4-Dimethylchinol in *p*-Xylohydrochinon<sup>1)</sup> um:



Wäßrige Salzsäure hat zwar die nämliche Wirkung, die Umlagerung tritt indes quantitativ vollkommen zurück gegen einen anderen Vorgang:



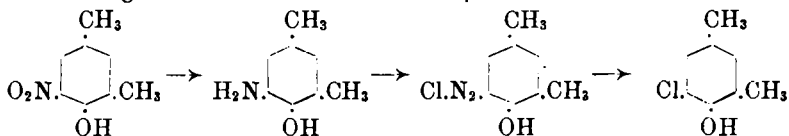
der zur Bildung zweier bisher unbekannter Chlor-xylenole von den Formeln:



führt. Gelangt der Chlorwasserstoff in wasserfreier Eisessiglösung zur Wirkung, so tritt nur das eine der beiden Isomeren (Schmp. 90–91° auf<sup>2)</sup>).

Alkoholische Salzsäure wirkt nach früheren Darlegungen<sup>3)</sup> wesentlich anders.

Die Konstitution der beiden Chlor-xylenole haben wir synthetisch festgestellt: das bekannte, durch Nitrierung von *as*.-*m*-Xylenol erhältliche Nitro-xylenol ergibt bei folgeweiser Reduktion, Diazotierung und Behandlung des Diazoniumsalzes mit Cuprochlorid



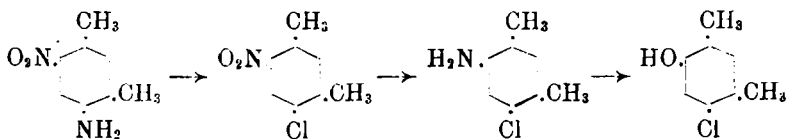
<sup>1)</sup> Bamberger und Brady, B. **33**, 3653 [1900].

<sup>2)</sup> bzw. konnte nur eines aufgefunden werden.

<sup>3)</sup> Bamberger und Frei, B. **40**, 1939 [1907]. Wie ätherisches Chlorwasserstoffgas reagiert, ist bisher noch nicht ermittelt.

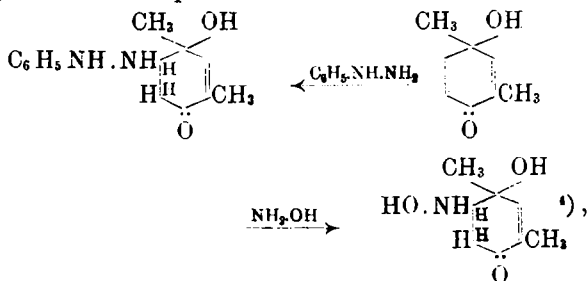
ein Chlor-xylenol<sup>1)</sup>,  $C_6H_2(\overset{1}{CH_3})(\overset{3}{CH_3})(\overset{4}{OH})(\overset{5}{Cl})$ , das mit dem aus 2.4-Xylochinol und Chlorwasserstoff erhaltenen (I) identisch ist.

Das andere Chlor-xylenol,  $C_6H_2(\overset{1}{CH_3})(\overset{3}{CH_3})(\overset{4}{OH})(\overset{6}{Cl})$ , läßt sich nach ersuchen von Bamberger und Cadgène<sup>2)</sup> bzw. von uns ebenfalls synthetisch und zwar aus *as.-m*-Xylidin auf dem durch die Formeln



gekenzeichneten Wege darstellen: das Endprodukt ist mit dem starren, aus 2.4-Xylochinol und Salzsäure erhaltenen Chlor-xylenol (II) identisch.

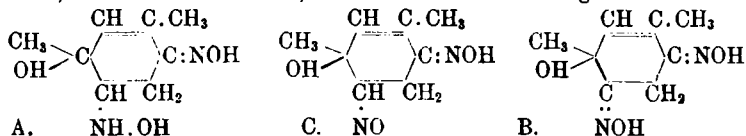
In welcher Weise die Umwandlung des Xylochinols in die Chlorxylenole vor sich geht, läßt sich nicht mit Bestimmtheit sagen, da Zwischenglieder weder isoliert, noch andeutungsweise beobachtet wurden. Berücksichtigt man indes die Fähigkeit der Chinole<sup>3)</sup> zur Bildung von Additionsprodukten



<sup>1)</sup> Von Bamberger und Cadgène dargestellt; vergl. Dissertation des letzteren. Zürich 1903, S. 41.

<sup>2)</sup> s. Note 4. Dissertation von Cadgène. Zürich, S. 61.

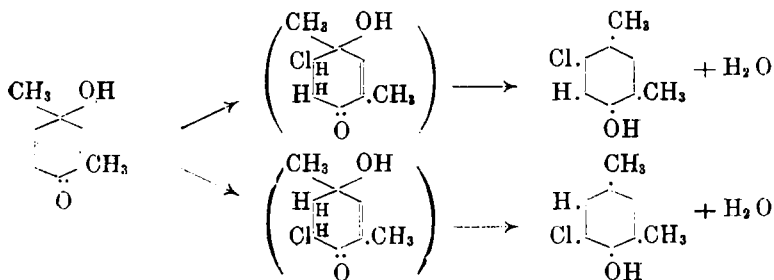
<sup>3)</sup> Bamberger und Rudolf, B. 40, 2236 [1907]; Bamberger und E. Reber, l. c. 2258. B. 40, 2246 [1907] ist angegeben, daß bei der Oxydation von »Hydroxylaminochinoloxim« A mit Sulfopersäure zuerst eine grasgrüne Farbe entsteht, die bald verschwindet, indem sich die Verbindung B bildet. Jene



grüne Farbe deutet auf intermediäre Oxydation des Hydroxylaminochinoloxims zu Verbindung C, die sich rasch in das erwähnte (von Bamberger und Rudolf isolierte) Dioxim B umlagert. E. B.

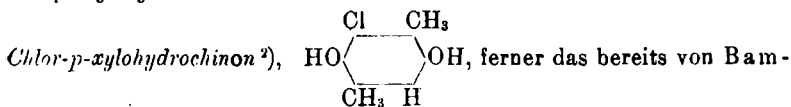
<sup>4)</sup> Als Oxim isoliert, l. c. 2238, 2240.

so liegt die Vermutung nahe, daß auch der Übergang des Xylochinols in die Chlorxylenole durch Anlagerungsprodukte ähnlicher Art vermittelt wird. Unter dieser Voraussetzung darf die hier besprochene Reaktion durch die Symbole:

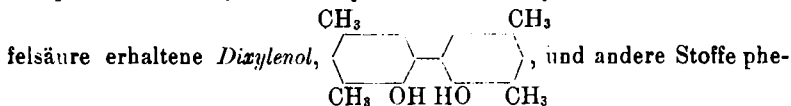


wiedergegeben werden <sup>1)</sup>. Warum bei Ausschluß von Wasser nur oder fast nur das eine der Isomeren — dasjenige von der Formel II — erzeugt wird, ist allerdings aus dieser Hypothese nicht ohne weiteres ersichtlich.

Je nach den Versuchsbedingungen (Konzentration der Salzsäure, Verwendung wäßriger oder eisessigsaurer Lösung) werden die aus Xylochinol und Chlorwasserstoff entstehenden Chlor-xylenole von einer Reihe, der Menge nach unwichtiger Nebenprodukte begleitet, von denen das *p*-Xylohydrochinon bereits erwähnt ist. Neben ihm findet sich das



berger und Brun <sup>3)</sup> aus 2,4-Xylochinol und äthylalkoholischer Schwefelsäure erhaltene Dixylenol,



olischen Charakters, die vielleicht als chlorierte Dixylenole anzusprechen sind.

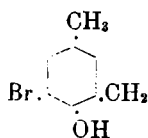
Aus der analog verlaufenden Reaktion zwischen Bromwasserstoff und 2,4-Xylochinol gehen die zur Zeit unserer Versuche unbekannten <sup>4)</sup> Brom-xylenole III u. IV:

<sup>1)</sup> Andere Erklärungsmöglichkeiten s. E. Reber, Diss. Zürich 1903, S. 12.

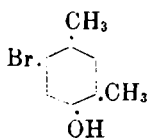
<sup>2)</sup> Wohl aus *p*-Xylochinon und Salzsäure entstehend.

<sup>3)</sup> B. 40, 1927, 1950 [1907].

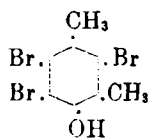
<sup>4)</sup> Vgl. S. 809 und 811, Note 1. Bei Anwendung konstant siedender, wäßriger Bromwasserstoffsäure konnte nur das flüssige Bromxylenol isoliert werden.



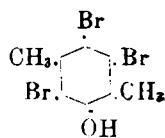
(flüssig)  
III.



(Schmp. 76—76.5°)  
IV.



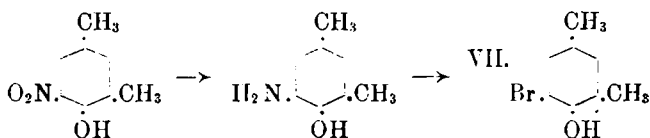
V.



VI.

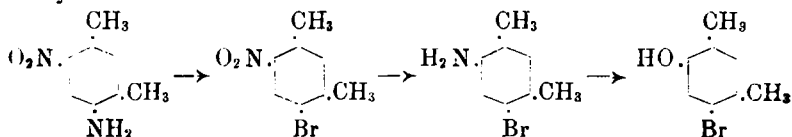
hervor. Ob ihre Entstehung mit einer bei Chinolen bekanntlich häufiger beobachteten Umstellung der Methylgruppen Hand in Hand geht, suchten wir zunächst bei III zu entscheiden, indem wir zwei weitere Bromatome substituierend einführten und das so erhaltene Tribromxylenol (IIIa) mit den strukturell aufgeklärten Tribrom-xylenolen V. u. VI verglichen — ein zunächst vergeblicher Weg, denn die synthetischen Präparate V und VI zeigen unerwarteterweise nicht nur an sich, sondern auch gemischt den gleichen Schmp. (179.5—180°) — denselben, der auch unserem Bromierungsprodukt  $C_6(CH_3)_2(OH).Br_3$  (IIIa) zukommt. Indes lassen sich die Benzoylderivate zur Unterscheidung verwenden: dasjenige von V schmilzt bei 151—152°, das von VI bei 128—129°, das von IIIa bei 151—152°; ebenso die Mischung der Benzoate V und IIIa. Es ist also sehr wahrscheinlich, daß das flüssige Bromxylenol aus 2.4-Xylochinol und Bromwasserstoffsäure die Strukturformel  $C_6H_2(CH_3)(CH_3)(OH)Br$  besitzt.

Dies Ergebnis wurde durch eine im Sinne der Formelreihe



durchgeführte Synthese bestätigt. Das Endprodukt (VII) ist identisch mit dem aus Xylochinol dargestellten Brom-xylenol. Das nämliche Phenol entsteht auch bei direkter Bromierung von *as.-m*-Xylenol.

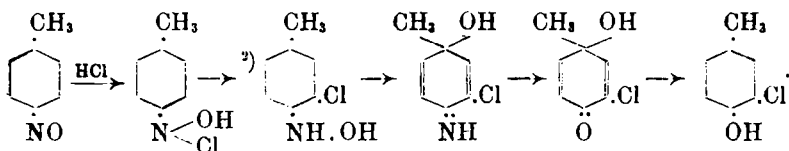
Die Natur des zweiten, neben dem flüssigen, aus Bromwasserstoff und Xylochinol entstehenden Brom-xylenols (Schmp. 76—76.5°) wurde ebenfalls durch Synthese ermittelt. Von dem durch Nitrierung von *as.-m*-Xylidin erhältlichen Nitro-xylidin  $C_6H_2(CH_3)_2(NH_2)NO_2$  ausgehend, erhielten wir durch Ersatz von Amino durch Brom, nachfolgende Reduktion und schließlich Verdrängung von Amino durch Hydroxyl



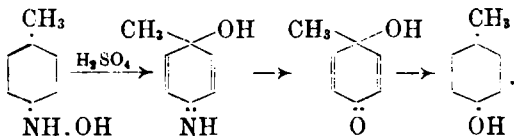
ein Brom-xylenol, das mit dem bei 76—76.5 schmelzenden, aus Xylochinol und Bromwasserstoff stammenden (IV) übereinstimmt.

Über die Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoff auf *p*-Nitrosotoluol. (Von E. Bamberger.)

Im Anschluß an die hier behandelten Reaktionen scheint mir der Hinweis auf eine ältere Beobachtung<sup>1)</sup> am Platz, nach der aus *p*-Nitroso-toluol und Chlor- bzw. Bromwasserstoffsäure unter anderm ein Gemisch von *p*-Kresol und seinen Halogenabkömmlingen entsteht, zu »dessen Entwirrung die verfügbaren Mengen nicht ausreichen«. Die seinerzeit zur Erklärung dieser Tatsache aufgestellte Hypothese dürfte zweckmäßig durch die in folgenden Formeln ausgedrückte zu ersetzen sein:



Die letzte Reaktion — der Übergang des gechlorten Chinols in Chlorkresol — entspricht vielfachen Erfahrungen auf dem Gebiet der Chinole. Mesitylchinol wird auch ohne Anwesenheit eines Hydrierungsmittels — schon beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure — (zum geringen Teil) zu Mesitol<sup>3)</sup> reduziert. Beim Kochen von *p*-Tolyl-hydroxylamin mit dem gleichen Reagens ist deutlich der Geruch des Kresols erkennbar; wahrscheinlich ist es durch die Zwischenglieder des Imino-toluchinols und Toluchinols mit dem *p*-Tolyl-hydroxylamin genetisch verknüpft<sup>4)</sup>:



In ähnlicher Weise wie die Entstehung des Chlor-*p*-kresols ist vielleicht die des *p*-Kresols bei der Einwirkung von Salzsäure auf *p*-Nitroso-toluol zu deuten, wobei dies zunächst (wenn auch nur ganz

<sup>1)</sup> Bamberger, Büsdorf und Szolayski, B. 32, 217 [1899].

<sup>2)</sup> l. c. 215.

<sup>3)</sup> Bamberger und Rising, B. 33, 3641 [1900]; vergl. auch die Bildung von Dixylenol nach Bamberger und Brun, B. 40, 1920, 1927, 1950 [1907].

<sup>4)</sup> Bamberger und Blangey, A. 390, 164, 182 [1912].

partiell) eine Reduktion zu *p*-Tolyl-hydroxylamin erleiden dürfte. Nitroso-aryle gehen bekanntlich sehr leicht in Aryl-hydroxylamine über<sup>1)</sup>.

Das Wesentliche dieser Hypothese gegenüber den früheren besteht in der Annahme von Chinolen als Zwischenprodukten.

Die heutige Erklärung hat den Vorzug, der Tatsache Rechnung zu tragen, daß *p*-Nitroso-toluol durch Brom- und Chlorwasserstoffsäure (zum Teil) in Kresol bzw. Halogenkresol umgewandelt wird, während Nitroso-benzol selbst ein analoges Verhalten nicht zeigt. Be-

kanntlich sind sekundäre monocyclische Iminochinole,  $\text{NH}:\langle \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{array} \rangle$  wegen allzu rascher Umlagerung in *p*-Aminophenole nach bisherigen Erfahrungen nicht existenzfähig.

### Experimenteller Teil.

Die Ausbeute an 1,3-Dimethyl-phenylhydroxylamin übersteigt die früher<sup>2)</sup> angegebene nicht unerheblich, wenn man folgendermaßen<sup>3)</sup> verfährt:

Die in einem Literkolben befindliche Lösung von 100 g reinem *o*, *m*-Nitroxylol<sup>4)</sup> in 170 ccm Alkohol (96%) wird mit einer Lösung von 11 g Ammoniumchlorid in 100 g Wasser vermischt, auf 62–65° erhitzt und ohne weitere Wärmezufuhr unter möglichst heftigem, ununterbrochenem Rühren innerhalb einer halben Stunde mit 130 g fein zerriebenem Zinkstaub in Portionen von je 5–7 g versetzt; in der ersten Viertelstunde gebe man  $\frac{1}{2}$  hinzu. Die durch ein eingesenktes Thermometer kontrollierte Temperatur ist dauernd auf 62–68° zu halten; sollte sie gelegentlich höher steigen, so kühle man vorsichtig mit Wasser. Dann wird noch 8–10 Minuten geschüttelt (Temperaturabfall von 68° auf 61°), der Zinkhydroxyd-Schlamm von der auf Zimmertemperatur gebrachten Lösung auf einer Porzellannutsche scharf abgesaugt, mit 100 ccm warmem Alkohol und schließlich mit 50 ccm warmem Wasser gewaschen. Man gießt nun einige Tropfen des Filtrats in annähernd zwei Liter etwa 0° kalte und mit einigen Eisstücken versetzte konzentrierte Kochsalzlösung, rührt fleißig mit dem Glasstab, bis das ausfallende Öl erstarrt ist und fügt darauf allmählich das gesamte Filtrat hinzu, Nach viertelstündigem Stehen werden die gelben Krystalle abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen, rasch auf Ton getrocknet und gründlich mit Gasolin — nötigenfalls mehrere Male — verrieben. Das Xylol-hydroxylamin ist weiß, zeigt den richtigen Schmelzpunkt von 64.5° und wiegt durchschnittlich 51 g. (Grenzzahlen mehrerer Versuche 50–53 g.)

<sup>1)</sup> Bamberger und Rising, B. 33, 3635 [1900]; s. a. ibid. S. 3508.

<sup>2)</sup> Bamberger und Brady, B. 33, 3642, 3643, Note [1900].

<sup>3)</sup> Cadgène, Diss., Zürich 1903; s. a. E. Robers Diss., Zürich 1903.

<sup>4)</sup> Von der »Fabrik chem. Produkte von Thann in Mülhausen«.

### Versuch I. 2,4-Dimethyl-chinol und wäßrige Salzsäure.

10 g Xylochinol werden in einem mit Kohlendioxyd gefüllten und gut gekühlten Bombenrohr mit 20 ccm rauchender, in einem Eis-Kochsalz-Gemisch mit Salzsäuregas gesättigter Salzsäure übergossen<sup>1)</sup>. Sie lösen sich schon in der Kälte mit gelbbrauner Farbe und unter Wärmeentwicklung auf; noch vor dem Verschwinden aller Chinol-Krystalle wird die Flüssigkeit braunrot und scheidet alsbald feine Öltröpfchen ab, die sich schnell in größerer Menge zu Boden setzen und durch ihre dunkelrotbraune Farbe von der darüberstehenden, blaßgelben Lösung unterschieden sind. Nach dem Zuschmelzen des Rohres wird eine Stunde auf 100° erhitzt<sup>2)</sup>. Der äußerlich nicht merkbar veränderte, stark phenolartig riechende Rohrinhalt wird nach dem Erkalten mit dem 3—4-fachen Volumen Wasser verdünnt und erschöpfend — zuletzt unter Zusatz von Kochsalz — ausgeäthert. Das rotbraune, mit Natriumsulfat getrocknete Extrakt hinterläßt 11.1 g Öl; nach 12-stündigem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure schießen braune Krystalle an; abgesaugt und auf Ton entölt, wiegen sie 0.7 g (Produkt C) (Schmp. 127—140°). Im Verlauf weiterer 48 Stunden erfolgt bei niederer Temperatur eine nochmalige Ausscheidung, die — nach längerer Abkühlung auf etwa — 80° trocken gesaugt — 1.6 g beträgt (Produkt C<sub>1</sub>) (Schmp. 74—76°).

Das auch jetzt noch flüssig Bleibende wird durch mehrmalige, abgestufte Dampfdestillation in drei flüchtige Fraktionen (I—III) und einen Rückstand zerlegt, der als dunkelbraunes, fast restlos in Ätzlauge lösliches und beim Ansäuern in braunen Flocken wieder ausfallendes Harz (0.9 g) hinterbleibt. Durch kochendes Gasolin läßt sich ihm wenig krystallinische, aber auch mit Harz durchsetzte Materie entziehen.

Fraktion I, ebenso wie die folgende sehr stark nach Phenol riechend, enthält 4.1 g gelbes Öl, das mit Äther gesammelt und nach der Vereinigung mit 0.7 g eines bei einem anderen Versuch auf analoge Weise erhaltenen Produkts zur Entfernung von Spuren anscheinend vorhandenen *p*-Xylochinons in 20 ccm verdünnter Natronlauge aufgenommen wird. Die zunächst grüne Farbe der klaren Lösung geht — offenbar durch die Wirkung des Luftsaauerstoffs — in Braun und zuletzt Braunrot über. Nach halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad unter Rückfluß wird das Öl mittels Kohlensäure

<sup>1)</sup> Übergießt man Xylochinol mit konzentrierter (etwa 36-proz.) Salzsäure bei Zimmertemperatur, so verwandelt es sich augenblicklich in ein röthliches, intensiv nach Chlor-xylenol riechendes Öl.

<sup>2)</sup> Vielleicht genügt es, die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit zu schütteln.

wieder gefällt, nochmals mit Dampf destilliert, mit Äther extrahiert und nach dem Trocknen im luftverdünnten Raum destilliert<sup>1)</sup>:

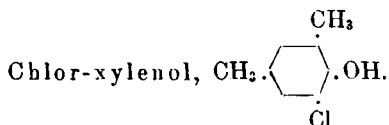
	Schmp.	Druck	Gewicht	Badtemp.
Destillat 1	88—105°	36 mm	0.6 g	122—128°
» 2	105—107°	35 »	2.4 »	130—135°
» 3	107—108°	35 »	0.4 »	135°
Rückstand R			0.7 »	
			4.1 g	

Destillat 2 erweist sich auf Grund einer Chlorbestimmung als nicht völlig reines, vielleicht ein wenig *as.-m.*-Xylenol und auch etwas des später zu erwähnenden isomeren Chlorxylenols (Schmp. 90—91°) enthaltendes Monochlor-xylenol.

0.3022 g Sbst.: 0.2596 g AgCl.

$C_8H_9OCl$ . Ber. Cl 22.7. Gef. Cl 21.3.

Es besteht zur Hauptsache aus dem



Zu seiner Charakteristik eignen sich das Phenylurethan und das *p*-Nitrobenzoat.

Phenylurethan,  $C_6H_2(CH_3)(CH_3)(Cl)(O.CO.NHC_6H_5)$ . 0.5 g des »Destillats 2« werden in einem mit Chlorcalciumrohr verschlossenen Reagensglas mit 0.4 g Phenylecyanat einige Zeit auf 150—200°<sup>2)</sup> erhitzt. Bei langsamer Abkühlung erstarrt das Öl zu einer weißen, krümeligen Masse (auf Ton getrocknet 0.8 g; Schmp. 109—111°), die nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Alkohol rein ist.

Das Phenylurethan schmilzt<sup>3)</sup> bei 129—130° (Vorbad 120°) und erscheint aus erkaltendem Alkohol in feinen, weißen, seidglänzenden Nadelchen, aus Ligroin in warzigen Drusen oder Säulchen. Löslichkeit. Alkohol: kalt ziemlich leicht, heiß sehr leicht — Ligroin: kalt schwer, heiß leicht — Benzol: kalt leicht, heiß sehr leicht — Aceton und Äther: schon kalt leicht — Wasser: fast gar nicht.

0.1201 g Sbst.: 0.0682 g AgCl.

$C_{15}H_{14}NO_2Cl$ . Ber. Cl 12.88. Gef. Cl 12.94.

*p*-Nitrobenzoyl-chlor-xylenol,  $C_6H_2(CH_3)(CH_3)(Cl)(O.CO.C_6H_4.NO_2)$ . Zu der unter Kühlung hergestellten, blutroten Lösung von 0.6 g

<sup>1)</sup> Unkontrolliertes Thermometer.

<sup>2)</sup> Es hätte wohl auch niedrigere Temperatur genügt.

<sup>3)</sup> Die Schmelzpunkte der reinen Stoffe beziehen sich auf abgekürzte (Zinckesche) Thermometer.



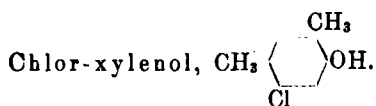
*p*-Nitrobenzoyl-chlorid in 4 cem Pyridin gibt man tropfenweise unter Kühlung und Umschütteln 0.5 g vom »Destillat 2«. Im Verlauf von 20–30 Min. geseht die Flüssigkeit zu einem dicken Brei, der beim Absaugen einen größtenteils aus *p*-Nitrobenzoesäure bestehenden Rückstand A (0.1 g; Schmp. 160–196°) hinterläßt. Das Filtrat scheidet beim Ansäuern das *p*-Nitrobenzoyl-chlor-xylénol in gelben Flocken ab, welche — durch Verreiben mit verdünntem Ammoniak von beigemengter *p*-Nitrobenzoesäure befreit — 0.4 g wiegen, bei 82–84° schmelzen und mit dem in Ammoniak unlöslichen Teil A (0.02 g; Schmp. 83–93°) vereinigt werden. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol ist das Präparat analysenrein (0.2 g).

*p*-Nitrobenzoyl-chlor-xylénol krystallisiert aus heißem Alkohol in feinen, weißen, vorfilzten Nadelchen und schmilzt bei 94–95°. Löslichkeit: Äther und Aceton schon kalt leicht — Alkohol: kalt sehr schwer, heiß mäßig leicht — Ligroin: kalt ziemlich schwer, kochend leicht — Wasser fast gar nicht.

0.1071 g Sbst.: 0.0492 g AgCl.

$C_{15}H_{12}O_4NCl$ . Ber. Cl 11.6. Gef. Cl 11.4.

Um den Siedepunkt des 1.3-Dimethyl 5-chlor-4-xylénols genauer zu bestimmen, wurden 4 g des »Destillats 2« nochmals bei einem Druck von 9 mm unter Benutzung eines Zinckeschen Thermometers destilliert. Abgesehen von 0.3 g eines fast bei der gleichen Temperatur übergehenden Vorlaufs sotten sie bei 86.5–87° als farbloses, stark lichtbrechendes Öl, das intensiven Phenolgeruch zeigt und in den üblichen organischen Mitteln, einschließlich Gasolin, leicht und auch in Wasser sehr merkbar löslich ist. Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung eine olivgrüne<sup>1)</sup>, beim Erhitzen in Braun umschlagende Farbe. Der zu geringe Chlorgehalt (20.18 statt 22.7%) deutet auch hier auf Beimengung von Xylénol (vergl. S. 794).



Rückstand R (S. 794) erstarrt beim Abkühlen zu Krystallen. Auf Ton entölt und zweimal aus kochendem Ligroin oder Wasser umgelöst, schmelzen sie konstant bei 90–91° (0.4 g). Weiße, seidenglänzende, stark nach Phenol riechende und leicht mit Dampf flüchtige Nadeln, die in den meisten organischen Mitteln (außer in Gasolin) schon in der Kälte sehr leicht löslich sind. Ligroin nimmt sie in der Kälte mäßig schwer, kochend ganz leicht, Wasser bei Zimmertemperatur sehr schwer, beim Kochen viel leichter auf. Eisenchlorid ruft

<sup>1)</sup> Die Nuance ist möglicherweise ein wenig anders, wenn das Chlorxylénol ganz rein ist.

in der alkoholischen Lösung eine tief olivgrüne, beim Verdünnen mit Wasser einen bläulichen Ton annehmende und beim Erhitzen in Rotbraun umschlagende Färbung hervor; in wäßriger Lösung ist diese — infolge der geringeren Konzentration — sehr viel schwächer und bläulich grün.

0.1647 g Sbst.: 0.3706 g CO<sub>2</sub>. — 0.2374 g Sbst.: 0.2189 g AgCl.

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>OCl. Ber. C 61.34, Cl 22.7.

Gef. » 61.37, » 22.8.

Mol.-Gew.-Bestimmung. Kryoskopisch in Benzol.

Substanz 0.0778 g	Lösungsmittel 17.17 g	Erniedrigung 0.133°	Mol.-Gew. 167
0.1792 »	17.17 »	0.311°	164
0.2410 »	17.17 »	0.427°	161.
M ber. = 156.5.			

Mol.-Gew.-Bestimmung. Ebullioskopisch in Aceton.

Substanz	0.3510 g	Lösungsmittel	14.05 g	Erhöhung	0.316°	Mol.-Gew.	132.
----------	----------	---------------	---------	----------	--------	-----------	------

Benzoyl-chlor-xylénol, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sup>1</sup>(CH<sub>3</sub>)<sup>3</sup>(Cl)<sup>6</sup>(O.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>4</sup>. Mittels Benzoylchlorid und Natronlauge dargestellt, krystallisiert in glasglänzenden, flachen Prismen vom Schmp. 84.5—85.5°. Sehr leicht in kochendem, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, leicht in Eisessig und kaum in Wasser löslich.

In Fraktion II (S. 794) sind blaß rötlich-violette, nach Phenol riechende Nadeln suspendiert. Das gesamte, ohne vorherige Filtration ausgeätherte Kondensat ergibt 1.02 g eines bei 70—90° schmelzenden Ätherrückstands, der sich bis auf Spuren in verdünnter Natronlauge löst. Die alkalische Lösung färbt sich — an *p*-Xylohydrochinon erinnernd — durch Luftoxydation von oben herab grün, bald grünbraun, braun und zuletzt braunrot. Die Ursache dieser Erscheinung wurde durch Schütteln mit Ätzlauge und Luft und nachheriges viertelstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad beseitigt. Beim Ansäuern der filtrierten Lösung scheidet sich bei etwa 80° schmelzendes, nach zweimaliger Krystallisation aus Ligroin reines Chlor-xylénol, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sup>1</sup>(CH<sub>3</sub>)<sup>3</sup>(Cl)<sup>6</sup>(OH)<sup>4</sup> aus (0.4 g vom konstanten Schmp. 90—91°).

Fraktion III (S. 794) enthält in etwa 4 l Kondenswasser schwimmende, schwerflüchtige, weiße Kryställchen (0.25 g; Schmp. 136—146°). Sie werden in verdünnter Ätzlauge aufgenommen, worin sie sich fast völlig und ohne Farbe lösen, filtriert, mit Salzsäure wieder gefällt und aus Ligroin, zum Schluß auch noch aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert (0.1 g). Obwohl der unscharfe Schmelzpunkt anscheinend konstant bei 157—160.5° liegt, möchten wir für die Reinheit der verfilzten, weißen Nadelchen *keine Bürgschaft übernehmen*. Die eine Analyse, auf die wir uns beschränken mußten,

<sup>1)</sup> Die Wasserstoffbestimmung verunglückte.

ergab einen Chlorgehalt von 7.8%. Für Monochlor-dixylenol,  $C_{16}H_{17}O_2Cl$ , berechnen sich 12.8%.

Aus den 4 l Kondenswasser läßt sich (nach dem Filtrieren) durch Äther ein braunes und harziges, zum geringen Teil krystallinisch erstarrendes Öl ausziehen. Es wurde mit schwelliger Säure ausgekocht und ergab bei der Aufarbeitung ganz wenig verfilzte, weiße Nadeln von den charakteristischen Eigenschaften des *p*-Xylohydrochinons (gegenüber Eisenchlorid und Natronlauge).

Aus Produkt C (S. 793) sind zwei gut krystallisierende Säuren zu gewinnen. Die eine bildet schwach rötlichgelbe Nadelchen vom Schmp. 189.5—190.5° (0.03 g; Reinheit sehr fraglich) und ist möglicherweise ein *chloriertes p*-Xylohydrochinon (??). Die andere, mit Dampf nicht oder nur äußerst schwer übergehend und dadurch von der ersteren trennbar, stellt weiße, auch in heißem Wasser kaum lösliche Krystallkörner vom Schmp. 169—170° (Vorbad 160°) dar; sie lösen sich etwas langsam, aber vollständig in 2-n. Ätznatron und fallen beim Ansäuern als atlasglänzender weißer Krystallbrei wieder aus. Da wir im ganzen — einschließlich des aus  $C_1$  herausgeholtten Anteils — nur über 0.25 g verfügten, mußte folgende Analyse genügen. Vielleicht handelt es sich um ein *chloriertes Dixylenol*,  $C_6H_2(CH_3)_2(OH)-C_6H(CH_3)_2(OH)Cl$ .

0.0903 g Sbst.: 0.2314 g  $CO_2$ , 0.0477 g  $H_2O$ . — 0.1095 g Sbst.: 0.0522 g AgCl.

$C_{16}H_{17}O_2Cl$ . Ber. C 69.44, H 6.16, Cl 12.8.

Gef. » 69.84, » 6.15, » 11.8.

Produkt  $C_1$  (S. 793) besteht zur Hauptsache aus einem dampfflüchtigen Anteil (1.1 g; Schmp. 85—87°) — dem schon beschriebenen Chlor-xylenol,  $C_6H_2(CH_3)_2(OH)(Cl)$ , aus dem geringe Mengen einer anhaftenden Verunreinigung durch Schütteln mit Lauge und nachheriges Erwärmen auf dem Wasserbad entfernt werden. Das mit Säure wieder gefällte Chlor-xylenol ist nach zweimaliger Krystallisation aus Ligroin rein (0.9 g; Schmp. 90—91°).

Der nicht flüchtige Begleiter ist identisch mit dem zuvor beschriebenen »Chlor-dixylenol« vom Schmp. 169—170°.

Resultat. Aus 10 g 2,4-Dimethylchinol und konzentrierter Salzsäure wurden erhalten:

Chlor-xylenol,  $C_6H_2(CH_3)_2(OH)(Cl)$  (roh 4.1 g, fast rein 2 g),

Chlor-xylenol,  $C_6H_2(CH_3)_2(OH)(Cl)$  (roh 2.8 g, rein 1.7 g),

Substanz vom Schmp. 169—170° (0.25 g, Chlordixylenol?),

Substanz vom Schmp. 190° (rein?) [0.03 g], chloriertes *p*-Xylohydrochinon (??),

Spuren von *p*-Xylohydrochinon,

Harz (0.9 g).

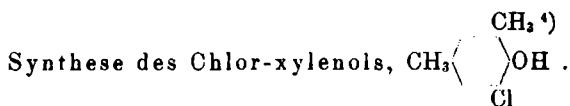
Bei einem zweiten, nur flüchtig durchgearbeiteten Versuch<sup>1)</sup> gelang es, außer *p*-Xylohydrochinon und *p*-Xylochinon<sup>2)</sup> auch Dixylenol in reinem Zustand abzuscheiden:

10 g 2.4-Dimethyl-chinol-hydrat wurden mit 100 ccm doppeltnormaler Salzsäure im Kohlendioxyd-Strom eine halbe Stunde unter Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt; die Reaktion vollzieht sich auch bei Zimmertemperatur, aber erheblich langsamer. Das Ätherextrakt enthält 10.7 g eines größtenteils aus Chlor-xylenolen bestehenden Öles, das wiederholter fraktionierter Dampfdestillation unter Zusatz von schwefliger Säure unterworfen wird. Nach dem Öl gehen chlorfreie, schwer flüchtige, weiße Flocken über (0.1 g vom Schmp. 110—120°).

Zur Entfernung von etwas *p*-Xylohydrochinon mit Wasser ausgekocht, lassen sie sich durch Krystallisation aus siedendem Gasolin unschwer reinigen. Sie wurden an der Hand eines Vergleichspräparats als *Dixylenol*,  $C_6H_2(CH_3)_2.OH-C_6H_2(CH_3)_2.OH$ , vom Schmp. 137.5° identifiziert<sup>3)</sup>. Aus dem Filtrat der Flocken (etwa 4 l) lassen sich annähernd 0.5 g reines *p*-Xylohydrochinon isolieren.

Der von einem dunklen, alkalilöslichen Harz in der Hitze filtrierte Rückstand der Dampfdestillation (D) ergibt bei der Aufarbeitung winzige Mengen feiner, weißer, anscheinend konstant bei 159.5—160° schmelzender, bei rascher Abkühlung der benzolischen oder wäßrigen Lösung amorph ausfallender Kryställchen, die sich in Natronlauge (bei Luftzutritt unter Bräunung) auflösen, chlorfrei sind und mit Eisenchlorid — im Gegensatz zur wäßrigen Lösung D — keinen Chinongeruch entwickeln.

Bei der Vakuumdestillation der Chlor-xylenole hinterbleibt ein teilweise krystallinisch erstarrender Rückstand, aus dem ca. 0.05 g reines *p*-Xylochinon isoliert werden können.



Man kühlt die Lösung von 15 g Amino-xylenol-chlorhydrat,  $C_6H_2(CH_3)_2(OH)(NH_2)(HCl^5)$ , in 150 ccm Wasser und 80 ccm

<sup>1)</sup> von E. Bamberger und Johannes Frei [1901].

<sup>2)</sup> Auch bei der Umlagerung von 2.4-Dimethylchinol durch Schwefelsäure entsteht neben *p*-Xylohydrochinon trotz Luftausschlusses etwas *p*-Xylochinon. Bamberger und Brady, B. 33, 3653 [1900]. Dort auch Erklärungsversuch.

<sup>3)</sup> Bamberger, B. 40, 1920, 1927 [1907]; Bamberger und Brun, loc. cit. S. 1950. Siehe auch S. 789 des allgemeinen Teils.

<sup>4)</sup> Siehe S. 794. Ausgeführt von Bamberger und Cadgène, s. Diss. des letzteren (Zürich 1903) S. 41.

<sup>5)</sup> Vergl. Francke, A. 296, 200 und Diss. von Cadgène, Zürich 1903, S. 41, 42. Siehe auch diese Mitteilung S. 807.

2-n. Salzsäure auf etwa  $-3^{\circ}$  ab, diazotiert ohne Rücksicht auf die ausfallenden Blättchen des Chlorhydrats mit 6.1 g Natriumnitrit (in 40 g Wasser) und läßt in eine siedende Kupferchlorürlösung eintropfen<sup>1)</sup>. Das Chlor-xylenol wird der Lösung durch Dampf entzogen (10.3 g) und durch Fraktionieren gereinigt. Unter einem Druck von 17 mm geht es bei  $100-101^{\circ}$  über.

0.1394 g Subst.: 0.1255 g AgCl.

$C_8H_9OCl$ . Ber. Cl 22.68. Gef. Cl 22.29.

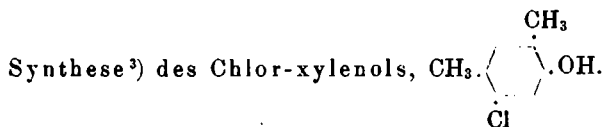
Phenylurethan des synthetischen Chlor-xylenols. Weiße, seidenglanzende Nadeln vom Schmp.  $129-130^{\circ}$ .

0.1201 g Subst.: 0.0628 g AgCl.

$C_{15}H_{14}NO_2Cl$ . Ber. Cl 12.94. Gef. Cl 12.89.

Zur Analyse wurde das aus Xylochinol dargestellte Präparat verwendet. *p*-Nitro-benzoat des synthetischen Chlor-xylenols<sup>2)</sup>. Farblose, verfilzte, seidenglanzende Nadelchen vom Schmp.  $94-94.5^{\circ}$ .

Sowohl das Phenylurethan wie das *p*-Nitrobenzoat wurden mit den entsprechenden, aus 2.4-Dimethyl-chinol und Salzsäure (S. 794) dargestellten Präparaten direkt verglichen und identisch befunden.



Das bei  $123^{\circ}$  schmelzende, nach Noelting und Collin<sup>4)</sup> bereitete Nitro-xylydin,  $C_6H_2(\overset{1}{CH_3})(\overset{3}{CH_3})(\overset{4}{NH_2})(\overset{6}{NO_2})$ , ist bereits von Ahrens<sup>5)</sup> durch Erhitzen des entsprechenden Nitro-xylyl-azo-piperidids,  $C_6H_2(\overset{1}{CH_3})(\overset{3}{CH_3})(\overset{6}{NO_2})(\overset{4}{N:N.NH.C_5H_{10}})$ , mit konzentrierter Salzsäure in das Nitro-chlor-xylyl,  $C_6H_2(\overset{1}{CH_3})(\overset{3}{CH_3})(\overset{4}{Cl})(\overset{6}{NO_2})$ , übergeführt worden. Bamberger und Cadgène<sup>6)</sup> stellten es aus dem Diazoniumsalz obigen Nitro-xylydins direkt mit Kupferchlorür dar. Es war nach der Dampfdestillation ohne weiteres rein. Schmp.  $42^{\circ}$  (23.9 g aus 25 g Nitroxylydin). Reduktionsmittel verwandeln es nach Bamberger und Cadgène<sup>7)</sup> in

<sup>1)</sup> Näheres in der Dissertation von E. Reber.

<sup>2)</sup> Das Benzoat wurde nur als Öl erhalten.

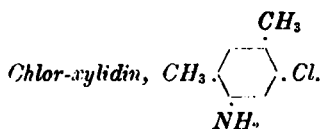
<sup>3)</sup> Vergl. S. 795.

<sup>4)</sup> B. 17, 265 [1884]; 35, 3759 [1902]. Siehe auch Cadgène, Dissert. Zürich 1903, S. 58—59.

<sup>5)</sup> A. 271, 17.

<sup>6)</sup> Cadgène, Dissertation S. 59.

<sup>7)</sup> loc. cit. S. 36—40 und S. 60, 61.



24 g Nitro-chlor-xylole werden portionsweis unter Rückflußkühlung zu der auf kochendem Wasserbad befindlichen Mischung von 50 g Zinngranalien und 200 ccm konzentrierter Salzsäure, sobald die Wasserstoffentwicklung begonnen hat, hinzugegeben. Nach beendeter Reaktion geht das Chlor-xyloidin aus der zuvor alkalisierten Lösung mit strömendem Dampf, dem es einen etwas süßlichen, an  $\alpha$ -Naphthylamin erinnernden Geruch verleiht, in fast reinem Zustand über (14 g, Schmp. 95—96°). Aus kochendem Ligroin krystallisiert, schmilzt es konstant bei 98.5—99°. Farblose, naphthalinähnliche, perlmutterglänzende Blättchen, in Äther, Chloroform, Alkohol, Aceton, Benzol schon in der Kälte leicht, ziemlich schwer in kaltem, sehr leicht in siedendem Ligroin, schwer in Gasolin löslich. Wasser löst kalt wenig, kochend erheblich mehr. Leicht mit Dampf flüchtig. Die nämliche Base entsteht nach Bamberger und Cadgène auch aus *as-m-*

$$\text{CH}_3$$
Xylylhydroxylamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}(\text{OH}))$  und konzentrierter Salzsäure<sup>1)</sup>. Das Analysenpräparat ist von Bamberger und Cadgène nach letzterer Methode dargestellt worden.

0.1489 g Sbst.: 0.3377 g CO<sub>2</sub>, 0.0884 g H<sub>2</sub>O. — 0.2215 g Sbst.: 0.2035 g AgCl.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>NCl. Ber. C 61.93, H 6.45, Cl 22.80.

Gef. » 61.80, » 6.58, » 22.71.

Das Chlor-xyloidin, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)(Cl), löst sich in *äußerst verdünnter* Salzsäure sofort und reichlich auf; Zusatz von 2-n. Salzsäure hat die Abscheidung des krystallisierten Chlorhydrats zur Folge. Fügt man zur Lösung der Base in salzsäurehaltigem Wasser etwas zweifach-normale Schwefelsäure, so krystallisiert das noch schwerer lösliche Sulfat in atlasglänzenden, farblosen Flittern. Ammoniumoxalat fällt aus der Lösung des Chlor-xyloids in mit Salzsäure angesäuertem Wasser das Oxalat als reichlichen, glän-

<sup>1)</sup> Diss. von Cadgène, Zürich 1903, S. 36 u. 61. Zugleich bildet sich das ebenfalls unbekannte isomere Chlorxyloidin, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Cl)(NH<sub>2</sub>), vom Schmp. 40—41°. Beide Chlorxyloidine sind von Bamberger und Cadgène auch

$$\text{CH}_3$$
aus *as-m*-Azidoxylol, CH<sub>3</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(N<sub>3</sub>) · Cl, erhalten worden. (Unveröffentlichte Versuche aus Cadgènes Diss. S. 72.)

zend krystallinischen Niederschlag, der leicht von verdünnter Salzsäure und auch von viel kochendem Wasser aufgenommen wird. In der wäßrigen Lösung<sup>1)</sup> des Diazoniumsalzes erzeugt  $\alpha$ -Naphthol eine tief bordeauxrote Farbe und Flocken.

Acetyl-chlor-xylylidin<sup>2)</sup>,  $C_6H_2(CH_3)_2(Cl)(NH.CO.CH_3)$ . Aus 0.5 g Chlor-xylylidin und 0.65 g Essigsäureanhydrid durch viertelstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad bereitet. Verfilzte, seideglänzende Nadelchen aus erkaltendem Ligroin. Schmp. 158.5°; vorher Erweichen (Vorb. 110°). Alkohol löst schon kalt ziemlich leicht, Ligroin kalt sehr schwer, kochend leichter.

0.1604 g Sbst.: 0.1177 g AgCl.

$C_{10}H_{11}NOCl$ . Ber. Cl 17.97. Gef. Cl 18.14.

Phenyl-chlorxylyl-harnstoff<sup>3)</sup>,  $C_6H_2(CH_3)_2(Cl).NH.(CO.NHC_6H_5)$ . Aus 0.4 g Chlorxylylidin in 2 ccm absolutem Äther und 0.3 g Phenylcyanat. Der Harnstoff fällt sofort aus und wird nach 20-stündigem Stehen (unter Feuchtigkeitsabschluß) abgesaugt. Weiße, seideglänzende, zu Büscheln angeordnete Nadelchen, die bei 217—218° (etwa 1° vorher Sintern; Vorb. 200°) schmelzen, unmittelbar darauf wieder erstarren<sup>3)</sup> und sich bei etwa 255° nochmals — jetzt unter Gasentwicklung — verflüssigen; das Wiedererstarren erfolgt häufig so rasch, daß man keine ganz klare Schmelze erhält. Alkohol und Aceton (letzteres anscheinend reichlicher) lösen kalt sehr schwer, kochend ziemlich leicht, Ligroin auch siedend wenig, Toluol selbst beim Kochen ziemlich schwer, Äther kalt schwer, heiß ein wenig mehr.

0.1702 g Sbst.: 0.0879 g AgCl.

$C_{15}H_{17}N_2OCl$ . Ber. Cl 12.93. Gef. Cl 12.73.

Phenyl-chlorxylyl-thioharnstoff<sup>3)</sup>,  $C_6H_2(CH_3)_2(Cl).NH.(CS.NHC_6H_5)$ . Nach Art des vorigen aus Chlorxylylidin (0.6 g) und Phenylsenföhl (0.57 g) dargestellt. Man saugt nach 24—48-stündigem Stehen ab und fällt den in der ätherischen Lösung bleibenden Rest mit Gasolin.

Weiße, seideglänzende, verfilzte, zu Kugeln gruppierte Nadelchen vom Schmp. 140—140.5° (Vorb. 135°). Bei langsamem Anheizen schmilzt es

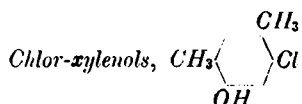
<sup>1)</sup> die farblos und nicht, wie Cadgène angibt, schwach gelblich ist.

<sup>2)</sup> Alle diese Derivate des Chlorxylylidins wurden dargestellt, um die Verschiedenheit von demjenigen von Jannasch (A. 176, 55)  $C_6H_2(CH_3)_2(NH_2)(Cl)$  (Schmp. 92—93°) sicher zu erweisen. Vergl. die Dissertation von Marie Baum, Zürich 1899 (die letzteres aus  $CH_3 \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \end{array} CH_2$  darstellte) und die Dissertation von Cadgène; Zürich 1903.

<sup>3)</sup> Vielleicht Umwandlung in  $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ NH \\ | \\ CO \\ | \\ N(C_6H_5) \end{array} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \end{array} \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array} + HCl (?)$ .

niederer, z. B. bei 137°. In kaltem Ligroin sehr schwer, in kochendem schwer, in kaltem Benzol ziemlich leicht, in siedendem sehr leicht, nicht leicht in Äther, sehr leicht in kochendem und ziemlich leicht in kaltem Alkohol löslich.

Zur Darstellung des



löst man 1 g des Chlorxylidins (Schmp. 98.5—99°) in der heißen Mischung von 2 g konzentrierter Schwefelsäure und 80 g Wasser und diazotiert nach dem Abkühlen auf etwa — 3°, unbekümmert um das auskristallisierte Sulfat, tropfenweise mit 0.5 g Natriumnitrit (in 30 g Wasser). Die auf 250 ccm verdünnte Lösung wird langsam am Rückfluß auf dem Wasserbad erwärmt und nach beendeter Stickstoffentwicklung mit Dampf destilliert. Im Kondensat sind 0.75 g Chlor-xylenol teils suspendiert (Schmp. 87—88.5°), teils gelöst (0.2 g, Schmp. 78—84°). Durch Krystallisation aus heißem Ligroin erhält man 7 g des reinen, bei 90—91° schmelzenden Präparats.

0.2374 g Sbst.: 0.2189 g AgCl (Cadgène).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>OCl. Ber. Cl 22.68. Gef. Cl 22.8.

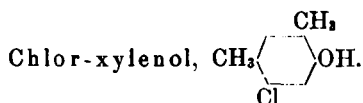
Identisch mit dem aus 2.4-Dimethyl-chinol erhaltenen Chlorxylenol (s. S. 795). Auch die entsprechenden Benzoate zeigten — einzeln und gemischt — den gleichen Schmelzpunkt von 84.5—85.5°.

## Versuch II.

### 2.4-Dimethyl-chinol und Eisessig-Chlorwasserstoff.

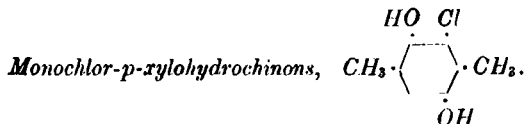
Man leitet in die Lösung von 2.5 g Dimethyl-chinol in 8 ccm trockenem, durch wiederholtes Ausfrieren der Handelsware gereinigtem Eisessig unter Eiskühlung Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung. Die anfangs gelbliche, nach 14-tägigem Stehen bei 0° goldgelbe, dickflüssige Lösung wird nach dieser Zeit noch 2 Stdn. (unter Chlorcalciumverschluß) auf dem Wasserbad erhitzt (dunkelbraune Färbung), nach dem Erkalten mit 30 ccm Wasser versetzt und das rotbraune, schwere Öl, nachdem es im Verlauf etwa einer halben Stunde größtenteils zu schmutzig gelbbraunen Nadeln erstarrt ist, nach kurzem Stehen in der Kälte abgesaugt (Filtrat = F). Die Nadeln N geben an porösen Ton 0.6 g Öl (L) ab; dies wird in verdünnter Ätzlauge aufgenommen (Farbreaktion bei Luftgegenwart: grün → gelb → braun → braunrot) und nach dem Ansäuern mit Dampf behandelt. So erhält man aus L etwa 0.5 g rohes, bei 85—86° schmelzendes und aus diesem 0.4 g reines





Es wurde durch den Schmelzpunkt von 90—91° und sonstige Eigenschaften mit dem des vorigen Versuchs (S. 795) identifiziert.

Die fast farblosen Nadeln N (1.4 g, Schmp. 70—72°) lösen sich beim Verreiben mit 20 ccm normaler Natronlauge fast völlig mit schmutzig braungrüner, bald durch den Luftsauerstoff in Braun und dann Braunrot umschlagender (durch *p*-Xylohydrochinon (?) bedingter) Farbe. Die alkalische Lösung wird mit Kohlensäure gesättigt, die ausfallenden Krystallflocken abgesaugt (1.25 g, Schmp. 82—84°) und der fraktionierten Dampfdestillation unterworfen, wobei wenig Harz hinterbleibt. Das erste Kondensat enthält 0.8 g des bereits aus L (s. S. 802) isolierten Chlor-xylenols in fast reinem Zustand (Schmp. 89°), später geht eine milchige Flüssigkeit (1½ l) über, die an Äther 0.2 g im luftverdünnten Raum teilweise krystallinisch erstarrendes Öl abgibt. Man streicht auf Ton und löst den Rückstand (0.1 g) in kochendem, etwas schweflige Säure enthaltendem Wasser, wobei nur ganz wenig, leicht filtrierbares Öl zurückbleibt. Beim Erkalten krystallisieren feine, fast weiße, seidglänzende Nadeln mit allen charakteristischen Reaktionen des



Auch in Bezug auf den bei 147.5—148.5° liegenden Schmelzpunkt, der wegen Substanzmangel nicht zur Konstanz gebracht werden konnte, besteht fast genaue Übereinstimmung. Zur Analyse reichte die verfügbare Menge nicht aus. Vergleichshalber aus *p*-Xylochinon und konzentrierter Salzsäure dargestelltes Monochlor-*p*-xylohydrochinon zeigte — aus (schweflige Säure haltigem) Wasser und dann aus Ligroin, Sprit oder Benzol umkrystallisiert — den konstanten Schmelzpunkt von 148—149° (vorher Bräunung und bei etwa 143° beginnendes Sintern) und gegen Natronlauge und Luft sowie gegen Eisenchlorid dasselbe Verhalten wie das aus Xylochinol stammende Präparat. Die Identität ist fast unzweifelhaft<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Nach v. Rad (A. 151, 166) vereinigt sich *p*-Xylochinon mit konzentrierter Salzsäure zu Monochlor-xylohydrochinon, von dem zwar kein Schmelzpunkt, aber eine vollständige, zur Formel C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl stimmende Analyse angeführt wird.

Carstanjen (J. pr. [2] 23, 430) erhielt unter gleichen Bedingungen ein Gemisch von Mono- und Dichlor-xylohydrochinon, welches den »ziemlich kon-

Filtrat F (S. 802) ergibt noch 0.2 g reines Chlorxylenol (Schmp. 90—91°), anscheinend von *p*-Xylohydrochinon, bzw. dessen *Chlorderivat* begleitet.

Das flüssige Chlorxylenol,  $C_6H_2(CH_3)_2(OH)(Cl)$ , wurde in diesem Versuch nicht aufgefunden.

Resultat. Aus 2.5 g 2.4-Dimethylchinol und einer Lösung von Chlorwasserstoffgas in Eisessig wurden erhalten:

Chlorxylenol,  $C_6H_2(CH_3)_2(OH)Cl$  (roh 2.4 g; rein 1.3 g),

Chlor-*p*-Xylohydrochinon,  $C_6H(OH)_2(CH_3)_2Cl$  (sehr wenig),  
*p*-Xylohydrochinon (?),

Spuren des öligen Chlorxylenols,  $C_6H_2(CH_3)_2(OH)Cl$  (?),  
Etwas Harz.

### Versuch III.

#### 2.4-Dimethyl-chinol und wäßrige Bromwasserstoffsäure.

10 g Dimethyl-chinol werden unter Wasserkühlung mit 20 ccm frisch destillierter Bromwasserstoffsäure vom Sdp. 122—123° in einer Kohlendioxydatmosphäre übergossen. Die goldgelbe, zunächst klare Lösung trübt sich beim Erwärmen auf dem Wasserbad (Rückflußkühlung) schon nach wenigen Minuten unter Abscheidung eines schweren, dunkelbraunen Öles. Nach etwa viertelstündigem Erhitzen ist kein Chinol mehr nachweisbar<sup>1)</sup>. Der erkaltete Kolbeninhalt wird

stanten Schmelzpunkt von 148—150° zeigt. Bei Wiederholung des Versuchs erhielten wir — wie v. Rad — das im Text erwähnte Monochlor-xylohydrochinon vom konstanten Schmp. 148—149°. Näheres in der Dissertation von E. Reber, S. 78.

Analysen von Dr. Salzberg: 1. 0.2040 g Sbst.: 0.1670 g AgCl. — 2. 0.2388 g Sbst.: 0.1943 g AgCl.

$C_6H_2O_2Cl$ . Ber. Cl 20.57. Gef. Cl 20.44, 20.40.

Die feste (ungelöste) Substanz gibt mit Natronlauge zunächst am oberen Flüssigkeitsrand eine intensive, dunkelgrüne Lösung, die durch Luftoxydation von oben herab sehr bald gelb, braun, braunrot und rot wird; die Nuance der auf das Grün folgenden Farben hängt etwas von äußeren Umständen (Menge der zutretenden Luft) ab. Dabei tritt (ohne Erwärmen) Chinongeruch auf. In Leuchtgas bleiben die Erscheinungen aus.

Es soll übrigens nicht unerwähnt bleiben, daß unser Rohprodukt etwa 2° zu niedrig schmolz, also möglicherweise etwas Dichlor-hydroxylochinon enthielt, wofür auch sein Gewicht spricht (1.3 g aus 1 g *p*-Xylochinon; berechnet für Addition von 1 Mol. HCl 0.268 g).

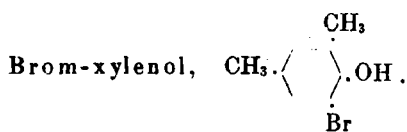
<sup>1)</sup> Siehe B. 33, 3651 [1900].

nach weiteren 10 Minuten erschöpfend ausgeäthert. Der Rückstand des getrockneten Extrakts — ein stark nach Phenol riechendes, rotbraunes Öl (13.8 g) — wird behufs Reduktion etwa beigemengten *p*-Xylochinons kurze Zeit unter Rückfluß mit schwefliger Säure erwärmt und der abgestuften Dampfdestillation unterworfen. Im Kolben bleiben geringe Mengen einer harzigen, rotbraunen Säure (0.3 g), die sich beim Ansäuern ihrer Lösung in Alkalien in harzigen, braunen Flocken abscheidet.

Der Dampf führt zunächst ein sehr leichtflüchtiges, rotbraunes Öl (A), dann langsam übergehende, weiße, papierartig verfilzte Nadeln (B) mit sich. Alles Öl befindet sich im ersten halben Liter des Kondensats. Es wird mit Äther gesammelt (13.1 g), zur Zerstörung von Beimengungen eine halbe Stunde mit 30–40 ccm zweifach normaler Natronlauge erhitzt, die schmutzig-braunviolette Lösung mit Kohlensäure gesättigt und wieder mit strömendem Dampf behandelt. Das nun fast farblos übergehende, abermals mit Äther aufgenommene Öl (11.35 g) wird unter einem Druck von 14 mm fraktioniert:

	Schmp.	Gewicht	Bad.-Temp.		Schmp.	Gewicht	Bad.-Temp.
I.	102–103°	0.3 g	126°	IV.	104–105°	3.75 g	127°
II.	103–104°	1.15 »	127°	V.	105–106°	3.7 »	»
III.	104°	1.7 »	»	Rückstand		0.7 »	»

Orientierende Analysen von III, IV, V ergeben einen Bromgehalt von 37.54, bzw. 39.01, bzw. 39.71 %, während sich für Monobromxylenol 39.77 % berechnen. Der braune Rückstand scheint im wesentlichen ebenfalls aus letzterem zu bestehen.



Die vollständige Analyse von Fraktion V zeigt, daß reines Monobromxylenol vorliegt:

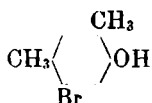
0.2552 g Sbst.: 0.4473 g CO<sub>2</sub>, 0.1072 g H<sub>2</sub>O. — 0.2120 g Sbst.: 0.1978 g AgBr.

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>OBr. Ber. C 47.8, H 4.50, Br 39.77.  
Gef. » 47.75, » 4.71, » 39.71.

Da die Fraktionen I–IV möglicherweise ein wenig Xylenol enthalten, wurden sie mit 19.1 g eines, bei einem früheren Versuch auf analoge Weise dargestellten Öles vereinigt und unter Anwendung eines Kolonnenaufsatzes abermals im Vakuum (bei 13 mm) destilliert:

Sdp.	Gewicht	Bad.-Temp.	Alle Fraktionen waren bromhaltig. Die Abtren- nung des Xylenols auf diesem Weg scheint kaum möglich.
I. 97—99°	0.6 g	129—130°	
II. 99—101°	2.4 »	137°	
III. 101—103°	3 »	»	
IV. 103—104° <sup>1)</sup>	19.1 »	»	
Rückstand	0.09 »	»	
	26 g		

Unser Brom-xylenol ist ein stark lichtbrechendes, schweres, farbloses Öl von penetrantem Phenolgeruch, siedet unter einem Druck von 13 mm bei 101—102° und ist in organischen Mitteln leicht, auch in kaltem Wasser etwas löslich. Es besteht ganz überwiegend aus 1.3-Dimethyl-4-hydroxy-5-brom-benzol. Wohl möglich, daß ihm etwas von dem unten zu beschreibenden Isomeren



(Schmp. 76—76.5°) beigemengt ist; die Isolierung des letzteren gelang nicht.

#### Konstitution des flüssigen Brom-xylenols aus 2.4-Dimethyl-chinol.

Um festzustellen, ob sich das aus Bromwasserstoff und Xylochinol erhaltene, flüssige Brom-xylenol vom *m*-Xylenol ableitet, bei seiner Entstehung also keine Wanderung von Methylgruppen stattfindet, bromierten wir es in eisessigsaurer Lösung und fanden, daß das so dargestellte Tribrom-xylenol — lange, weiße Nadeln — ähnliche Löslichkeitsverhältnisse und denselben Schmp. von 179.5—180° (Vorbad 170°) aufweist wie das durch Bromieren von *p*-Xylenol erhaltene Tribrom-



*p*-xylenol (I) und wie das Bromierungsprodukt des *m*-Xylenols (II). Wir verglichen die Schmelzpunkte der drei Einzelpreparate und sämtlicher Mischungen, ohne einen wesentlichen Unterschied zu finden. Zu sicherem Entscheid führte die Untersuchung der drei Benzoyl-tribrom-xylenole.

1. Benzoyl-tribrom-*m*-xylenol,  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_2(\text{Br})_3(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$ . Aus 0.5 g Tribrom-*m*-xylenol, Benzoylchlorid und etwas überschüssiger, ver-

<sup>1)</sup> Kor. 101—102°.

dünnter Natronlauge erhält man 0.3 g reines, aus Ligroin und Eisessig bis zur Konstanz des Schmelzpunkts umkrystallisiertes Benzoat. Derbe Säulchen oder Platten. In Alkohol, Ligroin, Eisessig kalt schwer, heiß ziemlich leicht löslich. Schmp. 151—152° (Vorbild 140°).

2. Benzoyl-tribrom-*p*-xylénol,  $C_6(CH_3)_2.Br_3.O.(CO.C_6H_5)$ . Dargestellt aus Tribrom-*p*-xylénol nach Art des vorigen, dem es auch in Bezug auf Krystallhabitus und Löslichkeit ähnlich ist. Schmp. 128—129° (Vorbild 110°).

3. Benzoyl-tribrom-xylénol. Produkt der Benzoylierung des aus 2.4-Dimethyl-chinol und Bromwasserstoff erhaltenen und dann bromierten Bromxylénols (s. S. 805). Schmp. 151—152°. Ebenso schmilzt 1 und die Mischung beider. Somit besitzt das aus 2.4-Xylochinol und Bromwasserstoff erhaltene Bromxylénol (S. 805) höchst wahrscheinlich die Strukturformel  $C_6H_2.CH_3^1.CH_3^3.OH^4.Br^5$ .

Zu seiner Charakteristik wurden in später<sup>1)</sup> angegebener Weise das Benzoylderivat und das Bromdimethylphenyl-phenylurethan,  $C_6H_2.CH_3^1.CH_3^3.Br^5.O^4.(CO.NH.C_6H_5)$  dargestellt und analysiert:

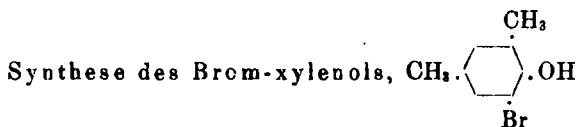
Benzoyl-brom-xylénol,  $C_6H_2(CH_3^1)(CH_3^3)(Br^5)(O^4.CO.C_6H_5)$ . 0.2087 g Sbst.: 0.1298 g AgBr.

$C_{15}H_{13}O_2Br$ . Ber. Br 26.21. Gef. Br 26.46.

Phenylurethan,  $C_6H_2(CH_3^1)(CH_3^3)(Br^5)(O^4.CO.NH.C_6H_5)$ . 0.0982 g Sbst.: 0.0615 g AgBr.

$C_{15}H_{14}O_2NBr$ . Ber. Br 26.1. Gef. Br 26.6.

Die



lieferte den strengen Beweis für seine Konstitution.

Bei 72° schmelzendes, nach der empfehlenswerten Vorschrift von

Francke<sup>2)</sup> leicht erhaltliches Nitro-xylénol,  $CH_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(NO_2)(OH) \cdot \text{CH}_3$

den Angaben dieses Autors zum entsprechenden Amino-xylénol reduziert. Die Base fällt aus der Lösung des Chlorhydrats auf Zusatz konzentrierter Kaliumacetatlösung in weißen, perlmutterglänzenden

<sup>1)</sup> S. 808; dort auch Näheres über die Eigenschaften.

<sup>2)</sup> A. 296, 200; s. a. diese Mitteilung S. 798.

Blättchen aus und schmilzt bei 134—135° (Francke 133—134°). Ihre alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid tief braunrot und scheidet nach wenigen Augenblicken ein Oxydationsprodukt in dicken braunen Flocken ab.

Behufs Umwandlung in Brom-xylenol diazotiert man die Lösung von 6 g der Base in 50 ccm Bromwasserstoffsäure ( $D = 1.26$ ) und 50 ccm Wasser im Eis-Kochsalz-Gemisch mit 3.1 g Natriumnitrit und läßt die braunrote Diazoniumlösung zu 80 ccm einer auf dem Dampfbad befindlichen Kupferbromürlösung hinzutropfen, die unmittelbar zuvor aus 20 g Kupfervitriol, 47 g Bromkalium, einigen Streifen Kupferblech und 120 g Wasser hergestellt ist. Das Brom-xylenol fällt als dunkelbraunes Öl aus und geht bei nachfolgender Dampfdestillation in fast farblosen Tröpfchen über. Durch Sammeln mit Äther erhält man 4.5 g. Es gleicht dem aus 2.4-Dimethyl-chinol erhaltenen vollkommen in Bezug auf Geruch, Lichtbrechungsvermögen und Dampflichkeit. Der größte Teil siedet bei 121.5—122.5° (Druck 37 mm). Da es einen zu geringen Bromgehalt zeigt (35.5 statt 39.7%), wurde es zum Zweck schärferer Identifizierung in das Benzoat und das Phenylurethan übergeführt.

Synthetisches Benzoyl-brom-xylenol,  $C_6H_2(CH_3)_2(Br)(O.CO.C_6H_5)$ .<sup>13 5 4</sup> Mit Benzoylchlorid und Natronlauge als zähes, nach einiger Zeit im Vakuum über Schwefelsäure zu Krystallen erstarrendes Öl erhalten. Durch vorsichtiges Anspritzen der alkoholischen Lösung mit Wasser leicht zu reinigen. Schmp. 49—50.5°. Unschwer in den gebräuchlichen organischen Mitteln einschließlich Petroläther löslich. Fällt aus konzentrierter Lösung als erst allmählich erstarrendes Öl aus.

Synthetisches Phenyl-urethan,  $C_6H_2(CH_3)_2(Br)(O.CO.NH.C_6H_5)$ .<sup>13 5 4</sup> Durch einstündiges Erhitzen von 0.8 g Brom-xylenol mit 0.47 g Phenylecyanat auf 150—200°<sup>1)</sup> dargestellt. Das durch Pressen auf Ton von wenig Öl befreite Rohprodukt schmilzt, einmal aus heißem Ligroin unter Zusatz von wenig Tierkohle umkrystallisiert oder aus der Benzollösung mit Gasolin abgeschieden, konstant bei 136.5—137°. Etwa 1° vorher Sintern und Erweichen; Vorbad 125°. Weiße, seideglänzende, wawellitartig gruppierte Nadelchen aus langsam erkaltendem Ligroin; schon in der Kälte leicht löslich in den üblichen organischen Mitteln (außer Ligroin und Gasolin).

Sowohl das Benzoat als das Phenylurethan stellten wir auch aus dem Produkt der Einwirkung von Bromwasserstoff auf 2.4-Dimethylchinol dar und zwar aus Fraktion IV der zweiten Destillation (korr. Sdp. 101—102°; 13 mm Druck; vergl. S. 806). Der direkte Vergleich der Präparate verschiedenen Ursprungs ergab vollständige Identität.

<sup>1)</sup> Niedere Temperatur hätte vermutlich genügt.

Damit ist die Konstitution des aus 2.4-Dimethyl-chinol und Bromwasserstoff erhaltenen, flüssigen Brom-xyenols festgestellt.

Mehrere Jahre nach Abschluß unserer Versuche und nach dem Erscheinen der Dissertation des einen von uns (E. Reber) erfuhren wir zufällig von einer Mitteilung von Stoermer und Göhl, in der (beiläufig, in einer Fußnote) auch das in Rede stehende Brom-xyenol erwähnt wird<sup>1)</sup>. Sie stellten es auf anderm Wege dar, nämlich durch Ersatz der Amino- durch die Hydroxyl-

gruppe in dem bekannten Brom-xylidin<sup>2)</sup>,  $\text{CH}_3\text{-}\langle\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Br} \end{array}\rangle\text{-NH}_2$ . Der Siedepunkt

liegt nach Stoermer und Göhl unter gewöhnlichem Druck bei 228–230°, der Schmelzpunkt bei 4–5°. Den Schmelzpunkt des entsprechenden Phenylurethans — ein anderes Derivat ist nicht erwähnt — finden sie einige Grade höher<sup>3)</sup>.

Noch später ist das nämliche Brom-xyenol auch von Orton und Coates<sup>4)</sup> erwähnt. Sie geben den Siedepunkt zu 112° bei 20 mm Druck an.

Wir überzeugten uns, daß dasselbe Phenol auch bei der Einwirkung von Brom auf *m*-Xylenol,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_1(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ , entsteht, was unabhängig von uns auch von Stoermer und Göhl sowie von Orton und Coates festgestellt ist<sup>5)</sup>.

Die langsam mit Dampf flüchtigen, in etwa 3 l Wasser suspendierten Nadeln B (0.1 g; s. S. 805) wurden als das schon in Versuch I (S. 798) aus Xylochinol und verdünnter Salzsäure erhaltene *Dirylenol* [ $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ ], erkannt. Sie sind nach einmaliger Krystallisation aus heißem Gasolin rein (Schmelzpunkt konstant 137.5°).

<sup>1)</sup> B. 36, 2875 [1906]. Die Dissertation von E. Reber erschien 1903.

<sup>2)</sup> Vaubel, J. pr. [2] 53, 552; E. Fischer und Windaus, B. 33, 1971 [1900]; Nölting, Braun und Thesmar, B. 34, 2256 [1901]; Fries, A. 346, 171; s. a. Cadgène, Diss., Zürich 1903, S. 63, 64.

<sup>3)</sup> Nämlich bei 138–139° oder (wie uns Hr. Stoermer kürzlich mitteilte) sogar bei 139.5–140.5°, wir bei 136.5–137°. Diese Differenz ist nur scheinbar und durch die Unrichtigkeit des Stoermerschen Thermometers bedingt, obwohl es — wie das unserige — von der physikalischen Reichsanstalt kontrolliert war. Das von Hrn. Stoermer gütigst übersandte Phenylurethan schmolz am hiesigen Instrument (im gleichen Bad) genau wie das unserige bei 136.5–137°; eine Probe von reinem Phenacetin, übereinstimmend mit der Literaturangabe, bei 134°.

<sup>4)</sup> C. 1907 I, 1031.

<sup>5)</sup> S. Diss. von E. Reber (1903), S. 73. Die Struktur des zuerst von E. Jacobsen (B. 11, 25 [1878]) auf gleiche Weise dargestellten Brom-xyenols ist von diesem nicht bestimmt worden.

Dem Filtrat von B lassen sich durch Äther winzige Mengen eines in verdünnter Natronlauge mit braunroter Farbe löslichen und beim Ansäuern als Harz ausfallenden Öles entziehen. Bei einem anderen Versuch wurden bei gleichartiger Aufarbeitung Nadelchen in äußerst geringer Menge gefunden, die ihren Reaktionen nach wohl *p*-Xylochinon sein konnten.

Resultat. Aus 10 g 2,4-Dimethylchinol und wäßriger Bromwasserstoffsäure (Sdp. 122—123°) wurden erhalten:

Bromxylenol,  $C_6H_2(CH_3)_2(OH)Br$  (11.3 g roh, möglicherweise etwas des Isomeren  $C_6H_2(CH_3)_2(OH)Br$ , *as.-m*-Xylenol und *p*-Xylochinon enthaltend).  
 Dixylenol (roh 0.1 g; rein 0.05 g).  
*p*-Xylohydrochinon (bezw. *p*-Xylochinon)? (nur an Reaktionen erkannt).  
 Amorphe Säure (0.3 g).

#### Versuch IV. 2,4-Dimethylchinol und Eisessig-Bromwasserstoff.

Die Lösung von 3 g Chinol in 11 g absolutem Eisessig wird bei 0° mit trockenem Bromwasserstoffgas gesättigt (Abscheidung weniger, weißer Nadelchen) und nach 24-tägigem Stehen auf dem Dampfbad unter Feuchtigkeitsabschluß und Rückflußkühlung erhitzt. Der größte Teil des Bromwasserstoffs entweicht; fügt man 40 ccm Wasser hinzu, so fällt ein dunkelrotbraunes, auch in der Kälte nicht erstarrendes Öl aus. Es wird mit Äther ausgeschüttelt, getrocknet und bis zur völligen Entfernung des Eisessigs im Vakuumexsiccator über Ätzkali belassen. Der fast schwarze Rückstand (4.1 g) erstarrt bei Winterkälte teilweise zu grau-bräunlichen Krystallkörnern; nach dem Waschen mit wenig Gasolin wiegen sie 0.5 g; Schmp. 71—72.5° (A). Das Filtrat wird gemeinsam mit dem Verdunstungsrückstand des Gasolins zur Reduktion etwa vorhandenen *p*-Xylochinons auf dem Wasserbad unter Rückfluß mit schwelliger Säure erwärmt und durch strömenden Dampf in 4 Fraktionen zerlegt; das Unflüchtige besteht aus wenig rotbraunem Harz.

Fraktion I. Schwach gelbliches Öl von phenolartigem Geruch (in etwa 20 ccm Wasser suspendiert).

Fraktion II. Rötlich-gelbes, zum Teil später erstarrendes Öl (in 15 ccm Kondenswasser). Die erstarrten Nadeln (k) werden abgesaugt; 0.6 g vom Schmp. 67—68°. Das Filtrat wird mit Fraktion I vereinigt.

Fraktion III. Fast weiße Nadeln, in etwa 40 ccm Wasser verteilt, welche ohne vorherige Filtration ausgeäthert werden. Ätherrückstand: 0.2 g; Schmp. 68—70° (k<sub>1</sub>).

Fraktion IV. Ein Liter milchig-trüber Flüssigkeit; ergibt beim Ausäthern 0.5 g dunkel rotbraunes Harz (k<sub>2</sub>).

Fraktion I ist durch abgestufte Dampfdestillation in folgende Anteile zerlegbar:

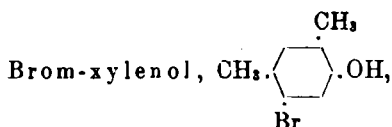


Fraktion Ia. Hellgelbes Öl (in 30 ccm Wasser).

Fraktion Ib. Rötlichbraunes, bald zu Nadeln vom Schmp. 65–67° erstarrendes Öl. Das wenig Öl enthaltende Filtrat der abgesaugten Krystalle ( $k_3$ ; 0.1 g) kommt zu Fraktion Ia.

Fraktion Ic. Spuren weißer Nadelchen, die nach dem Filtrieren mit  $k_3$  vereinigt werden.

Die krystallinischen, sämtlich um etwa 70° schmelzenden Partien A; k;  $k_1$ ;  $k_2$ ; im Gesamtgewicht von 1.4 g werden — offenbar wegen etwas beigemengten (zum Teil bromierten?) *p*-Xylohydrochinons — von verdünnter Natronlauge mit grüngelber → gelber → brauner → braunroter → violetter Farbe aufgenommen. Wir lösten sie zusammen in zweifach normaler Ätzlauge, schüttelten gründlich mit Luft, sättigten mit Kohlensäure und trieben mit Dampf über. Die vom Kondensat abgesaugten Krystalle (1.2 g; Schmp. 69–70°) schmelzen nach einmaliger Krystallisation aus heißem Ligroin oder nach dem Anspritzen der Eisessiglösung mit etwas Wasser oder nach dem Füllen der Benzollösung mit Gasolin konstant bei 76–76.5° und stellen reines



dar. Ausbeute an reiner Substanz 0.8 g.

0.0888 g Stbst.: 0.0827 g AgBr.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{OBr}$ . Ber. Br 39.74. Gef. Br 39.64.

Es krystallisiert aus den genannten Mitteln, auch reichlich aus erkaltendem Wasser, in weißen, glänzenden Nadelchen, riecht stark nach Phenol und löst sich in den üblichen organischen Solvenzien (außer Gasolin) schon in der Kälte — in Ligroin erst beim Kochen leicht auf. Die alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid olivgrün (beim Erwärmen Umschlag in Rotbraun) gefärbt; bei Zusatz von etwas Wasser nimmt die Farbe einen blaugrünen Ton an. Die wäßrige Lösung wird durch dasselbe Reagens — entsprechend der geringeren Konzentration — nur ganz schwach blaugrün.

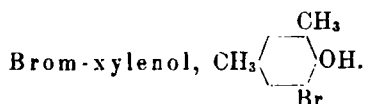
Zum Zweck der

#### Konstitutionsbestimmung<sup>1)</sup>

verwandelten wir Nitro-xylidin,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{NH}_2)(\text{NO}_2)$  (Schmp.

<sup>1)</sup> Näheres s. Reber, Diss., Zürich 1903, S. 86–89. Ist, was wir leider erst viele Jahre nach Abschluß unserer Versuche erfuhren, auch von Nölting, Braun und Thesmar (B. 34, 2254 [1901]) ausgeführt, die den Schmelzpunkt des Bromxylenols etwas niedriger (bei 72°) finden. Wir verglichen

123°) nach bekannten Methoden in Brom-nitro-xylol<sup>1)</sup>,  $C_6H_2(CH_3)_2$ <sup>1,3</sup>.  
 $(Br)(NO_2)$  (Schmp. 57°), reduzierten dies mit Eisenfeile und 30-proz. Essigsäure bei schwacher Siedetemperatur zu Brom-xylidin<sup>2)</sup>,  
 $C_6H_2(CH_3)_2(Br)(NH_2)$  (Schmp. 99°), und diazotierten letzteres, indem wir 1 g in 20 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure und 15 ccm Wasser in der Hitze lösten und nach dem Erkalten ohne Rücksicht auf das teilweise auskristallisierte Sulfat bei 0 bis + 5° mit 0.35 g  $NaNO_2$  (in 10 g Wasser) versetzten; der nach der Diazotierung noch ungelöst bleibende Teil des Sulfats mußte abfiltriert, fein verrieben und nochmals hinzugegeben werden<sup>3)</sup>. Die farblose Diazoniumlösung ließen wir in eine schwach siedende Mischung von 300 ccm Wasser und 120 ccm zweifachnormaler Schwefelsäure eintropfen. Ein nach vollendeter Stickstoffentwicklung durch die trübe Lösung gesandter Dampfstrom führte das im Kühlrohr erstarrende Bromxylenol,  $C_6H_2(CH_3)_2$ <sup>1,3</sup>  
 $(OH)(Br)$ , mit sich (Schmp. 75—76°; 0.9 g). Aus heißem Wasser oder Ligroin umkristallisiert, schmolz es konstant bei 76—76.5° — genau wie das aus Xylochinol erhaltene und wie die Mischung.



Das aus Fraktion 1a (S. 811) durch Ausäthern gewonnene, xylenol-artig riechende Öl (1.5 g) wurde zur Zerstörung etwa vorhandenen *p*-Xylohydrochinons bei Luftzutritt eine Viertelstunde mit ver-

eine Probe des uns auf unsere Bitte von Hrn. Nölting zugeschickten und von uns umkristallisierten Präparats mit dem unserigen und fanden den Schmelzpunkt bei 76—77°, also fast identisch mit dem von uns beobachteten.

Charakteristisch für das Präparat ist übrigens, daß es sich aus der alkoholischen Lösung beim Anspritzen mit Wasser als Öl abscheidet und erst langsam (selbst bei 0°) erstarrt.

<sup>1)</sup> Nölting, Braun, Thesmar, l. c. S. 2253; Ahrens, A. 271, 17.

<sup>2)</sup> Nölting, Braun, Thesmar, l. c. S. 2253; Fries, A. 316, 167; Jäger und Blanksma, C. 1906, II, 1831. Cadgène und ich erhielten die

Base aus  $CH_3 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{NH(OH)}$  und aus  $CH_3 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N}_3$ , vergl. Cadgènes Diss., Zürich 1903, S. 71 und 77.

<sup>3)</sup> Zweckmäßiger hätte man das Sulfat vor dem Diazotieren zunächst (z. B. durch Schütteln des Gefäßes mit Glaskugeln) in feinere Verteilung gebracht.

dünnter Natronlauge gekocht und nach dem Ansäuern mit Dampf abgeblasen. Das fast farblose Öl (1 g) verband sich mit der theoretisch erforderlichen Menge Phenylcyanat bei zehnstündigem Erhitzen auf 140—150°<sup>1)</sup> zu einem Phenylurethan, das genau wie ein synthetisch hergestelltes Präparat (S. 808) und wie die Mischung beider konstant bei 136.5—137.5° schmolz.

Das Harz k<sub>2</sub> (s. Fraktion IV der Dampfdestillation, S. 810) ergab beim Auskochen mit ganz verdünnter, schweflicher Säure ein trübes Filtrat, aus dem sich nach einigem Stehen äußerst wenig weiße Nadeln (Schmelzpunkt unscharf 110—120°) absetzten. Ihre Reaktionen gegen Eisenchlorid und Natronlauge erinnern sehr an *p*-Xylohydrochinon. Vielleicht liegt unreines



Monobrom-xylohydrochinon,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})$ , vor (?).

Resultat. 3 g 2.4-Dimethylchinol ergaben unter der Einwirkung von in Eisessig gelöstem Bromwasserstoffgas 4.1 g folgender Stoffe:

Bromxylenol,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{OH})(\text{Br})$  (1.4 g roh; 0.8 g rein, Schmp. 76—76.5°),

Bromxylenol,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{Br}$  (1.5 g roh; je 1 g gereinigtes Öl),

Monobrom-*p*-xylohydrochinon (?) (0.5 g; ganz unrein),  
wahrscheinlich *p*-Xylochinon,  
etwas Harz.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. der Eidgenöss. Techn. Hochschule.

## 97. Hans Meyer und Karl Steiner: Über ein neues Kohlenoxyd C<sub>8</sub>O<sub>7</sub>.

(Eingegangen am 19. Februar 1913.)

Wenn tertiäre Polycarbonsäuren von geeigneter Struktur vollständig anhydriert werden, können sie in binäre Kohlenstoff-Sauerstoff-Verbindungen übergehen.

So dürfte die Furan-tetracarbonsäure in ein Kohlenoxyd C<sub>8</sub>O<sub>7</sub> und sollten die Pyron-tetracarbonsäuren in isomere Verbindungen C<sub>9</sub>O<sub>8</sub> übergehen.

Es ist uns gelungen, Methoden auszuarbeiten, welche derartige Anhydrierungen ermöglichen. Wir berichten im Folgenden zunächst

<sup>1)</sup> Vergl. die Note auf S. 808.