

vorigen Versuch nichts über Toluolbildung ausgesagt werden. Vielleicht war wegen der niedrigen Siedetemperatur des Gemisches gegenüber dem Xylol die Reaktionstemperatur zu niedrig; die Versuche werden daher fortgesetzt werden.

#### Zusammenfassung.

1. Durch Kochen von Xylol mit 2—4 % Aluminiumchlorid gelingt es, etwa 12 % Toluol zu erhalten. (Daneben entstehen etwas Benzol, andererseits höher methylierte Produkte als Xylol.)

2. Verwendet man statt Xylol sogenanntes Lösungsbenzol I, ein Gemisch alkylierter Benzole, so ist die Ausbeute an Toluol schlecht. Bildung niedriger siedender Produkte findet allerdings statt. Bei Lösungsbenzol II werden keine niedriger siedenden Produkte gebildet. Vermutlich sind im Lösungsbenzol II Stoffe enthalten, die das Aluminiumchlorid in anderer Weise verbrauchen.

3. Durch gewaltsame Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzol findet eine Zersplitterung des Benzols zwar statt, aber Toluol bildet sich nur in unwesentlicher Menge.

4. Die Versuche, vom Xylol die eine Methylgruppe auf Benzol zu übertragen unter gleichzeitiger Benutzung der ab- und aufbauenden Wirkung des Aluminiumchlorids haben noch keine entscheidenden Resultate ergeben. Die Versuche werden fortgesetzt.

Mülheim-Ruhr, im Mai 1916.

#### 157. Riko Majima und Yoshitaro Okazaki: Zur Kenntnis des 2.3-Dioxy-toluols (Isohomobrenzcatechins) und über die Nitroderivate seiner Methyläther.

(Eingegangen am 2. Juni 1916.)

2.3-Dioxytoluol, das schon vor langer Zeit von Limpach<sup>1)</sup> dargestellt worden war, gewinnt nun dadurch von neuem an Interesse, daß es das niedrigste Homologe des Hydro-urushiols — 1-*n*-Pentadecyl-2.3-dioxybenzol — bildet<sup>2)</sup>. Aber die Beschreibung der ersteren Substanz ist leider unzulänglich, um aus ihr ihre vermutliche Ähnlichkeit mit dem Hydro-urushiol festzustellen. Daher schien es uns vor allem wünschenswert, diese Lücke zu ergänzen, und wir stellten 2.3-Dioxytoluol einerseits nach Limpach aus *o*-Kresol und andererseits zum ersten Mal aus *o*-Vanillin dar<sup>3)</sup>. Dabei fanden wir in der Tat, daß

<sup>1)</sup> B. 24, 4136 [1891].

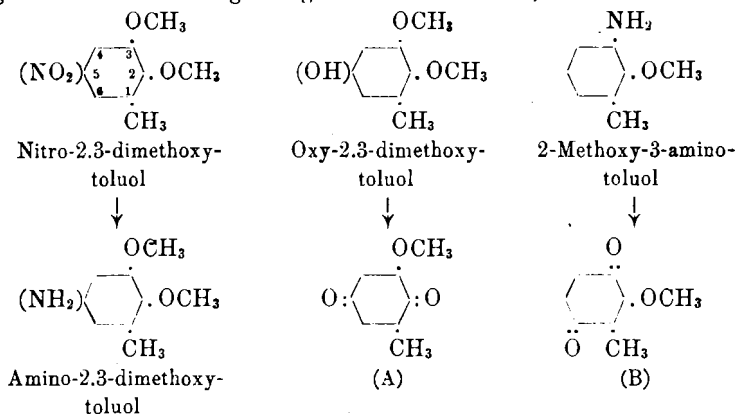
<sup>2)</sup> B. 48, 1596 [1915].

<sup>3)</sup> Auf meinen Wunsch hat Dr. Freyss in den »Fabriques de Produits chimiques de Thann et de Mulhouse« in liebenswürdiger Weise mir diese interessante Substanz zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm auch hier meinen besten Dank aussprechen möchte.

R. M.

sich das 2.3-Dioxytoluol gegen Eisenchlorid und Alkali ganz ähnlich wie das Hydro-urushiol verhielt. Außerdem lieferten bei ähnlicher Behandlung die Dimethyläther der beiden Substanzen leicht je ein Mono- und Dinitroderivat. So weit war über unsere Resultate schon kurz vorher im Zusammenhange mit der Konstitution des Hydro-urushiols referiert worden<sup>1)</sup>, und wir erlauben uns weiter unten, die experimentellen Einzelheiten mitzuteilen.

Nach Erreichung dieses ersten Zweckes bemühten wir uns, die Konstitution der Mono- und Dinitroderivate des 2.3-Dimethoxytoluols aufzuklären, da wir glauben, daß dadurch die Konstitution der in ganz ähnlicher Weise erhaltenen entsprechenden Derivate<sup>2)</sup> des Hydro-urushiol dimethyläthers — ein höheres Homologes des 2.3-Dimethoxytoluols — auch mittelbar festgestellt werden kann. Wir reduzierten das Mononitro-2.3-dimethoxytoluol zur Monoaminoverbindung und versuchten dann, die letztere zu einem Chinon zu oxydieren. Wenn sich dabei ein Chinon von der Konstitution (A) bildet, muß die Nitrogruppe in der Stellung (5), wenn aber ein andres Chinon (B) entsteht, muß sich die Nitrogruppe in der Stellung (6) befinden. Wenn dagegen kein Chinon in dem Oxydationsprodukte zu finden ist, wird die Stellung (4) für die Nitrogruppe sehr wahrscheinlich. Beim Versuch erhielten wir ein Chinon von der Formel (A) — 1-Methyl-3-methoxy-2.5-benzochinon —, das schon von Henrich und Nachtigall auf anderm Wege dargestellt worden war<sup>3)</sup>.



Da aber die Ausbeute noch viel zu wünschen übrig ließ, führten wir zuerst das Amino-2.3-dimethoxytoluol durch die Diazoreaktion ins Oxy-2.3-dimethoxytoluol über, und dann bekamen wir aus dem letzteren durch Oxydation viel leichter dasselbe Chinon. Dieses

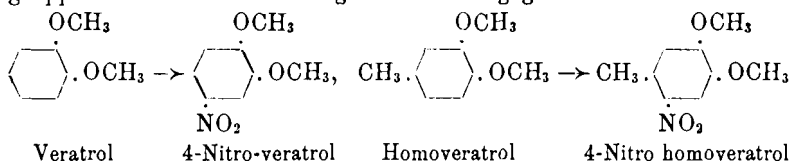
<sup>1)</sup> ibid. 1595.

<sup>2)</sup> B. 46, 4034 [1913].

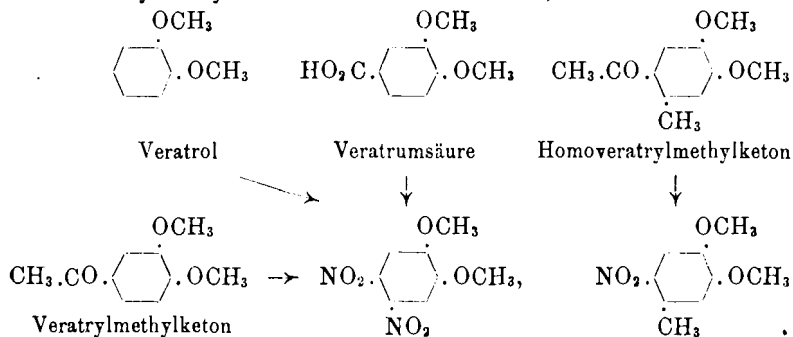
<sup>3)</sup> B. 36, 881 [1903].

Chinon wurde von uns auch als ein Nebenprodukt vom Mononitroderivat bei der Nitrierung des 2.3-Dimethoxytoluols gefunden. Das Chinon mit der Formel (B) — 1-Methyl-2-methoxy-3.6-benzochinon —, das leicht durch die Oxydation des 2-Methoxy-3-aminotoluols sich bildet, ist eine ganz andre, niedrig schmelzende Substanz. Also scheint sich die Oxy- resp. Aminogruppe in dem Oxy- resp. Amino-2.3-dimethoxytoluol in der Stellung (5) zu befinden, und infolgedessen wurde das entsprechende Nitroderivat als 5-Nitro-2.3-dimethoxytoluol erkannt. Aus Pyrogallol-*o*-aldehyd bereiteten wir noch 2.3.4-Trimethoxytoluol, dessen mit dem Methyläther des 5-Oxy-2.3-dimethoxytoluols nicht übereinstimmendes Verhalten auch nur zur Bestätigung unserer Folgerung beitrug.

Diese Resultate stimmten auch mit der schon bekannten Tatsache überein, daß beim Nitrieren von Veratrol und Homoveratrol 4-Nitroderivate entstehen, nämlich daß die *ortho*-Stellung der beiden Methoxygruppen in diesen Verbindungen schwer angegriffen wird:



Dieser Satz kommt noch deutlicher zum Ausdruck, wenn man die stärkere Einwirkung der Salpetersäure auf Veratrol und seine Derivate verfolgt. Dabei bildet sich aus Veratrol 4.5-Dinitroveratrol<sup>1)</sup>, das auch bei der stärkeren Nitrierung von Veratrumsäure und von Veratrylmethylketon sogar unter der Verdrängung der Carboxyl- resp. Acetylgruppe entsteht<sup>2)</sup>. In ähnlicher Weise bildet sich aus Homoveratrylmethylketon 4-Nitro-homoveratrol<sup>3)</sup>:

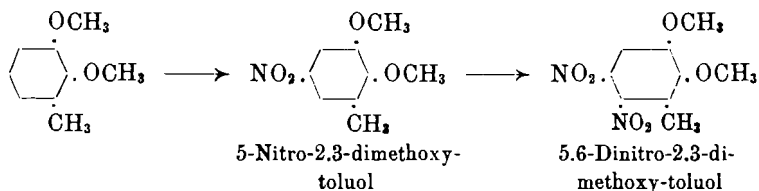


<sup>1)</sup> W. Merck, A. 108, 60 [1859]; Ch. Moureu, C. r. 125, 31 ff. [1897].

<sup>2)</sup> Tiemann und Matsumoto, B. 9, 939 [1886]; V. J. Harding, Soc. 105, 2795 [1914].

<sup>3)</sup> Harding und Weizmann, Soc. 97, 1131 [1910].

In Anbetracht dieser Tatsachen scheint es uns, daß die zweite Nitrogruppe in dem Dinitro-2.3-dimethoxytoluol sich sehr wahrscheinlich in der Stellung (6) befindet, diese Substanz also die Konstitution des 5.6-Dinitro-2.3-dimethoxy-toluols besitzt:

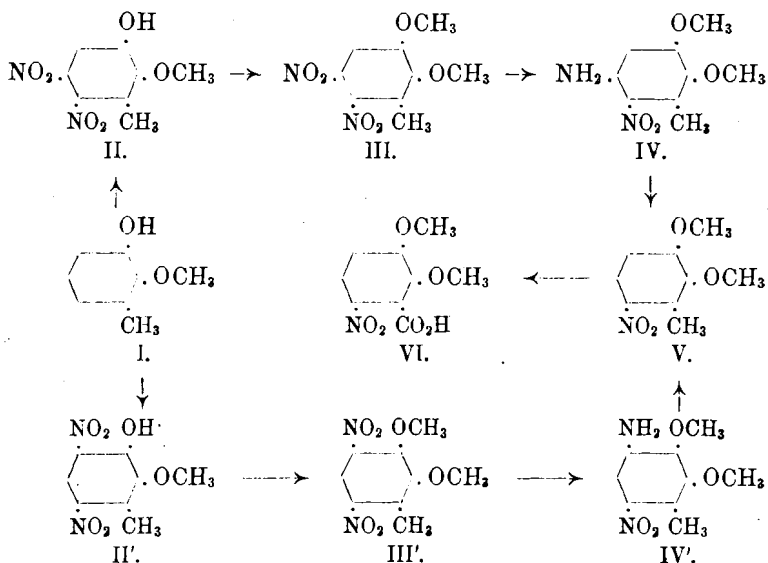


Soweit war unsere Arbeit fertig, als wir sie mit andern, kürzlich von dem einen von uns mitgeteilten Abhandlungen<sup>1)</sup> über Japanlack zusammen veröffentlichen wollten. Dann aber fanden wir, daß die beiden Nitroderivate schon in einer von J. C. Cain und Simonsen<sup>2)</sup> mitgeteilten, aber von uns leider bis dahin übersehenen Arbeit »Nitroacids Derived from 2.3-Dimethoxybenzoic Acid and 4-Methoxyphthalic Acid« beschrieben worden waren. Für die Identifizierung einiger Oxydationsprodukte von Nitro-santalin-dimethyläther wurde es für die beiden englischen Chemiker nötig, das noch fehlende Isomere unter solchen Nitrosäuren ausfindig zu machen. Aus 2.3-Dimethoxytoluol stellten sie eine mit unserm Mononitroderivat identische Substanz dar, die dann durch Oxydation in eine Mononitro-2.3-dimethoxybenzoesäure übergeführt wurde. Da beim Erhitzen mit Anilin die letztere Nitrosäure 4-Nitro-veratrol lieferte, wurde die Säure als 5-Nitro-2.3-dimethoxybenzoesäure und folglich das Ausgangsmaterial als 5-Nitro-2.3-dimethoxytoluol erkannt. Also durch eine von uns ganz unabhängige Methode wurde unsere Schlußfolgerung bestätigt. Um die noch fehlende 4-Nitro-2.3-dimethoxybenzoesäure herzustellen, arbeiteten sie weiter und nitrierten unter anderm 2-Methoxy-3-oxy-toluol (I.), wobei sie nur Dinitroderivate isolieren konnten. Aus unten noch anzugebenden Gründen wurde der Methyläther der letzteren als 5.6-Dinitro-2.3-dimethoxytoluol (III.) bezeichnet, obwohl, wie die beiden Forscher auch schon hervorhoben, auch die Formel 4.6-Dinitro-2.3-dimethoxytoluol (III') sehr wahrscheinlich erschien. Mit Ammoniumsulfid partiell reduziert, lieferte ihr Dinitro-dimethoxytoluol mit guter Ausbeute nur ein einziges Nitramin; daraufhin hielten sie sich für berechtigt, die mehr unsymmetrische Verteilung, also die 5.6-Stellung der beiden Nitrogruppen zu begründen. Das durch die Diazoreaktion aus dem Nitroamin gebildete 6-Nitro-2.3-dimethoxytoluol (V.) läßt sich leicht in die schon längst bekannte 6-Nitro-2.3-dimethoxybenzoesäure

<sup>1)</sup> B. 48, 1593, 1598, 1603, 1607 [1915].

<sup>2)</sup> Soc. 105, 156 [1914].

(VI.) überführen. Diese Tatsache zeigte über allen Zweifel, daß sich eine Nitrogruppe in der Stellung (6) befindet.

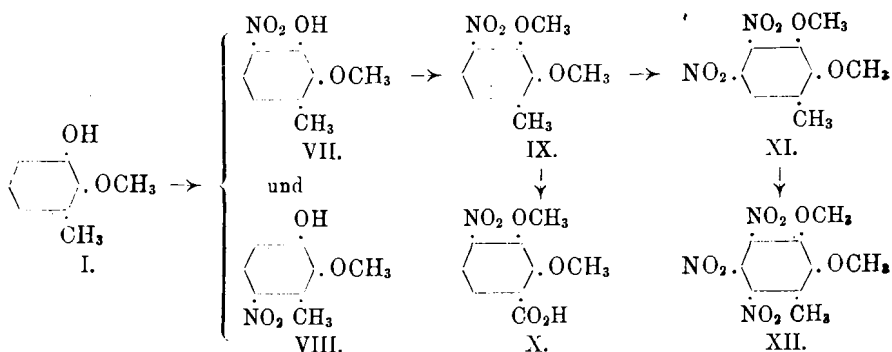


Aber hier stießen wir auf eine Schwierigkeit, da der Schmelzpunkt unseres 5.6-Dinitro-2.3-dimethoxytoluols mit dem der gleichnamigen Cain-Simonsenschen Verbindung nicht übereinstimmte. Wir reduzierten dann unsere Dinitroverbindung zu dem Nitramin, dessen Schmelzpunkt sich wiederum von dem der entsprechenden Cain-Simonsenschen Substanz unterschied. Wir geben hier die von einander abweichenden Schmelzpunkte an.

	5.6-Dinitro-2.3-dimethoxytoluol	5-Amino-6-nitro-2.3-dimethoxytoluol
Cain-Simonsen . . . .	76—77°	95°
Majima-Okazaki . . .	105—106°	112—113°

Wir sahen uns gezwungen, unsere Mitteilung zu verschieben, bis der Grund dieser Diskrepanz ganz klar gemacht worden war, und dies war bald gelungen. Durch die Diazoreaktion läßt sich unser Nitramin auch in dasselbe 6-Nitro-2.3-dimethoxytoluol (V.) wie das Cain-Simonsensche Nitramin verändern. Nun wird es klar, daß unsere Dinitroverbindung wirklich das wahre 5.6-Dinitro-2.3-dimethoxytoluol (III.) sein muß, da es aus dem 5-Nitro-Derivat durch weitere Nitrierung gewonnen wird. Dann muß der Cain-Simonsenschen Dinitroverbindung, entgegen ihrer Annahme, die andre alternative Konstitution 4.6-Dinitro-2.3-dimethoxytoluol (III'.) zukommen, und folglich muß ihr Nitramin 4-Amino-6-nitro-2.3-dimethoxytoluol (IV'.) sein.

Wenn unsere Schlußfolgerung wirklich richtig ist, müssen wir durch die gemäßigte Nitrierung des 2-Methoxy-3-oxytoluols (I.) zwei Mononitroderivate — also 4-Nitro- (VII.) und 6-Nitro- (VIII.) — erhalten, und das erstere von ihnen muß als ein *o*-Nitrophenolderivat mit Wasserdampf flüchtig sein. In der Tat wurden nicht nur alle unsere Erwartungen verwirklicht, sondern wir konnten durch die Methylierung des 4-Nitro-3-oxy-2-methoxytoluols (VII.) und darauf folgende Oxydation die noch fehlende und von Cain und Simonsen<sup>1)</sup> eifrig gesuchte 4-Nitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure (X.) darstellen. Es sind ganz wenig gelblich gefärbte Nadeln vom Schmp. 94—95°:



Aus der leichten Nitrierbarkeit der Stellung (5) in 2.3-Dimethoxytoluol folgerten wir weiter, daß wir durch die erneute Nitrierung des 4-Nitro-2.3-dimethoxytoluols (IX.) erst 4.5-Dinitro- (XI.), dann zuletzt 4.5.6-Trinitroderivat (XII.) erhalten würden, welches letzteres sich auch aus 4.6-Dinitro-2.3-dimethoxytoluol (III') in ähnlicher Weise ableiten lassen würde. Alle diese Voraussetzungen bestätigten sich sofort. Es ist nicht ohne Interesse, zu bemerken, daß hier alle theoretisch möglichen Nitroderivate des 2.3-Dimethoxytoluols vollständig dargestellt werden konnten, deren Schmelzpunkt hier angegeben wird.

Die Nitroderivate des 2.3-Dimethoxytoluols.

Zahl der Nitrogruppe	Mono-			Di-			Tri-
Stellung der Nitrogruppe	4	5 <sup>2)</sup>	6	4.5	5.6	4.6	4.5.6
Schmelzpunkt	flüssig	75—76°	45—46°	126—127°	105—106°	76—77°	131—132°

<sup>1)</sup> Siehe auch Simonsen und Nayak, Soc. 107, 828 [1915].

<sup>2)</sup> Cain und Simonsen gaben für diese Substanz den Schmp. 175—176° an, aber es liegt dort offenbar ein Druckfehler vor, der in der Literatur korrigiert werden muß.

## Experimenteller Teil.

2-Methoxy-3-oxy-toluol,  $(\text{CH}_3)^1(\text{CH}_3\text{O})^2(\text{OH})^3\text{C}_6\text{H}_3$ .

Nach Limpach kann man aus *o*-Kresol über mehrere intermediäre Verbindungen diese Substanz erreichen. Nach seiner Angabe soll das Phenol selbst bei  $39^{\circ 1)}$  schmelzen, aber unsere Beobachtung machte eine kleine Korrektur dafür nötig. Es bildet vielmehr eine bei  $208-209^{\circ}$  siedende Flüssigkeit, die sich an der feuchten Luft allmählich mit einem halben Molekül Krystallwasser in blättrige Krystalle verändert. Auch durch die Abkühlung der heißen, gesättigten, wäßrigen Lösung dieses Phenols bilden sich leicht dieselben Krystalle. Diese Krystalle schmelzen bei  $39^{\circ}$ , aber sie verflüssigen sich, im Exsiccator über konzentrierte Schwefelsäure aufbewahrt, wieder.

I. Analyse der Krystalle. 0.1842 g Sbst.: 0.4339 g  $\text{CO}_2$ , 0.1204 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
— 0.1234 g Sbst.: 0.2928 g  $\text{CO}_2$ , 0.0836 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{10} + \text{O}_2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Ber. C 65.27, H 7.53.  
Gef. » 64.24, 64.71, » 7.31, 7.51.

II. Analyse der öligen, reinen Substanz. 0.1120 g Sbst.: 0.2854 g  $\text{CO}_2$ , 0.0771 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Ber. C 69.53, H 7.30.  
Gef. » 69.50, » 7.72.

2-Oxy-3-methoxy-toluol,  $(\text{CH}_3)^1(\text{OH})^2(\text{CH}_3\text{O})^3\text{C}_6\text{H}_3$ .

Durch die Reduktion des *o*-Vanillins nach der Clemmensen'schen Methode konnten wir diese neue Substanz erhalten. 80 g amalgamiertes Zink und 220 ccm Salzsäure (2 Vol. konzentrierte Säure + 1 Vol. Wasser) wurden unter Rückfluß über einem Sandbade gekocht, und da hinein wurden 15 g *o*-Vanillin und 100 ccm Salzsäure derselben Konzentration in kleinen Portionen innerhalb 3 Stunden zugegeben. Nach weiterem 2-stündigen Kochen wurde der Kolbeninhalt mit Wasserdampf abdestilliert und das Destillat ausgeäthert; nach Abdampfen der gewaschenen und getrockneten ätherischen Lösung blieben 6.2 g weiße Krystalle zurück. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bilden sie weiße Prismen vom Schmp.  $41-42^{\circ}$  und riechen stärker kreosolartig als das isomere 2-Methoxy-3-oxytoluol. In dem Destillationskolben blieb viel harzartige Substanz zurück.

0.1810 g Sbst.: 0.4604 g  $\text{CO}_2$ , 0.1150 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Ber. C 69.52, H 7.30.  
Gef. » 69.38, » 7.10.

Durch Eisenchlorid färbt sich diese Substanz in alkoholischer Lösung rötlichbraun, in wäßriger Lösung erzeugt sie dieselbe Färbung und einen krystallinischen Niederschlag von derselben Farbe.

<sup>1)</sup> B. 24, 4136 [1891].

2.3-Dioxy-toluol (Iso-homobrenzcatechin),  $(\text{CH}_3)^1(\text{OH})^2\text{C}_6\text{H}_3$ .

Aus den beiden Methyläthern kann man durch 3-stündiges Erhitzen im Einschmelzrohr bei  $150^\circ$  mit der 3-fachen Menge Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.48) leicht die Methylgruppe entfernen. Das so gebildete 2.3-Dioxytoluol siedet bei  $134\text{--}136^\circ$  unter 15 mm Druck und erstarrt zu äußerst hygroskopischen Krystallen, die bei ungefähr  $45^\circ$  schmelzen.

0.2095 g Sbst.: 0.5172 g  $\text{CO}_2$ , 0.1191 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ . Ber. C 67.71, H 6.50.

Gef. » 67.33, » 6.37.

Die wäßrige Lösung dieser Substanz färbt sich durch Eisenchlorid erst braun und dann schwarz, wobei sich, wenn die Lösung konzentriert ist, ein violett-schwarzer Niederschlag bildet, während sie sich in alkoholischer Lösung erst vorübergehend grün, dann schwarz färbt. Die letztere Lösung färbt sich durch Alkali erst schmutzigrün, dann braun und schließlich bräunlichrot. Kurz gesagt, Isohomobrenzcatechin zeigt dem Hydro-urushiol sehr ähnliche Farbenreaktionen.

2.3-Dimethoxy-toluol,  $(\text{CH}_3)^1(\text{CH}_3\text{O})_2^{2,3}\text{C}_6\text{H}_3$ .

Besonders leicht läßt sich 2-Methoxy-3-oxytoluol in alkalischer Lösung mittels Methylsulfat methylieren, während 2-Oxy-3-methoxytoluol für die Methylierung des 2-stündigen Erhitzens im Einschmelzrohr bei  $110\text{--}120^\circ$  mit alkoholischem Kali und Jodmethyl bedarf. 2.3-Dimethoxytoluol siedet bei  $202\text{--}203^\circ$ .

0.1072 g Sbst.: 0.2785 g  $\text{CO}_2$ , 0.0742 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ . Ber. C 71.01, H 7.94.

Gef. » 70.85, » 7.75.

5-Nitro-2.3-dimethoxy-toluol,  $(\text{CH}_3)^1(\text{CH}_3\text{O})_2^{2,3}(\text{NO}_2)^5\text{C}_6\text{H}_2$ .

5 g 2.3-Dimethoxytoluol wurden in 75 ccm Eisessig gelöst und mit dem Gemisch von 15 g Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) und 25 ccm Eisessig versetzt, worauf die Flüssigkeit eine rötlichbraune Farbe annahm. Nach einigen Minuten wurde es mit Wasser verdünnt und die ausgeschiedenen Krystalle aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Sie bildeten fast farblose Nadeln vom Schmp.  $75\text{--}76^\circ$ . Später fanden wir, daß diese Substanz schon von Cain und Simonsen in etwas von uns abweichender Weise dargestellt worden war<sup>1)</sup>, und daß sie nach ihrer Angabe bei  $175\text{--}176^\circ$  schmelzen soll. Wir stellten aber fest, daß das nach ihrer Methode erhaltene Präparat auch ganz identisch mit unserem Produkt ist und ebenfalls bei  $75\text{--}76^\circ$  schmilzt.

0.1548 g Sbst.: 9.85 ccm N ( $16^\circ$ , 751.2 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ . Ber. N 7.11. Gef. N 7.30.

<sup>1)</sup> Soc. 105, 156 [1914].



1-Methyl-3-methoxy-2.5-benzochinon,  $(\text{CH}_3)^1(\text{CH}_3\text{O})^3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2$ .

Die rötlichbraune, wäßrige Mutterlauge der 5-Nitro-Verbindung wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert, ausgeäthert und nach dem Abdampfen des Äthers mit Wasserdampf abdestilliert, und das Destillat nochmals ausgeäthert. Beim Abdampfen der getrockneten ätherischen Lösung blieben schöne, gelbe Krystalle, die die Chinonreaktionen zeigten. Für die Reinigung reduzierten wir diese mit schwefliger Säure und krystallisierten das erhaltene Hydrochinon aus Benzol um, wobei der Schmelzpunkt bis  $124\text{--}127^\circ$  stieg. Wegen Materialmangels verzichteten wir auf die weitere Reinigung.

0.0947 g Subst.: 0.2130 g  $\text{CO}_2$ , 0.0560 g  $\text{H}_2\text{O}$ . \*

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$ . Ber. C 62.30, H 6.54.

Gef. » 61.34, » 6.60.

Dann oxydierten wir die wäßrige Lösung des Hydrochinons mit Eisenchlorid, ätherten sie aus, verjagten den ätherischen Auszug mit Wasserdampf und krystallisierten das aus dem Destillat erhaltene Chinon aus Ligroin um. Es schmilzt bei  $147\text{--}149^\circ$ . Die Eigenschaften und der Schmelzpunkt dieses Chinons und Hydrochinons zeigen, daß sie mit dem von Henrich und Nachtigall durch die Oxydation des Reduktionsprodukts von  $\beta$ -Nitroorcin-monomethyläther,  $(\text{CH}_3)^1(\text{CH}_3\text{O})^2(\text{OH})^5(\text{NO}_2)^2\text{C}_6\text{H}_2$ , dargestellten Chinon<sup>1)</sup> — 1-Methyl-3-methoxy-2.5-benzochinon — und dem entsprechenden Hydrochinon identisch sind.

1-Methyl-2-methoxy-3.6-hydrochinon,

$(\text{CH}_3)^1(\text{CH}_3\text{O})^2(\text{OH})_2^3\text{C}_6\text{H}_2$ .

Zum Vergleich stellten wir die Substanz folgendermaßen dar: 2 g 2-Methoxy-3-amino-toluol,  $(\text{CH}_3)^1(\text{CH}_3\text{O})^2(\text{NH}_2)^3\text{C}_6\text{H}_3$ , eine der intermediären Verbindungen bei der Darstellung von 2-3-Dioxytoluol aus *o*-Kresol<sup>2)</sup>, wurden in verdünnter Schwefelsäure (14 ccm konzentrierte Säure + 40 ccm Wasser) gelöst, unter Eiskühlung mit Natriumchromat (2 g Bichromat + 10 ccm Wasser) unter gutem Schütteln allmählich versetzt und über Nacht sich selbst überlassen. Am nächsten Tage wurde es nochmals mit der doppelten Menge Bichromat versetzt und nach einigen Stunden mit Äther extrahiert. Beim Abdampfen der ätherischen Lösung blieb ein nach Benzochinon riechendes Öl zurück. Es destillierte leicht mit Wasserdampf über. Die so gereinigte Substanz krystallisierte erst beim Abkühlen mit Eis. In der wäßrigen Lösung mit Schwefligsäure-Gas reduziert, geht dieses Chinon leicht in das entsprechende Hydrochinon über, das mit Äther aufgenommen und aus Ligroin umkrystallisiert weiße Nadeln vom Schmp.  $117\text{--}118^\circ$  lieferte.

<sup>1)</sup> B. 36, 881 [1903].

<sup>2)</sup> B. 24, 4136 [1891].

0.0919 g Sbst.: 0.2094 g CO<sub>2</sub>, 0.0558 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 62.30, H 6.54.

Gef. » 62.14, » 6.83.

Mit Eisenchlorid läßt sich dieses Hydrochinon wieder in das bei gewöhnlicher Temperatur ölige Chinon oxydieren. Aber aus Materialmangel verzichteten wir vorläufig auf die Feststellung seines Schmelzpunktes und seiner Analyse.

5-Amino-2.3-dimethoxy-toluol, (CH<sub>3</sub>)<sup>1</sup>(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub><sup>2,3</sup>(NH<sub>2</sub>)<sup>5</sup>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.

5 g 5-Nitro-2.3-dimethoxytoluol in 150 ccm Äther wurde mit 30 ccm Eisessig und 15 g Zinkstaub einige Zeit geschüttelt, und zu der gelblich gefärbten Flüssigkeit wieder dieselbe Menge des Eisessigs und Zinkstaub hinzugesetzt und auf dem Wasserbade unter häufigem Schütteln einige Minuten erwärmt. Die farblos gewordene Flüssigkeit wurde abfiltriert und in das Filtrat trocknes Salzsäuregas eingeleitet, wobei sich weißes, salzsaures Salz abschied, das aus Alkohol umkrystallisiert, gegen 200° schmilzt. Die daraus hergestellte und aus Ligroin umkrystallisierte freie Base schmilzt bei 62–63° und färbt sich an der Luft allmählich violett.

0.1737 g Sbst.: 13.28 ccm N (22°, 753.2 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 8.37. Gef. N 8.56.

1 g dieser Base wurde nach der Willstätter-Dorogischen Methode<sup>1)</sup> mit verdünnter Schwefelsäure und Bleisuperoxyd oxydiert, wobei wir schöne, gelbe Nadeln vom Schmp. 146–148° erhielten, die beim Vermischen mit dem oben beschriebenen 1-Methyl-3-methoxy-2.5-benzochinon keine Schmelzpunkterniedrigung zeigten. Ausbeute nur 10 %.

5-Oxy-2.3-dimethoxy-toluol, (CH<sub>3</sub>)<sup>1</sup>(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub><sup>2,3</sup>(OH)<sup>5</sup>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.

Zu der Lösung von 3 g 5-Amino-2.3-dimethoxytoluol in verdünnter Salzsäure (2.5 ccm konzentrierte Säure + 18 ccm Wasser) wurden 1.2 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 30 g Eis hinzugefügt. Unter guter Abkühlung wurde die Lösung mit Natriumnitrit-Lösung (1.2 g Natriumnitrit + 6 ccm Wasser) versetzt und die diazotierte Lösung dann in kochende Schwefelsäure (3 ccm konzentrierte Säure + 3 ccm Wasser) eingetroppt, während gleichzeitig Wasserdampf durch den Kolben geleitet wurde. Das größtenteils in dem Kolben zurückgebliebene Reaktionsprodukt wurde in Alkali gelöst, ausgeäthert und nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdampfen des Äthers schied sich das neue Phenol in braunen Krystallen ab, die für die weitere Reinigung mit überhitztem Dampf von 150° angetrieben und aus Benzol um-

<sup>1)</sup> B. 42, 2167 [1909].

krystallisiert wurden. Ausbeute 2.4 g. Es krystallisiert in schönen, monoklinen Platten. Schmp. 140—141°.

0.1271 g Sbst.: 0.2984 g CO<sub>2</sub>, 0.0803 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 64.25, H 7.19.

Gef. » 64.04, » 7.08.

Mol.-Gew.-Bestimmung in Eisessig (kryoskopisch):

0.2566 g Sbst.: 18.53 g Eisessig,  $\Delta t$  0.325°.

Mol.-Gew. Ber. 168. Gef. 166.2.

In gleicher Weise wie beim 5-Amino-2.3-dimethoxytoluol oxydiert, lieferte dieses Phenol in erheblich besserer Ausbeute (ca. 50 %) dasselbe Chinon — 1-Methyl-3-methoxy-2.5-benzochinon — wie der erste Körper.

Dieses Phenol läßt sich sehr leicht mit Methylsulfat methylieren. In Eisessiglösung mit Salpetersäure behandelt, scheint der Methyläther hauptsächlich das oben erwähnte Chinon zu geben.

2.3.4-Trioxytoluol (*o*-Methyl-pyrogallol), (CH<sub>3</sub>)<sup>1</sup>(OH)<sub>2</sub><sup>2,3,4</sup>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.

Zur Gewinnung dieser Substanz wurde der nach der Dimroth'schen Methode<sup>1)</sup> dargestellte Pyrogallol-*o*-aldehyd mit amalgamiertem Zink in folgender Weise reduziert: Zu der kochenden Mischung von 20 g amalgamiertem Zink und Salzsäure (1 Vol. konzentrierter Säure + 1 Vol. Wasser) wurden 3 g Pyrogallol-*o*-aldehyd in kleinen Portionen gesetzt, wobei der Kolbeninhalt anfangs eine violette Farbe annahm, die aber allmählich unter Abscheidung von harzartiger Substanz verblaßte. Nach 4-stündigem Kochen wurde mit Wasser verdünnt, filtriert und das Filtrat ausgeäthert. Die durch Schütteln mit Natriumbisulfatlösung gereinigte ätherische Lösung gab beim Abdampfen 1.1 g leicht braun gefärbte Krystalle, die durch Sublimieren unter Vakuum gereinigt, rein weiße Nadeln vom Schmp. 140—141° lieferten.

0.1602 g Sbst.: 0.3519 g CO<sub>2</sub>, 0.0807 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 59.97, H 5.75.

Gef. » 59.87, » 5.63.

Diese Substanz wurde dann in methylalkoholischer Lösung in Wasserstoff-Atmosphäre durch Erwärmen mit Natriummethylat und Jodmethyl in Trimethyläther verändert. Der in Alkali lösliche, noch unvollkommen methylierte Teil wurde nochmals mit Alkali und Jodmethyl in eingeschmolzenem Rohr erhitzt. Das so erhaltene 2.3.4-Trimethoxytoluol in gleicher Weise wie das 2.3.5-Trimethoxytoluol nitriert, scheint hauptsächlich krystallinische Nitroverbindung zu geben. Obwohl wir wegen des Materialmangels eingehendere Untersuchungen nicht ausführen konnten, war die Verschiedenheit der beiden Trimethyläther in ihrem Verhalten gegen Salpetersäure unverkennbar.

<sup>1)</sup> O. Dimroth und Zoepfritz, B. 35, 993 [1902].

5.6-Dinitro-2.3-dimethoxy-toluol,  
 $(\text{CH}_3)^1(\text{CH}_3\text{O})_2^{2,3}(\text{NO}_2)_2^{5,6}\text{C}_6\text{H}$ .

5-Nitro-2.3-dimethoxytoluol wurde mit reiner Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.52 kurze Zeit erwärmt und nach dem Abkühlen mit Wasser versetzt, wobei sich die Dinitroverbindung ausschied, die, aus heißem Alkohol umkrystallisiert, lange, prismatische Krystalle vom Schmp. 105—106° bildet.

0.1486 g Sbst.: 14.95 ccm N (15.5°, 759.5 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$ . Ber. N 11.57. Gef. N 11.68.

5-Amino-6-nitro-2.3-dimethoxy-toluol,  
 $(\text{CH}_3)^1(\text{CH}_3\text{O})_2^{2,3}(\text{NH}_2)^5(\text{NO}_2)^6\text{C}_6\text{H}$ .

2 g 5.6-Dinitro-2.3-dimethoxytoluol wurden in 10 ccm Alkohol gelöst, mit 1 ccm konzentriertem Ammoniak versetzt, bei 40° mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt und ca. 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Die von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltrierte Lösung wurde mit Wasser verdünnt; aus dem entstehenden Niederschlag kann man das gebildete Nitramin durch Extrahieren mit verdünnter Salzsäure und darauffolgenden Ammoniakzusatz zu der Säurelösung isolieren. Aus Ligroin umkrystallisiert, bildet das Nitramin orangefarbene, schöne Krystalle vom Schmp. 112—113°.

0.1226 g Sbst.: 14.0 ccm N (18°, 754.8 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ . Ber. N 13.23. Gef. N 13.2.

6-Nitro-2.3-dimethoxy-toluol,  $(\text{CH}_3)^1(\text{CH}_3\text{O})_2^{2,3}(\text{NO}_2)^6\text{C}_6\text{H}_2$ .

Diese Substanz kann man leicht aus 5-Amino-6-nitro-2.3-dimethoxytoluol nach der Cain und Simonsenschen Methode durch Behandlung mit Amylnitrit in alkoholischer Lösung mit guter Ausbeute bekommen. Sie schmilzt bei 45—46°, zeigte kein Gewichtsabnahme auch bei langem Erwärmen auf 35° im Vakuum über Phosphorpentoxyd und enthält also entgegen den Cainschen Angaben kein Krystallwasser.

0.1208 g Sbst.: 0.2420 g  $\text{CO}_2$ , 0.0630 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ . Ber. C 54.80, H 5.62.

Gef. » 54.63, » 5.84.

4-Nitro-2-methoxy-3-oxy-toluol,  $(\text{CH}_3)^1(\text{CH}_3\text{O})^2(\text{OH})^3(\text{NO}_2)^4\text{C}_6\text{H}_2$ ,  
 und 6-Nitro-2-methoxy-3-oxy-toluol,  
 $(\text{CH}_3)^1(\text{CH}_3\text{O})^2(\text{OH})^3(\text{NO}_2)^6\text{C}_6\text{H}_2$ .

3 g 2-Methoxy-3-oxytoluol wurden in gleichen Teilen Eisessig gelöst und unter guter Kühlung im Kältegemisch langsam und unter stetem Schütteln mit 4.8 g in 9 g Eisessig gelöster Salpetersäure (spez. Gewicht 1.4) versetzt, wobei die Temperatursteigerung über —10° vorsichtig zu vermeiden ist. Nach 30 Minuten Stehen in dem Kältegemisch wurde der Kolbeninhalt auf Eis gegossen und ausgeäthert. Durch das beim Abdampfen des Äthers zurückgebliebene

Harz wurde Wasserdampf geleitet, wobei die 4-Nitroverbindung leicht herausdestilliert und schon im Kühlrohr krystallinisch erstarrte. Aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, bilden sich gelbe Nadeln vom Schmp. 59—60°. Ausbeute 0.5 g.

0.1510 g Sbst.: 10.8 ccm N (27°, 759.2 mm).

$C_8H_9O_4N$ . Ber. N 7.64. Gef. N 7.88.

Der Inhalt im Destillierkolben wurde dann ausgeäthert; nach dem Abdampfen des Äthers wurde der harzartige Rückstand mit konzentrierter Kalilauge versetzt, das ausgeschiedene Salz durch Asbest filtriert und auf Tonplatten getrocknet. Das daraus frei gemachte Phenol wurde mit Ligroin wiederholt ausgekocht. Beim Einengen der Ligroinlösung schied sich die 6-Nitroverbindung als weiße Krystalle vom Schmp. 91—92° aus. Ausbeute 0.2 g.

0.1222 g Sbst.: 8.10 ccm N (15°, 760 mm).

$C_8H_9O_4N$ . Ber. N 7.64. Gef. N 7.76.

Auch bei dieser milderen Nitrierung war die gleichzeitige Bildung von einer kleinen Menge der 4.6-Dinitroverbindung unvermeidlich, während bei der Nitrierung nach Cain-Simonsenscher Methode auch die Entstehung von etwas 4- und 6-Mononitroderivat von uns beobachtet worden war. 6-Nitro-2-methoxy-3-oxytoluol läßt sich leicht in alkalischer Lösung mit Methylsulfat methylieren. Das Produkt erwies sich ganz identisch mit dem schon beschriebenen 6-Nitro-2.3-dimethoxytoluol vom Schmp. 45—46°.

4-Nitro-2.3-dimethoxy-toluol,  $(CH_3)^1(CH_3O)_2^{2,3}(NO_2)^4C_6H_2$ .

Die Methylierung von 4-Nitro-2-methoxy-3-oxytoluol geht viel schwerer vor sich und gelang uns erst durch 7-stündiges Erwärmen eines Gemisches von trockenem Kaliumsalz und Jodmethyl auf 115—120° im Einschmelzrohr. Aus 2 g Phenol bekamen wir 1.2 g öligen Äther. Dieser neue Äther — 4-Nitro-2.3-dimethoxytoluol — wurde sofort zum folgenden Versuch verwandt.

4-Nitro-2.3-dimethoxybenzoesäure,  
 $(CO_2H)^1(NO_2)^4(CH_3O)_2^{2,3}C_6H_2$ .

1 g 4-Nitro-2.3-dimethoxytoluol wurde mit 120 ccm 5-proz. Kaliumpermanganatlösung und 50 ccm 2-n. Kaliumcarbonatlösung unter Rückfluß ca. 4½ Stunden gekocht, wobei das Permanganat sich vollständig entfärbte. Nach dem Abkühlen wurde filtriert und das Mangandioxyd mit warmem Wasser gut gewaschen. Nach dem Ausäthern wurden das Filtrat und Waschwasser zusammen auf dem Wasserbade bis zu kleinem Volumen eingeeengt und angesäuert. Die ausgeschiedenen Krystalle wogen 0.6 g. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, schieden sich ganz hellgelbe, nadelige Krystalle vom Schmp. 94—95°

ab. Diese sind nichts anderes als das von Cain und Simonsen eifrig gesuchte und noch nicht gefundene 4-Nitroderivat der 2,3-Dimethoxy-benzoesäure.

0.1234 g Subst.: 0.2136 g CO<sub>2</sub>, 0.0474 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N. Ber. C 47.56, H 3.99.

Gef. » 47.21, » 4.30.

4,5-Dinitro-2,3-dimethoxy-toluol, (CH<sub>3</sub>)<sup>1</sup>(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub><sup>2,3</sup>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>4,5</sup>C<sub>6</sub>H.

4-Nitro-2,3-dimethoxytoluol wurde in gleichen Teilen Eisessig gelöst und mit 4 Tln. Salpetersäure (spez. Gewicht 1.52), die mit derselben Menge Eisessig verdünnt ist, versetzt und kurze Zeit bis zum Sieden erwärmt. Aus der sofort abgekühlten und mit Wasser verdünnten Lösung schieden Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 126—127° schmolzen. Nach der Analyse hatten sie die Zusammensetzung der Dinitroverbindung.

0.1186 g Subst.: 12.2 ccm N (16°, 755.1 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 11.57. Gef. N 11.90.

Da aber dieses Dinitroderivat in seinem Schmelzpunkt weder mit 4,6- noch mit 5,6-Dinitroderivat übereinstimmte und auch beim Vermischen mit jedem einzelnen von jenen beiden eine deutliche Schmelzpunktniedrigung zeigte, muß es die theoretisch nur noch mögliche 4,5-Dinitroverbindung darstellen.

4,5,6-Trinitro-2,3-dimethoxy-toluol,

(CH<sub>3</sub>)<sup>1</sup>(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub><sup>2,3</sup>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>4,5,6</sup>C<sub>6</sub>.

4,5- oder 4,6-Dinitro-2,3-dinitrotoluol wurde mit einem Überschuß von konzentrierter Salpetersäure (spez. Gewicht 1.52) kurze Zeit bis zum Sieden erhitzt und sofort abgekühlt. Die beim Verdünnen mit Wasser ausgeschiedenen Krystalle wurden aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln. Schmp. 131—132°.

0.1026 g Subst.: 13.3 ccm N (16°, 759.1 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 14.63. Gef. N 15.09.

#### Anhang.

Einige Eigenschaften des 3,4-Dioxy-toluols (Homobrenzcatechin) und des 3,4-Dimethoxy-toluols.

Durch die Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure konnten wir leicht das ganz reine Kreosol aus Vanillin darstellen und dann das erstere in bekannter Weise einerseits in Homobrenzcatechin und andererseits in seinen Dimethyläther überführen. Durch Eisenchlorid färbt sich die wäßrige Lösung von Homobrenzcatechin braun und die alkoholische Lösung grün. In alkoholischer Lösung wird es durch Alkali vorübergehend braun, dann rot und nach längerem Stehen gelb.

3,4-Dimethoxyloluol lieferte beim Nitrieren das schon bekannte 6-Nitroderivat vom Schmp. 117—118°. Die weitere Nitrierung des Mononitroderivats zur Dinitroverbindung gelang nicht, wenigstens wird es, in derselben Weise wie 5-Nitro-2,3-dimethoxytoluol nitriert, zu stark angegriffen und zersetzt sich vollkommen.

Sendac (Japan), 15. April 1916.

**158. Fritz Weigert: Über Absorptionsspektren und über eine einfache Methode zu ihrer quantitativen Bestimmung.**

[Vorgetragen in der Sitzung vom 13. März 1916 vom Verfasser.]

(Eingegangen am 6. Mai 1916.)

**Quantitative und qualitative Absorptionsspektren.**

Die Methoden der quantitativen Spektrophotometrie sind seit vielen Jahren entwickelt, und man kann heute sagen, daß es wohl kein Problem auf diesem Gebiete gibt, das nicht durch irgend eine experimentelle Anordnung exakt gelöst werden kann. Es sind ausgezeichnete Methoden vorhanden, um im sichtbaren, ultravioletten und ultraroten Teil des Spektrums die Intensität einzelner Wellenlängengebiete zu messen, und vielleicht ist nur die quantitative Durchmessung der Feinstruktur der Spektrallinien noch nicht bis in die äußersten Grenzen möglich.

Den Chemiker interessieren quantitative energetische Beziehungen der einzelnen Spektralgebiete besonders in den Absorptionsspektren. Hier kommt es nicht auf den absoluten Betrag an, sondern die Frage lautet allgemein: Bis zu welchem Bruchteil wird die auffallende Strahlung eines bestimmten, möglichst engen Spektralbezirks durch eine absorbierende Substanz unter bestimmten Bedingungen geschwächt? Wenn für ein kleines Wellenlängen-Intervall  $\lambda + d\lambda$  das Lambert-Beersche Gesetz gilt, das in der einfachen, von Bunsen angegebenen Form lautet:

$$\epsilon_{\lambda} = \left( \log \frac{I_0}{I} \right)_{\lambda} = kcd,$$

kann man aus dem experimentell zu bestimmenden Wert von  $\epsilon_{\lambda}$ , der Konzentration  $c$  und der Schichtdicke  $d$  die Absorptionskonstante  $k_{\lambda}$  berechnen und ihren Verlauf im gesamten Spektrum am besten graphisch darstellen. Die Form dieser Absorptions- oder Extinktionskurve ist nun bei Festlegung der Einheit der Konzentration und der Schichtdicke charakteristisch für jeden chemisch konstanten Stoff. Von Bunsen wurde der Zahlenwert von  $k$  anschaulich gemacht durch die leicht abzuleitende Angabe, daß er den reziproken Wert der