

5.465 mg Sbst.: 17.340 mg CO<sub>2</sub>, 6.466 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>24</sub> (180). Ber. C 86.70, H 13.30.

Gef. » 86.54, » 13.24.

### Oxydation der Base C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>N.

Dodekahydro-[phenylimino-diphenylmethan] wurde mit der zu der Oxydation theoretisch erforderlichen Menge Natriumbichromat und der 20-fachen Menge 50-prozentiger Schwefelsäure etwa 1 Stunde auf dem Rückflußkübler unter öfterem Umschütteln erwärmt, bis die Grünfärbung vollständig eingetreten war, was ca. 1 Stunde erforderte. Die Reaktionsflüssigkeit wurde mit Wasserstoff verdünnt und das Keton mit Wasserdampf abdestilliert. Es wurde mit Äther aufgenommen und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels in das Oxim überführt, welches den Schmp. 111° zeigte, also identisch mit dem bereits von V. Meyer<sup>1)</sup> erhaltenen Oxim war.

Das aus diesem Oxim freigemachte Keton erwies sich durch seine Analyse als Hexahydro-benzophenon.

0.2137 g Sbst.: 0.6482 g CO<sub>2</sub>, 0.1688 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O (188). Ber. C 82.92, H 8.57.

Gef. » 82.73, » 8.84.

Das Semicarbazone des Hexahydrobenzophenons wurde aus Benzol-Petroläther in Krystallen vom Schmp. 175° erhalten.

0.2058 g Sbst.: 0.5181 g CO<sub>2</sub>, 0.1461 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O (245). Ber. C 68.6, H 7.8.

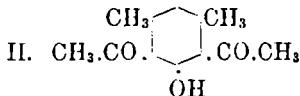
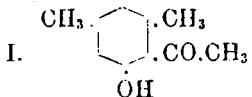
Gef. » 68.63, » 7.94.

### 209. K. v. Auwers und E. Borsche:

#### Zur Kenntnis des *symm. m-Xylenols*.

(Eingegangen am 8. Oktober 1915.)

Es ist bereits kurz mitgeteilt worden<sup>2)</sup>, daß bei der Behandlung des *symm. m-Xylenol-methyläthers* mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid im Gegensatz zu der bekannten Regel anstatt des zu erwartenden *p*-Oxyketons die beiden *ortho*-Derivate I und II in wechselndem Mengenverhältnis gebildet werden.



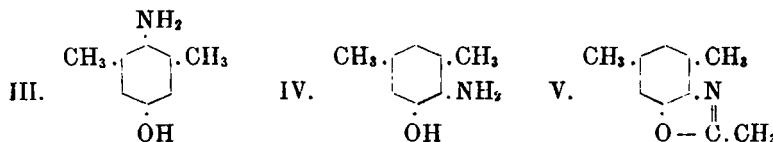
Bewiesen wird dies durch die folgenden Tatsachen.

<sup>1)</sup> B. 30, 1897 [1897].

<sup>2)</sup> B. 48, 90 [1915].

Schon der Umstand, daß beide Verbindungen — das Diketon allerdings nur schwer — mit Wasserdampf flüchtig sind, spricht für die oben gegebenen Formeln, da sich *p*-Oxyketone nicht mit Wasserdämpfen übertreiben lassen.

Ferner wird das Oxim des Monoketons durch kochende Salzsäure in ein Aminophenol verwandelt, das nicht identisch, sondern isomer mit dem bekannten *Amino-symm.-m-xylenol* vom Schmp. 180.5—181.5° ist, das zuerst von Bamberger und Rising<sup>1)</sup> durch Umlagerung des 2.6-Bimethyl-phenylhydroxylamins gewonnen wurde, und danach das *p*-Derivat von der Formel III darstellt. Die Kon-



stitution dieser Base wird weiter dadurch bewiesen, daß sie durch verdünnte Schwefelsäure in das 2.6-Dimethyl-hydrochinon verwandelt werden kann; auch wurde sie kürzlich von Zimmermann<sup>2)</sup> durch Reduktion des *p*-Benzolazo-*symm.-m-xylenols* erhalten. Auch wir haben ein Vergleichspräparat des Körpers auf diesem Wege und ein zweites durch Reduktion des *p*-Nitroso-*symm.-m-xylenols* (s. unten) dargestellt. Den Schmelzpunkt der reinen, aus Benzol umkristallisierten Verbindung fanden wir bei 182°, doch erweichte die Substanz ein wenig vorher<sup>3)</sup>.

Für das neue *Amino-xylenol*, das bei 158—159° schmilzt, bleibt somit nur die Formel IV übrig. Damit im Einklang steht die Tatsache, daß man an Stelle des Aminophenols in der Hauptsache eine Aohydrobase, der nur die Formel V zukommen kann, erhält, wenn man das Oxim des Aceto-xylenols nicht mit verdünnter Salzsäure kocht, sondern mit starker Salzsäure im Rohr auf 100° erhitzt; oder

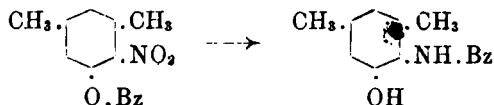
<sup>1)</sup> A. 316, 300 [1901].

<sup>2)</sup> Dissertation, Freiburg (Schweiz) 1914, S. 79.

<sup>3)</sup> Als wir ein Gemisch von diesem *Amino-xylenol*, Braunstein und Schwefelsäure mit Wasserdampf behandelten, ging fast reines *m-Xylochinon* über, doch blieb der Schmelzpunkt des Präparates beim Umkristallisieren aus Wasser oder Petroläther bei 69° und konnte erst durch Sublimation der Substanz auf 72—73°, wie Noelting und Baumann (B. 18, 1151 [1885]) angeben, gebracht werden.

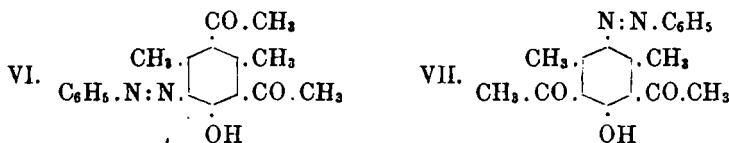
Für das zugehörige 2.6-Dimethyl-hydrochinon fanden wir den Schmelzpunkt bei 149°, was nahe übereinstimmt mit den Angaben von Noelting und Baumann (a. a. O.) 149—151° und von Bamberger und Rising 150°.

wenn man das Oxim nach Beckmann mit Phosphorpentachlorid umlagert. Das Aminophenol entsteht in beiden Reaktionen nur als Nebenprodukt. Endlich ergibt sich die Struktur dieses Aminophenols auch daraus, daß sein Dibenzoat — Schmp. 148—149° — durch partielle Verseifung in ein alkalilösliches *N*-Benzoylderivat — Schmp. 211—212° — übergeht, das auch durch Reduktion des Benzoësäureesters vom *o*-Nitro-*symm.*-*m*-xylenol (s. unten) erhalten werden kann:



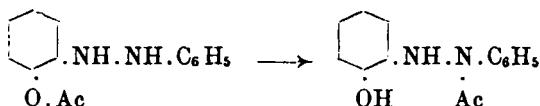
Das *o*-Amino-*symm.*-*m*-xylenol und sein Chlorhydrat, das gegen 280° schmilzt, sind gegen Luft und Licht wenig empfindlich, denn sie bleiben auch bei längerem Aufbewahren fast völlig farblos. Unter den Umwandlungsprodukten dieses Aminophenols ist besonders eine stark gelb gefärbte Verbindung bemerkenswert, die in vortrefflicher Ausbeute durch Oxydation des Körpers in alkalischer Lösung gewonnen wird. Sie schmilzt bei 185° und stellt ihrer Zusammensetzung nach ein Polymerisationsprodukt des zugehörigen Chinouimid dar. Die Untersuchung dieser Verbindung, die den Charakter eines Amins und eines Ketons hat, ist noch nicht abgeschlossen; es soll daher erst später über sie berichtet werden.

Daß auch in dem Diketon keine Acetylgruppe in *para*-Stellung zum Hydroxyl steht, ergibt sich aus dem Verhalten seines Kupplungsproduktes mit Diazobenzol. Erstens ist dieses — bei 138—139° schmelzende — Benzolazo-diaceto-xylenol alkalilöslich; doch ist dieser Umstand wenig beweiskräftig, da auch eine *o*-Oxyazoverbindung von der Formel VI wege der Nachbarstellung des einen Acetys zum



Hydroxyl vielleicht von Laugen aufgenommen werden könnte. Wir stellten daher die Acetylverbindung — Schmp. 139—140° — des Azokörpers dar und reduzierten sie mit Zinkstaub und Eisessig. Das erhaltene Produkt, die Acetylverbindung eines Hydrazokörpers — Schmp. 175—176° — war alkaliumlöslich und wurde auch in der Hitze von dem Reduktionsgemisch kaum weiter verändert. Die Un-

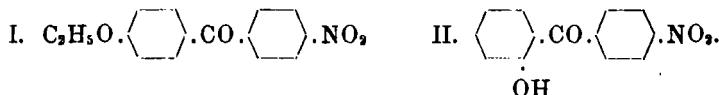
löslichkeit in Alkalien beweist nichts, da die bei einfacheren Verbindungen stattfindende Umlagerung:



merkwürdigerweise mit wenigen Ausnahmen durch beliebige Substituenten in einem der beiden Benzolkerne verhindert wird<sup>1)</sup>. Aber der Widerstand, den die Substanz der reduktiven Spaltung entgegensemmt, ist charakteristisch für die Acylderivate von *para*-Hydrazoverbindungen. Die Konstitution des ursprünglichen Azokörpers entspricht somit der Formel VII.

Daß aus freien Phenolen und Eisessig oder Acetylchlorid in Gegenwart von Chlorzink oder Eisenchlorid je nach den Versuchsbedingungen *ortho*- oder *para*-Oxyketone entstehen können, ist seit langem bekannt. Ähnlich erhält man, wie neuerdings Fries und Finck<sup>2)</sup> gezeigt haben, bei der Isomerisierung von Phenolestern durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid, falls die Konstitution der Verbindung es erlaubt, ein Gemisch von *ortho*- und *para*-Derivaten. Ganz vereinzelt ist auch bei der Friedel-Craftsschen Synthese zwischen Phenoläthern und Säurechloriden das Auftreten von *ortho*-Oxyketonen als Nebenprodukt neben den *para*-Verbindungen beobachtet worden.

So hat der eine von uns gezeigt<sup>3)</sup>), daß bei der Umsetzung von Phenetol mit *p*-Nitro-benzoylchlorid als Hauptprodukt das Keton I, daneben aber regelmäßig etwas von der Verbindung II entsteht:



Gleichzeitig wurde damals angegeben, daß es einmal gelang, den Äther I durch Erwärmen mit Aluminiumchlorid in das freie Oxyketo II zu verwandeln, während bei allen späteren Verseifungsversuchen ausnahmslos das zu dem Äther I gehörige *p*-Oxyderivat erhalten wurde. Die Möglichkeit, daß die Bildung des *ortho*-Derivats bei der Friedel-Craftsschen Reaktion auf einer Wanderung des Säurerestes bei der Verseifung des primären Reaktionsproduktes beruhe, wurde zwar schon damals in Betracht gezogen, da jedoch derartige Isomerisierungen noch nicht bekannt waren, hielt man die unmittelbare Entstehung der *ortho*-Verbindung neben dem *para*-Derivat für wahr-

<sup>1)</sup> Vergl. Auwers, A. 365, 278, 291 [1909].

<sup>2)</sup> B. 41, 4271 [1908].      <sup>3)</sup> Auwers, B. 36, 3893 [1903].

scheinlicher. Nachdem aber kürzlich Witt und Braun<sup>1)</sup> in ihrer interessanten Untersuchung über die Aceto-naphthole nachgewiesen haben, daß bei der Kondensation von  $\alpha$ -Naphthol-äthyläther mit Acetylchlorid zuerst normalerweise ein *para*-Derivat entsteht, und erst aus diesem durch Verseifung unter bestimmten Bedingungen das *o*-Aceto- $\alpha$ -naphthol, liegt der Gedanke nahe, daß auch in jenem Fall eine analoge atomistische Verschiebung stattfindet.

Im Gegensatz dazu handelt es sich beim *symm.-m* Xylenol-methyläther um den unmittelbaren Eintritt eines Säurerestes in die *ortho*-Stellung zum Methoxyl, obwohl die sonst bevorzugte *para*-Stellung frei ist, und sogar der zweite Säurerest sucht gleichfalls die *ortho*-Stellung auf. Ein Grund für dieses auffallende Abweichen von einer vielfältig erprobten Regel ist nicht ohne weiteres zu erkennen. Daß die beiden *meta*-ständigen Methylgruppen den Eintritt des Acetys in die *para*-Stellung sterisch hindern könnten, ist ausgeschlossen, denn durch die Versuche von V. Meyer<sup>2)</sup> am Mesitylen und Durol ist bekannt, daß die Friedel-Craftssche Reaktion gerade mit besonderer Leichtigkeit vor sich geht, wenn dem Säurerest die Möglichkeit geboten wird, zwischen zwei Methylgruppen zu treten. Auch der reaktionsfördernde Einfluß der *meta*-ständigen Methylgruppen, wie er kürzlich bei der Kuppelung des *symm.* *m*-Xylenols und seiner Äther nachgewiesen worden ist<sup>3)</sup>, kann nicht als die Ursache angesehen werden, da jene Methylgruppen den Eintritt des Azorestes nicht nur in der *ortho*-, sondern mehr noch in der *para*-Stellung erleichtern.

Der regelwidrige Verlauf der Friedel-Craftsschen Synthese beim *m*-Xylenoläther ist um so merkwürdiger, als bei den verschiedensten anderen Reaktionen sich dieses Phenol in keiner Weise von seinen Verwandten unterscheidet. So liefert es beispielsweise nach der Gattermannschen Methode nicht etwa einen *ortho*-Oxyaldehyd, sondern wird bei der Behandlung mit wasserfreier Blausäure und Aluminiumchlorid nahezu quantitativ in das *para*-Derivat verwandelt<sup>4)</sup>, und ebenso verhält sich sein Methyläther. Wendet man die Reimer-sche Methode auf das Phenol an, so erhält man, wiederum der Regel entsprechend, ein Gemisch des bekannten *para*-Oxyaldehyds und der noch nicht beschriebenen isomeren *ortho*-Verbindung vom Schmp. 48°, in dem der erstere überwiegt.

<sup>1)</sup> B. 47, 3216 [1914].

<sup>2)</sup> B. 28, 3212 [1895], 29, 846, 1413 [1896].

<sup>3)</sup> Auwers und Michaelis, B. 47, 1275 [1914]; vergl. auch die folgende Mitteilung.

<sup>4)</sup> Gattermann, A. 357, 328 [1907].

Auch bei der Lederer-Manasseschen Reaktion entsteht als Hauptprodukt die *para*-Verbindung, nämlich der *p*-Oxy-bemellithyl-alkohol<sup>1)</sup>.

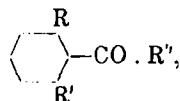
Gleichfalls in üblicher Weise verläuft die Nitrierung des *symm.* *m*-Xylenols, denn es bilden sich neben einander das *ortho*- und das *para*-Derivat, die bei 66° und 107—108° schmelzen. Nitrosierung führt der Regel entsprechend zum *p*-Nitroso-*m*-xylenol — Schmp. 182—183°.

Bei vorsichtiger Bromierung des Xylenols entsteht als Hauptprodukt ein Monobromderivat, das bei 115—116° schmilzt. Ein sicherer Beweis für die Konstitution dieser Verbindung fehlt noch, doch unterliegt es kaum einem Zweifel, daß sie das *para*-Derivat darstellt<sup>2)</sup>. Falls die weitere Untersuchung dies bestätigt, verhält sich das *symm.*-Xylenol auch bei der Bromierung ähnlich wie andere Phenole.

Stärkere Bromierung verwandelt das Phenol in ein Dibromderivat vom Schmp. 73—74°, das als *ortho*-*para*-Derivat anzusehen ist. Das Endprodukt der gemäßigte Bromierung, das Tribrom-xylenol vom Schmp. 165—166°, war bereits bekannt.

Nimmt man schließlich hinzu, daß auch beim Kuppelungsprozeß das *symm.*-Xylenol in normaler Weise zunächst ein *para*-Monoazoderivat liefert, so ergibt sich, daß tatsächlich das abnorme Verhalten dieses Phenols bei der Friedel-Craftsschen Synthese in jeder Hinsicht eine vorläufig unerklärliche Ausnahme bildet.

Auch nach anderer Richtung bieten die Aceto-Derivate des *symm.* Xylenols einiges Interesse. Bekanntlich vermögen Ketone von der allgemeinen Formel:



wo R, R' und R'' Alkyle sind, keine Oxime zu liefern, da entweder überhaupt keine Reaktion eintritt, oder, wo sie durch hohe Temperatur erzwungen wird, statt der Oxime deren Umlagerungsprodukte, d. h. Acylamine, entstehen. Dagegen lassen sich sowohl das Mono-, wie das Diaceto-xylenol in Oxime überführen, obwohl sich auch in diesen Verbindungen der Säurerest zwischen zwei *ortho*-Substituenten befindet. Darnach hindert anscheinend die Hydroxylgruppe die Oxi-

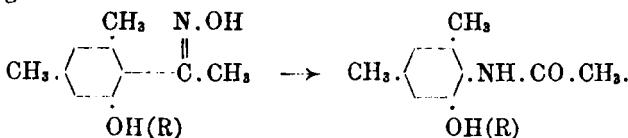
<sup>1)</sup> Auwers, B. 40, 2535 [1907].

<sup>2)</sup> Bei der Chlorierung des *symm.* Xylenols mit Sulfurylchlorid entsteht nach Raschig (Z. a. Ch. 25, 1944 [1912]) gleichfalls die *para*-Verbindung.

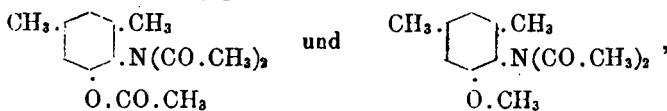
mierung weniger als ein Äethyl, ähnlich wie auch bei der Esterifizierung aromatischer Säuren Hydroxyl in manchen Fällen wenig oder gar nicht sterisch hemmend zu wirken vermag. Auch die Bildung von Chinonoximen wird durch Hydroxyl nach den Untersuchungen von Kehrmann<sup>1)</sup> nicht regelmäßig verhindert, während zwei *ortho*-ständige Alkyle oder Halogene die Reaktionsfähigkeit von Chinonen gegen Hydroxylamin völlig aufheben.

Ganz ohne Einfluß ist indessen das Hydroxyl in *ortho*-Stellung zusammen mit dem *ortho*-ständigen Methyl auf die Oximierbarkeit des *o*-Aceto-xylenols und seines Methyläthers nicht, denn man kann die beiden Ketone stundenlang in alkoholischer Lösung mit salzaurem Hydroxylamin kochen oder tagelang mit freiem Hydroxylamin bei Zimmertemperatur stehen lassen, ohne daß Oxime gebildet werden. Erst in Gegenwart überschüssiger Lauge, die bekanntlich die Oximierung sehr erleichtert, findet die Umsetzung statt, dann aber glatt und verhältnismäßig rasch. Sind aber beide *ortho*-Substituenten Alkyle, so bleibt auch unter diesen günstigen Bedingungen die Oximbildung aus, wie wir durch einen Gegenversuch mit Aceto-mesitylen nochmals feststellten.

Noch in anderer Weise macht sich die Anwesenheit der beiden Substituenten in *ortho*-Stellung bemerkbar. Die Oxime des *o*-Aceto-xylenols und seines Methyläthers — das Dioxim der Diaceto-Verbindung ist in dieser Richtung noch nicht untersucht worden — erleiden nämlich mit ungewöhnlicher Leichtigkeit die Beckmannsche Umlagerung:



Läßt man beispielsweise unter Zusatz von Natriumacetat Essigsäure-anhydrid, das im allgemeinen Oxime nicht umlagert, auf jene Verbindungen einwirken, so findet zwar bei gewöhnlicher Temperatur normale Acetylierung statt; in der Siedehitze entstehen dagegen die acetylierten Umlagerungsprodukte:

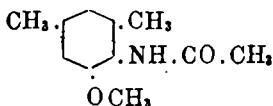


aus denen man dann durch Behandlung mit Alkali die Mono-*N*-acetate des Amino-xylenols und seines Äthers erhält.

<sup>1)</sup> J. pr. [2], 40, 257 [1889].

Ebenso leicht werden die Oxime durch Salzsäure umgelagert. Kocht man z. B. das Oxim des freien *o*-Aceto-xylenols mit 17—18-prozentiger Salzsäure, so wird es in kürzester Frist völlig in Essigsäure und salzaures Amino-xylenol verwandelt. Keton, das durch hydrolytische Spaltung entstehen sollte, wird bei dem Prozeß höchstens spurenweise gebildet. Die Reaktion verläuft so glatt, daß sie die beste Darstellungsmethode für das Amino-xylenol ist. Wendet man stärkere Salzsäure an, so erhält man neben dem Aminophenol die oben erwähnte Äthenylbase.

Wird das Oxim des *o*-Aceto-xylenol-methyläthers mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 100° erhitzt, so bleibt die Reaktion in der Regel bei der Bildung des Körpers:



stehen, der unter diesen Bedingungen nur schwer weiter verseift wird. Nur einmal wurde bei einem derartigen Versuch aus unbekannten Gründen gleichfalls das freie Amino-xylenol gebildet.

Das Verhalten unserer Oxime gegen Salzsäure erinnert an die Beobachtungen von Feith und Davies<sup>1)</sup>, die gezeigt haben, daß aus Aceto-mesitylen und salzaurem Hydroxylamin bei hoher Temperatur Acetyl-mesidin entsteht. Die verschiedenen Oxime unterscheiden sich also hinsichtlich ihrer Bildung und ihrer Beständigkeit nicht grundsätzlich, sondern nur dem Grade nach voneinander.

Durch kochende Laugen werden die Oxime des Acetoxylenols nicht umgelagert.

Mit Semicarbazid reagieren das Aceto-xylenol und sein Methyläther ziemlich langsam, aber in normaler Weise. Auch lassen sich die Semicarbazone im Gegensatz zu den Oximen durch Säuren wieder in ihre Bestandteile zerlegen.

Im Anschluß an die mitgeteilten Beobachtungen haben wir auch einige Versuche über die Oxime anderer aromatischer Oxyketone angestellt und dabei u. a. gefunden, daß in manchen Fällen die Angaben über mangelnde Fähigkeit zur Oximbildung wesentlich einzuschränken sind. Diese Versuche müssen jedoch noch weiter ausgedehnt werden, bevor man beurteilen kann, ob hier bestimmte Gesetzmäßigkeiten bestehen.

Einige Vorversuche zu dieser Arbeit sind bereits früher von Hrn. A. Steinich ausgeführt worden, der auch eine Reihe von Derivaten

---

<sup>1)</sup> B. 24, 3546 [1891].

des *symm.* *m*-Xylenols zum ersten Mal dargestellt hat. Sein Anteil an der Untersuchung ist bei den betreffenden Verbindungen kenntlich gemacht.

#### Experimentelles.

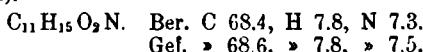
*o-Aceto-symm.-m-xylenol-methyläther.* Um diesen bereits früher beschriebenen Körper in guter Ausbeute zu erhalten, muß man möglichst in der Kälte arbeiten, da er durch Aluminiumchlorid schon bei mäßiger Wärme leicht zersetzt wird.

Man löst äquimolekulare Mengen von Xylenol-methyläther ( $\text{Sdp.}_{14} = 85^\circ$ ) und Acetylchlorid — beispielsweise 25 g und 14.4 g — im dreifachen Volumen trockenem Schwefelkohlenstoff, trägt darauf unter guter Kühlung und häufigem Umschwenken die dem angewandten Phenoläther gleiche Gewichtsmenge feingepulvertes Aluminiumchlorid ein und läßt das Ganze 1—2 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Dann gießt man den Schwefelkohlenstoff ab, zersetzt den Rückstand durch Eis, gibt konzentrierte Salzsäure zu, treibt das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf ab und nimmt es dann in Äther auf. Durch Schütteln mit verdünnter Lauge werden kleine Mengen von Verseifungsprodukt entfernt. Das einmal im Vakuum destillierte Methoxyketon ist für alle präparativen Zwecke genügend rein. Die Ausbeute beträgt 80—90% d. Th. Schmp.  $48-49^\circ$ . —  $\text{Sdp.}_{14} = 135^\circ$ .

*Oxim.* Ein Gemisch von Oxyketonäther (1 Molgew.), Hydroxylamin-chlorhydrat (2 Molgew.) und Ätznatron (6 Molgew.) läßt man in wäßrig-alkoholischer Lösung etwa 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, fällt darauf nach Zusatz von Wasser das Oxim mit Essigsäure oder verdünnter Salzsäure aus und krystallisiert es aus Benzol oder Toluol um.

Weisse, glasglänzende Prismen vom Schmp.  $135^\circ$ . Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig und warmem Benzol, schwer in Benzin und Petroläther.

0.1713 g Sbst.: 0.4311 g  $\text{CO}_2$ , 0.1196 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1599 g Sbst.: 10.6 ccm N ( $14.5^\circ$ , 739 mm).



Aus wäßrig-alkalischer Lösung wird das Oxim beim Verdünnen verhältnismäßig leicht ausgeschieden.

*Semicarbazon.* Äquimolekulare Mengen von Keton, Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat wurden in wäßrig-alkoholischer Lösung 2 Tage auf etwa  $50^\circ$  erwärmt. Auf Zusatz von Wasser schied sich ein Öl ab, das im Eisschrank erstarrte. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Benzol schmolz die weiße, mikrokristallische Substanz konstant bei  $185^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, mäßig in Benzol, schwer in Äther und Ligroin.

0.1876 g Sbst.: 28.6 ccm N\* ( $11.5^\circ$ , 746 mm)<sup>1)</sup>.



<sup>1)</sup> Ein • bedeutet, daß der Stickstoff über Wasser gemessen wurde; bei den übrigen Bestimmungen wurde das trockne Gas gemessen.

Läßt man eine Lösung des Oxims in überschüssigem Essigsäureanhydrid einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen und dann im Vakuum über Natronkalk verdunsten, so hinterbleibt ein farbloses Öl, das vermutlich das Acetyl derivat des Oxims darstellt; denn durch gelindes Erwärmen mit Lauge erhält man aus der Substanz das ursprüngliche Oxim zurück.

Kocht man dagegen das Oxim mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat 1 Stunde und gießt die Flüssigkeit dann in verdünnte Sodalösung ein, so scheidet sich ein fester Körper ab, der aus verdünntem Methylalkohol oder Benzin umkristallisiert werden kann.

Diese Diacetylverbindung des *o*-Amino-*symm.-m*-xylenol-methyläthers bildet farblose, flache, glänzende Nadeln, schmilzt bei 80–81° und wird von allen organischen Mitteln, mit Ausnahme von Benzin und Petroläther, leicht aufgenommen.

0.4017 g Sbst.: 22.7 ccm N (24°, 745 mm).

$C_{13}H_{11}O_3N$ . Ber. N 6.0. Gef. N 6.4.

Durch Kochen mit wässriger oder alkoholischer Lauge wird die Verbindung in das Monoacetat vom Schmp. 150.5° (s. unten) übergeführt.

*Monoacetat des o-Amino xylenols.* Trägt man in eine ätherische Lösung des Oxims die äquimolekulare Menge Phosphorpentachlorid ein und fügt dann Eisstückchen hinzu, so scheidet sich der größte Teil des in Äther schwer löslichen Umlagerungsprodukts bereits in Krystallen aus. Der Rest wird durch Eindampfen der ätherischen Schicht gewonnen.

Derbe, glasglänzende Prismen aus Benzol oder feine, weiße Nadeln aus heißem Wasser. Schmp. 150.5°. In der Hitze leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol, schwer in Benzin und Petroläther.

0.2094 g Sbst.: 13.7 ccm N (23°, 753 mm).

$C_{11}H_{15}O_2N$ . Ber. N 7.3. Gef. N 7.5.

Aus heißem Wasser krystallisiert die Verbindung in langen, feinen Nadeln; von kochendem alkoholischem Alkali wird sie nur schwer angegriffen. Auch gegen heiße Salzsäure ist sie recht widerstandsfähig, da sie durch Erhitzen des Oxims mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 100° gewonnen werden kann (vergl. theoretischen Teil).

#### *o-Aceto-symm.-m-xylenol.*

Zur Darstellung dieses Oxyketons verfährt man zunächst wie bei der Bereitung seines Äthers, nur braucht man nicht für Kühlung zu

sorgen. Sobald die Salzsäureentwicklung nachgelassen hat, setzt man noch einmal die gleiche Menge Aluminiumchlorid hinzu und erwärmt noch etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade.

Auch wenn man nur einen geringen Überschuß von Acetylchlorid anwendet, bildet sich regelmäßig als Nebenprodukt etwas Diacetoxylolen. Mit gewöhnlichem Wasserdampf geht diese Substanz nur langsam über; man fängt daher bei der Behandlung des Reaktionsgemisches mit Wasserdampf die zuletzt übergehenden Anteile gesondert auf. Im Hauptdestillat befindet sich dann annähernd reines Monoacetat-Derivat, das aus Benzin oder Petroläther umkristallisiert werden kann, wenn man nicht verzieht, es im Vakuum zu destillieren. Die Ausbeute pflegt 60—70% der Theorie zu betragen. Schmp. 57—58°. — Sdp.<sub>18</sub> = 140—141°.

Um zu prüfen, ob etwa auch *p*-Acetoxylenol gebildet wird, trieb man die Diacetoverbindung mit gespanntem Wasserdampf über, kochte den im Kolben zurückgebliebenen teerigen Rückstand mit Natronlauge unter Zusatz von Tierkohle aus und säuerte das Filtrat an. Es schied sich ein sehr fein verteilter, amorpher Niederschlag aus, den man über Nacht absitzen ließ, dann filtrierte und auf Ton trocknete. Alle Versuche, durch Anwendung verschiedener Lösungsmittel eine kristallisierte organische Verbindung aus dieser Masse herauszuziehen, blieben erfolglos.

Die Darstellung des *o*-Acetoxylenols durch Umlagerung des Essigsäureesters vom *symm.* *m*-Xylenol hat keine Vorzüge vor der oben beschriebenen Methode, denn durch die verseifende Wirkung des Aluminiumchlorids, mit dem man den Ester zu diesem Zweck behandelt, wird regelmäßig etwas Xylenol zurückgebildet; auch entsteht als Nebenprodukt wiederum das Diacetoderivat, und so ist das Verfahren weder bequemer noch ergiebiger.

Der bei dieser Gelegenheit aus Xylenol, Eisessig und Phosphoroxychlorid dargestellte Essigsäureester des *symm.* *m*-Xylenols siedet unter 15 mm Druck bei 120°, unter 26 mm bei 130°. Zimmermann<sup>1)</sup> fand den Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck bei 223.5—224°.

Bei einem Versuch, den Essigsäureester durch 6-stündiges Erhitzen mit Chlorzink auf 140—160° umzulagern, wurde das Ausgangsmaterial zum größten Teil unverändert zurückgewonnen.

Durch Behandlung mit Dimethylsulfat und Natronlauge wird das Acetoxylenol leicht in seinen bei 48° schmelzenden Methyläther (s. oben) zurückverwandelt.

*Oxim.* Die Verbindung wird aus dem Oxyketon in derselben Weise dargestellt, wie das oben beschriebene Methoxyderivat. Das Rohprodukt kristallisiert man aus verdünntem Methylalkohol oder besser aus Benzol oder Toluol um.

<sup>1)</sup> Dissert., Freiburg (Schweiz) 1914, S. 24.

Glänzende, flache Nadeln und Prismen vom Schmp. 143°. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich wie die des Methyläthers.

0.1655 g Sbst.: 0.4050 g CO<sub>2</sub>, 0.1076 g H<sub>2</sub>O. — 0.1895 g Sbst.: 13.0 ccm N\* (12°, 764 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 67.0, H 7.3, N 7.7.

Gef. » 66.7, » 7.3, » 8.1.

*Semicarbazon.* Man erwärme ein Gemisch von 1 Molgew. Keton und 1½ Molgew. Semicarbazidchlorhydrat nebst der nötigen Menge Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung 3—4 Stunden auf 40°, ließ über Nacht stehen und verdünnte die Lösung dann mit Wasser. Das Semicarbazon schied sich erst ölig aus, wurde aber beim Reiben rasch fest und konnte aus Alkohol oder Benzol umkristallisiert werden.

Derbe, weiße Krystalle vom Schmp. 217—218°. In Eisessig und Alkohol in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich; in Benzol noch weniger löslich.

0.1668g Sbst.: 27.2 ccm N\* (13°, 745 mm). — 0.0989 g Sbst.: 16.5 ccm N (21°, 742 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 19.0. Gef. N 18.9, 18.9.

Durch Kochen mit Salzsäure oder konzentrierter Oxalsäurelösung wurde aus dem Semicarbazon das Keton zurückgewonnen.

#### *Umwandlungsprodukte des Oxims.*

*N-Acetylverbindung des o-Amino-symm.-m-xylenols.* Durch Kochen des Oxims mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält man ein Öl, in dem vermutlich ein Triacetat des Aminoxylenols vorliegt. Die Verbindung spaltet bei der Behandlung mit alkoholischer Lauge leicht Essigsäure ab und wird alkalilöslich; das Reaktionsprodukt fällt beim Ansäuern anfangs leicht ölig aus, wird aber rasch fest und lässt sich gut aus heißem Wasser umkristallisieren.

Glasglänzende feine Schuppen. Schmp.: 186—187°. Leicht löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, mäßig in Wasser, schwer in Benzol, Benzin und Petroläther.

0.0877 g Sbst.: 6.1 ccm N (15°, 744 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 7.8. Gef. N 8.1.

Wird der Körper mit mäßig konzentrierter Salzsäure (1 Tl. konz. Säure + 1 Tl. Wasser) gekocht, so wird er zum freien o-Amino-xylenol verseift; Äthenylbase (s. unten) wird nur wenig daneben gebildet.

Das gleiche *N*-Acetat entsteht, wenn man eine Lösung des Oxims in Eisessig und etwas Essigsäureanhydrid mit Chlorwasserstoffgas sättigt und die Flüssigkeit dann eindunsten lässt. Als Nebenprodukt

findet sich im Reaktionsgemisch etwas freies Aminoxylenol, das durch Salzsäure entfernt werden kann.

*Athenyl-o-amino-symm.-m-xylenol.* Diese Anhydrobase gewinnt man als Hauptprodukt, wenn man das Oxim in bekannter Weise nach Beckmann mit Phosphorpentachlorid umlagert. Nach dem Zersetzen mit Eis entzieht man der ätherischen Schicht durch mehrfaches Durchschütteln mit Natronlauge etwa unverändert gebliebenes Oxim, trocknet dann über Natriumsulfat, verdampft den Äther und destilliert den Rückstand im Vakuum. In der Vorlage pflegt die Base schon nach kurzer Zeit zu einer strahlig krystallinischen Masse zu erstarren.

Flache, glänzende Nadeln, die bei 28.5° schmelzen. Unter gewöhnlichem Druck siedet die Substanz bei 234—236°. Sie besitzt einen durchdringenden, charakteristischen Geruch. Leicht löslich in allen organischen Mitteln.

0.2312 g Sbst.: 17.2 ccm N (15°, 747 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ON. Ber. N 8.7. Gef. N 8.7.

Das salzaure Salz der Base ist leicht löslich in Wasser und scheidet sich daraus in langen, farblosen Nadeln ab, die bei 139° unter Zersetzung schmelzen. In der Wärme wird es leicht hydrolytisch gespalten. Das Nitrat hat ähnliche Eigenschaften; das Sulfat ist sehr leicht löslich in Wasser. Schwer lösliche Niederschläge liefert das salzaure Salz mit Chlorplatinwasserstoffsaure und mit Quecksilberchlorid; letztere Verbindung krystallisiert aus warmer, stark verdünnter Salzsäure in flachen, glasglänzenden Nadeln.

Auch durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° wird das Oxim in die Anhydrobase verwandelt, deren Chlorhydrat unter diesen Umständen sich zum größten Teil in schönen Krystallen aus der Flüssigkeit abscheidet. Doch entsteht auch bei dieser Reaktion daneben regelmäßig salzaures Aminoxylenol.

#### *o-Amino-symm.-m-xylenol.*

Man kann diese Verbindung aus den Oximen des Acetoxylenols und seines Methyläthers auf verschiedene Weise gewinnen, doch ist das folgende Verfahren bei weitem das bequemste und vorteilhafteste.

Man übergießt das Oxim des freien Oxyketons mit mäßig konzentrierter Salzsäure — auf je 10 g Oxim, 100 ccm konz. Salzsäure und 100 ccm Wasser —, erhitzt das Gemisch, bis der anfangs ausgeschiedene Krystallbrei sich vollständig aufgelöst hat und leitet dann kurze Zeit Wasserdampf durch die Flüssigkeit, um die in geringer Menge entstandene Anhydrobase abzutreiben. Der Kolbeninhalt wird dann heiß filtriert und bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten scheiden sich die langen, starken, glänzenden Nadeln des salzauren Aminoxylenols in reichlicher Menge aus, die man scharf absaugt und mit verdünnter Salzsäure, Alkohol und Äther

nachwäscht. Aus der Mutterlauge gewinnt man noch weitere Mengen des Salzes. Die Gesamtausbeute entspricht annähernd der Theorie.

Aus heißem Wasser oder verdünnter Salzsäure läßt sich das Salz leicht umkristallisieren. Es schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 270° und 280°. Das reine, trockene Salz wird durch Licht und Luft kaum verändert.

0.1626 g Sbst.: 0.1342 g Ag.

$C_8H_{12}ONCl$ . Ber. Cl 20.5. Gef. Cl 20.4.

Aus der heißen wäßrigen Lösung des Salzes wird die freie Base durch Ammoniak, Soda, Natriumacetat oder am zweckmäßigsten durch Natriumsulfit gefällt. Das beste Krystallisationsmittel ist Benzol.

Lange, starke, glänzende Nadeln vom Schmp. 158°—159°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig; in der Hitze auch in Wasser und Benzol, schwer in Benzin und Petroläther. Verändert sich gleichfalls beim Aufbewahren nicht oder nur sehr wenig.

0.1367 g Sbst.: 12.5 ccm N (24°, 743 mm).

$C_8H_{11}ON$ . Ber. N 10.2. Gef. N 10.3.

Beim Verreiben mit wenig Natronlauge entsteht ein Brei des Natriumsalzes, das auf Zusatz von Wasser erst in Lösung geht, dann aber hydrolytisch gespalten wird. Schon nach kurzem Stehen beginnt die Ausscheidung eines gelben Oxydationsproduktes. Silberlösung wird durch das Aminophenol reduziert.

Das Dibenzoat der Verbindung wird leicht nach der Schotten-Baumannschen Methode gewonnen.

Weisse, verfilzte Nadeln aus Methylalkohol. Schmp. 148°—149°. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Benzin.

0.2617 g Sbst.: 10.0 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{22}H_{19}O_3N$ . Ber. N 4.1. Gef. N 4.4.

Durch gelindes Erwärmen mit alkoholischer Lauge entsteht das N-Monobenzoat, das man aus Methylalkohol oder verd. Alkohol umkristallisieren kann. Schmp. 211°—212°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Ligroin.

0.1342 g Sbst.: 7.0 ccm N\* (20°, 762 mm).

$C_{15}H_{15}O_3N$ . Ber. N 5.8. Gef. N 6.0.

#### *o,o'-Diaceto-symm.-m-xylenol.*

Von den verschiedenen Versuchen zur Darstellung dieses Körpers, der, wie bereits früher erwähnt, bei 109°—110° schmilzt, seien die folgenden beiden als Beispiele gegeben.

1. 36 g Xylenol-methyläther in 72 ccm Schwefelkohlenstoff vermischt man mit der 6-fach molekularen Menge (124 g) Acetylchlorid und gab dazu unter Eiskühlung 55 g Aluminiumchlorid. Nachdem das Gemisch 2 Stunden gelinde erwärmt worden war, fügte man in kurzen Pausen

noch  $2 \times 50$  g Aluminiumchlorid hinzu, destillierte den Schwefelkohlenstoff ab, erhielt den dunkelroten, zähen Rückstand noch 4 Stunden auf dem Wasserbad und leitete dann nach Zusatz von Eis und Salzsäure Wasserdampf durch die Masse. Das Diketon ging nahezu rein über. Die Ausbeute betrug an nähernd die Hälfte vom Gewicht des angewandten Xylenoläthers.

2. Zu einem Gemisch von 10 g freiem Xylenol, 25 g Acetylchlorid und 150 ccm Schwefelkohlenstoff gab man unter Kühlung allmählich 60 g Aluminiumchlorid, erwärme 1 Stunde gelinde, destillierte das Lösungsmittel ab und zersetze den Rückstand mit Eis und Salzsäure. Das abgeschiedene, dunkelgefärbte Diketon wurde auf Ton getrocknet und dann aus Benzin umkristallisiert.

Bei zwei derartigen Versuchen wurden etwa zwei Drittel vom Gewicht des Xylenols an reinem Diketon gewonnen, doch wird sich vermutlich die Ausbeute noch steigern, und andererseits die Menge des verbrauchten Aluminiumchlorids verringern lassen. Systematische Versuche sind darüber noch nicht angestellt worden<sup>1)</sup>. Bei Verarbeitung größerer Mengen krystallisiert man das Rohprodukt statt aus Benzin besser aus Methylalkohol um.

*Dioxim.* Wurde ähnlich wie das Oxim des Monoketons dargestellt.

Derbe, weiße Platten aus Benzol. Schmp. 173—174°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heißem Wasser, mäßig in kaltem Benzol, schwer in Benzin und Petroläther.

0.2108 g Sbst.: 21.2 ccm N (16°, 743 mm).

$C_{19}H_{16}O_3N_2$ . Ber. N 11.9. Gef. N 11.6.

*p-Benzolazo-diaceto-xylenol.* Zu einer Lösung von 2 g = 1 Molgew. Oxydiketon und 1.17 g = 3 Molgew. Ätznatron in 117 ccm Wasser ließ man die äquimolekulare Menge Diazobenzolchlorid fließen. Die Flüssigkeit färbte sich sofort tiefrot, doch ließ man längere Zeit stehen, bevor man mit Essigsäure ansäuerte. Der Niederschlag wurde auf Ton getrocknet und aus Benzin umkristallisiert.

Derbe, rubinrote Krystalle oder flache Nadeln. Schmp. 138—139°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, mäßig in Äthylalkohol, schwer in Benzin und Petroläther.

0.1364 g Sbst.: 11.1 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{18}H_{14}O_2N_2$ . Ber. N 9.0. Gef. N 9.3.

Das Acetat des Azokörpers, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt, krystallisiert aus Methylalkohol oder Benzol in kleinen, orangefarbigen Nadeln und schmilzt bei 139—140°.

<sup>1)</sup> Es kommt bei der Reaktion auf die Einhaltung bestimmter Bedingungen an, die noch nicht genau ermittelt worden sind; denn bei einzelnen Versuchen trat starke Verschmierung ein, wodurch die Ausbeute sehr beeinträchtigt wurde.

0.1713 g Sbst.: 12.0 ccm N (17°, 727 mm).

$C_{20}H_{30}O_4N_2$ . Ber. N 8.0. Gef. N 7.9.

*o-Acetyl-derivat des p-Benzohydrazo-xylenols.* Die Lösung des eben beschriebenen Acetats in etwa der 20-fachen Menge Alkohol wurde abwechselnd mit Zinkstaub und Eisessig versetzt, bis sie völlig entfärbt war. Auf Zusatz von Wasser zum Filtrat vom Zinkschlamm fiel die Hydrazoverbindung farblos aus. Auch wenn die alkoholische Lösung längere Zeit mit Zinkstaub und Eisessig gekocht worden war, wurde der gleiche Körper erhalten.

Kleine, weiße, seideglänzende Nadeln aus viel Alkohol. Schmp. 175—176°. Unlöslich in Alkalien; leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol und Benzin.

0.2080 g Sbst.: 14.0 ccm N (14°, 737 mm).

$C_{20}H_{22}O_4N_2$ . Ber. N 7.9. Gef. N 7.8.

*o- und p-Aldehydo-symm.-m-xylenol.* (Steinich.)

Man gab 50 g Ätznatron, 50 g Wasser und 20 g Xylenol zusammen, erwärmte den entstandenen dicken Brei des Natriumsalzes auf 60—70° und gab in drei Teilen 40 g Chloroform hinzu. Nachdem das Gemisch noch längere Zeit unter Rückfluß erhitzt worden war, trieb man mit Wasserdampf den *ortho*-Aldehyd und unverändertes Phenol über, während aus dem Kolbenrückstand der *para*-Aldehyd beim Erkalten zum größten Teil auskristallisierte. Der Rest wurde dem Filtrat durch Äther entzogen.

*2-Oxy-4,6-dimethyl-benzaldehyd.* Das Gemisch von *ortho*-Aldehyd und Xylenol schüttelte man in ätherischer Lösung mehrere Stunden mit konzentrierter Natriumbisulfatlösung, zersetzte das ausgeschiedene Reaktionsprodukt mit Soda und trieb den Aldehyd wiederum mit Wasserdampf über. Aus dem Destillat schied er sich in feinen, weißen Nadeln ab, die noch einmal aus stark verdünntem Methylalkohol umkristallisiert wurden. Die Ausbeute war gering.

Der Körper besitzt einen angenehmen Geruch und ist in allen organischen Mitteln leicht löslich. Schm. 48—49°. In Alkalien löst sich die Substanz mit gelber Farbe; von Eisenchlorid wird sie violett gefärbt.

0.1807 g Sbst.: 0.4763 g CO<sub>2</sub>, 0.1073 g H<sub>2</sub>O.

$C_9H_{10}O_2$ . Ber. C 72.0, H 6.7.

Gef. » 71.9, » 6.6.

*4-Oxy-2,6-dimethyl-benzaldehyd.* Das *para*-Derivat schmolz in Übereinstimmung mit der Angabe von Gattermann<sup>1)</sup> bei 190° und

<sup>1)</sup> A. 357, 328 [1907].

krystallisierte aus Alkohol in glänzenden, derben Prismen. Die Ausbeute war erheblich besser als die an *ortho*-Verbindung; jedoch verdient als Darstellungsmethode das Gattermannsche Blausäure-Verfahren bei weitem den Vorzug, da dieses, wie der Autor angibt und wir bestätigen können, den Körper in annähernd quantitativer Ausbeute liefert.

Den Methyläther dieses Oxyaldehyds erhielt Gattermann<sup>1)</sup> aus Xylenolmethyläther, Blausäure und Chlorzink als schwach gelb gefärbtes Öl, das beim Abkühlen zu farblosen Nadeln vom Schmp. 18° erstarrte. Der völlig reine Körper schmilzt höher, denn ein Präparat, das wir durch Methylierung des Oxyaldehyds darstellten, wurde nach dem Eindunsten seiner ätherischen Lösung bereits bei Zimmertemperatur fest und krystallisierte aus niedrig siedendem Petroläther in weißen Nadeln vom Schmp. 45—47°.

*o- und p-Nitro-symm.-m-xylenol.* (Steinich.)

Die Nitrierung des Xylenols wurde nach der von Gattermann<sup>2)</sup> für die Darstellung der Mononitrophenole gegebenen Vorschrift durchgeführt. Bei der Behandlung des Rohproduktes, eines schwarz-grünen Öles, mit Wasserdampf ging das *o*-Derivat in gelben Kristallen über. Aus 20 g Xylenol wurden etwa 6 g von dieser Substanz gewonnen. Die in größerer Menge entstandene *p*-Verbindung krystallisierte aus dem mit Kochsalz versetzten Kolbeninhalt zum Teil beim Erkalten aus; zum Teil wurde sie aus dem harzigen Rückstand durch Auskochen mit mäßig starker Salzsäure gewonnen.

Das *o*-Nitro-Derivat krystallisiert aus Ligroin oder verdünntem Methylalkohol in feinen, citronengelben Nadeln und schmilzt bei 66°. Leicht löslich in den organischen Mitteln mit Ausnahme von Ligroin und Petroläther.

0.2133 g Sbst.: 15.3 ccm N\* (17°, 762 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. N 8.4. Gef. N 8.3.

Zur Umwandlung in sein Benzoat wurde der Körper 3 Stunden mit der äquimolekularen Menge Benzoylchlorid auf 160—170° erhitzt und das Reaktionsprodukt nach dem Verreiben mit Sodalösung aus Ligroin umkrystallisiert.

Flache, farblose, glasglänzende Prismen vom Schmp. 71—72°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie die der Stammsubstanz.

0.3271 g Sbst.: 15.3 ccm N\* (18°, 762 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. N 5.2. Gef. N 5.4.

<sup>1)</sup> a. a. O., S. 362.

<sup>2)</sup> Praxis des organischen Chemikers, 12. Aufl., S. 276 [1914].

Durch Zink und Eisessig wird die Substanz zum *N*-Benzoat des *o*-Amino-*symm.-m*-xylenols (s. oben) reduziert.

Das *para*-Nitroderivat krystallisiert aus Ligroin in kleinen, gelblichen, glasglänzenden Prismen. Schmp. 107—108°. Im allgemeinen etwas schwerer löslich als das Isomere.

0.3851 g Sbst.: 28.4 ccm N\* (28°, 761 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. N 8.4. Gef. N 8.3.

*p-Nitroso-symm.-m-xylenol.* (Steinich.)

Als man zu einer stark verdünnten Lösung von Xylenol und Natriumnitrit in eiskalter Natronlauge allmählich in kleinen Mengen dünne Essigsäure gab, trübe sich die Flüssigkeit zuerst und schied dann im Laufe von 24 Stunden einen tiefbraun gefärbten Niederschlag ab. In verdünntem Ammoniak löste sich die Substanz zum größten Teil mit dunkelgrüner Farbe; aus dem Filtrat fiel auf Zusatz die Nitrosoverbindung nunmehr hellbraun aus und war nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol nur noch schwach bräunlich gefärbt.

Kleine, glänzende Prismen vom Schmp. 182—183°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Ligroin.

0.1284 g Sbst.: 0.2986 g CO<sub>2</sub>, 0.0724 g H<sub>2</sub>O. — 0.1891 g Sbst.: 16.4 ccm N\* (29°, 756 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 63.6, H 6.0, N 9.3.

Gef. » 63.4, » 6.3, » 9.3,

*Bromderivate.* (Steinich.)

*Monobromderivat* (*p*-Brom-*symm.-m*-xylenol (?)). Zu einer Lösung von Xylenol in Eisessig läßt man langsam unter guter Kühlung und Umrühren die äquimolekulare Menge von Brom, die mit Eisessig auf das zehnfache Volumen verdünnt ist, fließen. Beim Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Soda scheidet sich das Reaktionsprodukt in festem Zustand aus. Man trocknet auf Ton und kristallisiert kleinere Mengen aus Ligroin, größere aus Benzol um.

Derbe, flache, glasglänzende Nadeln vom Schmp. 115—116°. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig und Benzol, schwerer in Ligroin.

0.1403 g Sbst.: 0.1311 g AgBr.

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>OBr. Ber. Br 39.8. Gef. Br 39.8.

Kuppelt man die Substanz in alkalischer Lösung mit Diazobenzol, so scheidet sich sofort ein braungelber, alkaliunlöslicher Körper aus, dessen nähere Untersuchung noch aussteht. Ein *o*-Brom-xylenol würde vermutlich ein alkalilösliches Azoderivat liefern.

Die Verbindung vom Schmp. 115—116° bildet regelmäßig bei weitem das Hauptprodukt der Reaktion. Daneben finden sich im

Reaktionsgemisch mehr oder weniger Dibromderivat und entsprechend unverändertes Xylenol. Eine isomere Monobromverbindung zu isolieren, ist bis jetzt nicht gelungen.

*Dibromderivat* (*o,p*-Dibrom-*symm.-m*-xylenol). Man verfährt wie oben, nur wendet man die doppelte Menge Brom an.

Kleine, weiße Krystallchen aus niedrig siedendem Petroläther. Schmp. 73—74°. Leicht löslich in allen organischen Mitteln.

0.1875 g Sbst.: 0.2507 g Ag Br.

$C_8H_8OBr_2$ . Ber. Br 57.1. Gef. Br 56.9.

*Tribrom-symm.-m-xylenol*. Wurde gleichfalls in essigsaurer, jedoch konzentrierterer Lösung mit der berechneten Menge Brom dargestellt. Der Schmelzpunkt der Substanz wurde, übereinstimmend mit den Angaben von Noëting und Forel<sup>1)</sup>, sowie von Knoevenagel<sup>2)</sup> bei 165—166° gefunden.

Marburg, Chemisches Institut.

**210. K. v. Auwers und E. Borsche: Über die Bildung von Mono- und Dis-azoverbindungen aus Phenolen und Phenoläthern.**

(Eingegangen am 8. Oktober 1915.)

Bei der Arbeit von Michaelis und dem einen von uns<sup>3)</sup> über den gleichen Gegenstand waren noch einige Fragen übrig geblieben, zu deren Beantwortung wir die im Folgenden besprochenen Versuche angestellt haben.

Durch jene früheren Untersuchungen war im wesentlichen gezeigt worden, daß die Kuppelungsfähigkeit von Phenolen und Phenoläthern im allgemeinen mit der Zahl der in ihren Molekülen vorhandenen Alkylgruppen steigt, und daß im besonderen hierbei den *meta*-ständigen Alkylen die größte Wirksamkeit zukommt. Es waren jedoch bisher nur ein- und zweifach alkylierte Phenole in dieser Richtung untersucht worden, und es blieb noch festzustellen, ob der Zutritt eines dritten und vierten Alkyls das Kuppelungsvermögen dieser Substanzen noch mehr steigern oder im Gegenteil abschwächen würde.

<sup>1)</sup> B. 18, 2679 [1885].

<sup>2)</sup> A. 281, 122 [1894].

<sup>3)</sup> B. 47, 1275 [1914].