

0.1671 g Sbst.: 0.3361 g CO<sub>2</sub>, 0.0658 g H<sub>2</sub>O. — 0.2503 g Sbst.: 8.8 ccm N (16°, 761 mm, 33-proz. KOH).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N (349.2). Ber. C 55.00, H 4.33, N 4.01.  
Gef. ▶ 54.87, ▶ 4.41, ▶ 4.11.

**Triacetyl-protocatechualdehyd-cyanhydrin,**  
(CH<sub>3</sub>.CO.O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CH(O.CO.CH<sub>3</sub>).CN.

Die Acetylierung des Protocatechualdehyd-cyanhydrins geschieht wie die des Gallusaldehyd-Derivats. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen, mit Äther ausgeschüttelt, der Äther mit Wasser gewaschen und schnell im Scheidetrichter getrennt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Acetyl-derivat schon fast farblos aus dem Äther ab. Aus verd. Essigsäure umkristallisiert, bildet es trapezförmige Balken, die bei 112° schmelzen. Der nach dem Verdampfen der ätherischen Mutterlauge zurückbleibende, verunreinigte Teil wird zweckmäßig mit etwas Tierkohle umkristallisiert, welche das schmierige Nebenprodukt absorbiert.

Schwer löslich in Äther und Wasser, leicht in Alkohol und Aceton, mäßig leicht in Benzol.

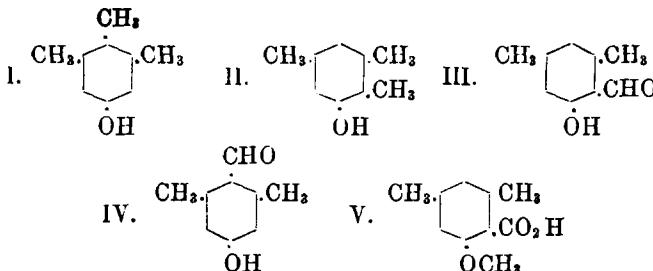
0.2578 g Sbst.: 11.0 ccm N (16°, 763 mm, 33-proz. KOH).  
C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N (291.2). Ber. N 4.81. Gef. N 5.02.

---

**265. K. v. Auwers und K. Saurwein: Über 1,3-Dimethyl-5-oxy-4-benzaldehyd, Hemellitenol und Isopseudocumenol.**

(Eingegangen am 23. Juni 1922.)

Bei der Fortführung der Untersuchungen über die Oxydation *meta*-substituierter *o*-Amino-phenole<sup>1)</sup> wurden u. a. auch die *ortho*-Aminoderivate des Hemellitenols (I) und des Isopseudocumenols (II) auf ihr Verhalten gegen oxydierende Agenzien geprüft, worüber an anderer Stelle berichtet werden wird.




---

<sup>1)</sup> Auwers, Borsche und Weller, B. 54, 1291 [1921].

Bei dieser Gelegenheit haben wir die genannten beiden dreifach methylierten Phenole, die früher schwer zugänglich waren und daher noch wenig bekannt sind, auch nach anderen Richtungen hin untersucht, um festzustellen, ob sie etwa, wie manche andere Phenole, durch irgendwelche Eigentümlichkeiten ausgezeichnet seien. Grundsätzlich Neues ergab sich dabei nicht, jedoch wurde eine Reihe von Beobachtungen gemacht, die charakteristische Einflüsse der Struktur jener Phenole auf ihr chemisches Verhalten erkennen lassen und darum wert sind mitgeteilt zu werden. Im Zusammenhang damit mögen auch einige kurze Angaben über den bisher nur flüchtig beschriebenen 1.3-Dimethyl-5-oxy-4-benzaldehyd (III) und einige seiner Derivate Platz finden.

Das gemeinsame Ausgangsmaterial für alle drei Verbindungen ist das *symm. m*-Xylenol, aus dem man mit Blausäure und Aluminiumchlorid nach der Gattermannschen Methode die isomeren Oxyaldehyde III und IV gewinnt, die ihrerseits bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure die beiden Phenole liefern.

Daß aus dem *symm. m*-Xylenol die beiden möglichen Aldehyde nebeneinander entstehen, ist bemerkenswert, da Gattermann<sup>1)</sup> auf Grund seiner ausgedehnten Versuche die Regel aufgestellt hat, daß bei freier *para*-Stellung eines einwertigen Phenols die Aldehydgruppe sich ausschließlich in diese begibt. Im besonderen soll nach seiner Angabe das *symm. m*-Xylenol das *para*-Derivat in fast quantitativer Ausbeute liefern, während wir bei etwa 8 Versuchen regelmäßig daneben den *o*-Oxy-aldehyd in einer Ausbeute von 8—12 % erhielten. Auch Versuche, die von Praktikanten des hiesigen Instituts angestellt wurden, verliefen in gleicher Weise. Möglicherweise hat Gattermann mit schärfer getrockneten Materialien gearbeitet, denn Feuchtigkeit scheint den Gang der Reaktion beeinflussen zu können. Als nämlich bei einem unserer Versuche durch einen Zufall etwas Wasser — etwa 6 ccm — in das Gemisch von Xylenol, Benzol, Aluminiumchlorid und Blausäure hineingekommen war, die Synthese aber trotzdem durchgeführt wurde, verlief sie wider Erwarten glatt, jedoch war ungefähr doppelt so viel *o*-Aldehyd wie gewöhnlich — etwa 25 % d. Th. — entstanden. Daß es sich hier um einen Zufall handelt, ist nicht wahrscheinlich; zu systematischen Versuchen hierüber sind wir nicht mehr gekommen, da die Beobachtung erst gegen Ende unserer gemeinsamen Arbeit gemacht wurde, doch sind solche in Aussicht genommen.

<sup>1)</sup> A. 357, 313 [1907].

Mit dem Nachweis, daß das *symm.* *m*-Xylenol nicht streng der Gattermannschen Regel folgt, verliert der früher<sup>1)</sup> besprochene Gegensatz im Verhalten dieses Phenols bei der Friedel-Craftsschen und bei der Gattermannschen Synthese an Schärfe, jedoch bleibt der Unterschied immer noch bedeutend, da bei allen bisherigen, auf verschiedene Weise durchgeführten Versuchen zur Einführung einer Acetylgruppe in den Kern des Xylenols diese ausschließlich in die *ortho*-Stellung zum Hydroxyl trat.

Eine glatte Oxydation der beiden Aldehyde zu den entsprechenden Säuren gelang auf keine Weise. Nach den Literaturangaben und unseren eigenen Erfahrungen hängt das Verhalten aromatischer Oxy-aldehyde gegen oxydierende Mittel in hohem Maße von ihrer Konstitution ab. So lassen sich beispielsweise anscheinend allgemein solche Oxy-aldehyde, in denen beide *ortho*-Stellungen zur Aldehydgruppe besetzt sind, nicht durch Alkali zur Säure oxydieren, während dies bei Oxy-aldehyden mit einem *ortho*-Substituenten möglich ist. Ebenso sind Zahl und Stellung von Bromatomen im Molekül von Oxy-aldehyden auf deren Oxydierbarkeit von Einfluß.

Die dem *o*-Aldehyd III entsprechende Säure ließ sich auch nicht auf dem Wege über das Oxim und Nitril darstellen, denn das Nitril konnte mit den bekannten Mitteln nicht verseift werden, was bekannten Erfahrungen entspricht.

Dagegen konnte der Methyläther des Aldehyds, ein fester Körper vom Schmp. 48—49°, ohne Schwierigkeit mit Kaliumpermanganat zur 1.3-Dimethyl-5-methoxy-4-benzoësäure (V) oxydiert werden, die bei 167—168° schmilzt. Die gleiche Verbindung entstand, als die bekannte *symm.* *m*-Xylenol-*o*-carbonsäure vom Schmp. 166° am Phenol-Sauerstoff methyliert wurde. Die Konstitution des Aldehyds III war damit bewiesen.

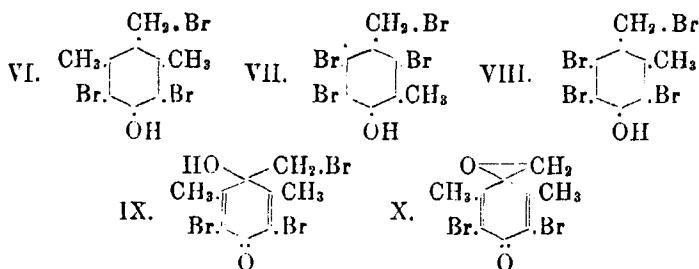
Von den übrigen Umwandlungen dieses Aldehyds sei noch erwähnt, daß er mit Diazobenzolchlorid glatt kuppelt; es steht dies im Einklang mit den Beobachtungen, die W. Borsche<sup>2)</sup> über vorhandene und mangelnde Kuppelfähigkeit von Phenol-aldehyden gemacht hat.

Das Hemellitenol ist bisher nur einmal, und zwar von Jacobsen<sup>3)</sup>, dargestellt worden. Er erhielt die Verbindung durch Schmelzen der entsprechenden Sulfonsäure mit Alkali, jedoch in so geringer Menge, daß er sie nicht genügend reinigen konnte, denn er gibt ihren Schmp. zu 81° an, während die reine Substanz bei 107° schmilzt.

<sup>1)</sup> Auwers und E. Borsche, B. 48, 90, 1698 [1915].

<sup>2)</sup> B. 31, 2094 [1901]. <sup>3)</sup> B. 19, 2518 [1886].

Irgendwelche Substitutionsversuche waren bis jetzt mit diesem Phenol noch nicht ausgeführt worden; nur auf Umwegen war man zu einigen gebromten Derivaten des Hemellitenols gelangt<sup>1)</sup>. Zu diesen gehört das *symm.* Dibrom-*p*-oxy-hemellitylbromid von der Formel VI, das bei der Einwirkung von Brom auf *o,o'*-Dimethyl-*p*-oxy-benzylalkohol gewonnen wurde. Unsere Erwartung, diesen



Körper unmittelbar durch Bromierung des Hemellitenols erhalten zu können, erfüllte sich nicht, wenigstens nicht in der gewünschten Weise. Ließ man das Brom, mit Eisessig verdünnt oder unverdünnt, unter milden Bedingungen einwirken, so entstand regelmäßig das *o,o'*-Dibrom-hemellitenol vom Schmp. 143°; versuchte man aber, diese Substanz auf gewaltsamere Weise weiter zu bromieren, so war das Reaktionsprodukt mehr oder weniger verkohlt, pflegte jedoch daneben unverändertes Ausgangsmaterial zu enthalten. Nur einmal unter ungefähr 8 Versuchen konnte durch Erhitzen von Dibrom-hemellitenol mit Brom im Rohr auf 100° in geringer Menge das Tribromderivat VI, das bei 139.5° schmilzt, gewonnen werden.

Da *asymm.* *m*-Xylenol bei der Bromierung unter geeigneten Bedingungen glatt das Phenolbromid VII liefert, *asymm.* *o* Xylenol dagegen weit schwieriger in die isomere Verbindung VIII übergeführt werden kann, und beim Hemellitenol diese Reaktion auf noch größeren Widerstand stößt, wird offenbar die Bromierung des *para* ständigen Methyls durch benachbarte Methylgruppen erschwert.

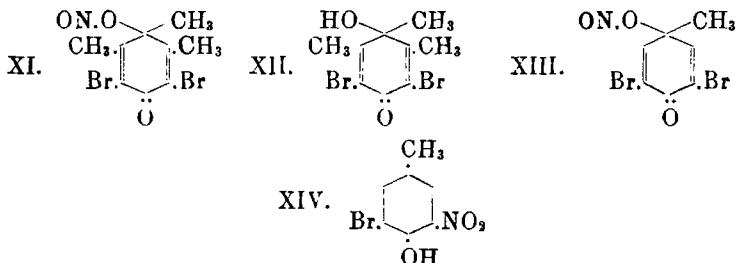
Einwirkung von heißer Salpetersäure auf das Tribromderivat VI führte zu dem Chinol IX vom Schmp. 213°, aus dem mit Alkali das Oxyd X gewonnen wurde, das unscharf bei etwa 158° schmolz. Beide Reaktionen entsprechen früheren Beobachtungen an ähnlich gebauten Bromiden<sup>2)</sup>.

Mehr Interesse bieten die Körper, die aus Salpetersäure und Dibrom-hemellitenol sowie dem Hemellitenol selber entstehen.

<sup>1)</sup> Auwers, A. 344, 271 [1906].

<sup>2)</sup> vergl. z. B. Zincke, J. pr. [2] 56, 157; Auwers und Sigel, B. 35, 425 [1902].

Verreibt man das Dibromderivat mit kalter starker Salpetersäure, so erhält man das Nitro-*keton* oder Chinitrol XI, das bei 108° schmilzt und durch kochenden Eisessig in das Chinol XII vom Schmp. 214—215° übergeführt wird.



Chinitrole sind nach den Untersuchungen von Zincke und Auwers im allgemeinen leicht veränderliche Körper. Beispielsweise geht die aus *o,o'*-Dibrom-*p*-kresol erhältliche Verbindung XIII beim Liegen an der Luft rasch in das zugehörige Chinol über und verwandelt sich in Berührung mit Wasser oder Alkohol oder anderen Agenzien in das *o*-Brom-*o*'-nitro-*p*-kresol<sup>1</sup>) (XIV) Dagegen lässt sich das Chinitrol aus Dibrom-hemellitenol lange Zeit aufbewahren, ohne sich zu verändern, und wird von Wasser, Alkohol, Schwefelammonium usw. in der Kälte nicht angegriffen. Auch nach längerem Kochen mit Methylalkohol gewinnt man es unverändert zurück. Laugen wirken allerdings allmählich auf den Körper ein, doch erweist er sich auch ihnen gegenüber wesentlich widerstandsfähiger als andere Chinitrole. Die beiden *ortho*-ständigen Methyle erschweren also Angriffe auf die Gruppe C<sup>O.NO</sup><sub>CH<sub>3</sub></sub> und verhindern auch die sonst leicht eintretende Verschiebung der stickstoffhaltigen Gruppe im Molekül.

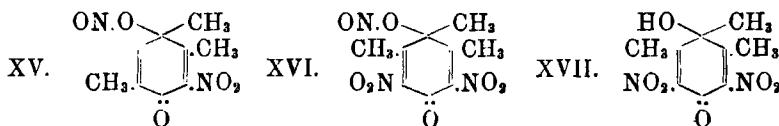
Das Chinol XII ist nur schwach sauer, was gleichfalls auf den Einfluß der Methylgruppen zurückzuführen ist. Von konz. Schwefelsäure wird es in eine hochschmelzende Verbindung übergeführt, deren Natur wegen Mangel an Material bisher nicht aufgeklärt werden konnte.

Eine glatte Umwandlung in Chinitrole ist im allgemeinen nur bei halogenierten Phenolen möglich. Nur das Pseudocumenol<sup>2</sup>) bildete bisher eine Ausnahme, da es beim Behandeln mit starker Salpetersäure in der Kälte in guter Ausbeute das Nitro-chinitrol XV liefert. Das Hemellitenol schließt sich in dieser Beziehung seinem

<sup>1</sup>) Auwers, B. 35, 458 [1902].

<sup>2</sup>) Auwers, B. 17, 2979 [1884]; 29, 1105 [1896].

Isomeren an, wobei jedoch wiederum die beiden zum Hydroxyl *meta*-ständigen Methyle eine gewisse Schutzwirkung ausüben. Denn von kalter Salpetersäure wird im Gegensatz zu allen sonstigen Beobachtungen das Phenol gar nicht angegriffen; vielmehr entsteht das zweifach nitrierte Chinitrol XVI (Schmp. 146—147°) erst, wenn man die Salpetersäure bis zum beginnenden Sieden erhitzt, also unter Bedingungen, unter denen andere Chinitrole bereits zu Chinolen verseift werden.

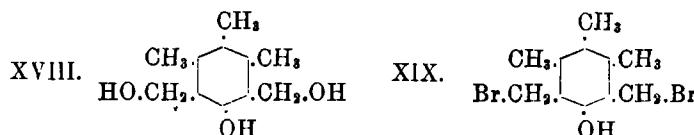


Man sieht, wie mit der Zahl der *meta*-ständigen Methylgruppen die Beständigkeit dieser halogen-freien Chinitrole zunimmt; Versuche aus einem Phenol ohne ein solches Methyl, dem *p*-Kresol, ein Chinitrol zu gewinnen, blieben ebenso erfolglos wie ähnliche frühere Bemühungen<sup>1)</sup>.

Das Chinol XVII, das aus der Verbindung XVI durch mäßiges Erwärmen mit Eisessig entsteht, hat ausgeprägt sauren Charakter und schmilzt bei 213°.

Weiter haben wir die Einwirkung von Formaldehyd auf das Hemellitenol untersucht.

Nach den Beobachtungen des einen von uns<sup>2)</sup> entstehen nach dem Lederer-Manasseschen Verfahren bei der Verwendung von gelöschem Kalk und Baryt als Kondensationsmittel in erster Linie einwertige Phenol alkohole, während Natronlauge die Bildung von zweiwertigen Alkoholen und von Diphenyl-methan-Derivaten begünstigt. Aus Hemellitenol erhält man schon mit jenen milderen Alkalien leicht das Biderivat XVIII (Schmp. 148°), das sich bei längerer Reaktionsdauer in eine über 360° schmelzende Substanz verwandelt. Ob diese ein Abkömmling des Diphenyl-methans ist, wurde nicht untersucht. Auch in Gegenwart von Natronlauge entstehen je nach den Versuchsbedingungen entweder der reine zweiwertige Alkohol oder das hochschmelzende Produkt oder Gemische von beiden.

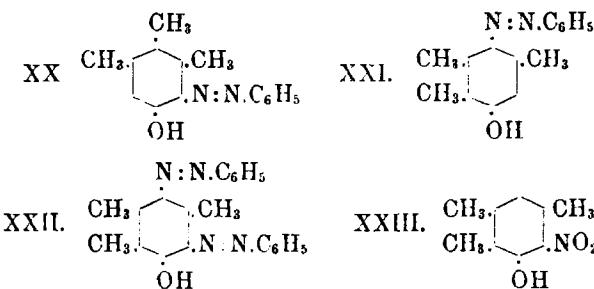


<sup>1)</sup> vergl. B. 30, 756 [1897].

<sup>2)</sup> Auwers, B. 40, 2524 [1907].

Durch Einleiten vom Bromwasserstoff in die essigsäure Lösung des Alkohols gewinnt man das Bromid XIX, das zu den von Zincke und Auwers eingehend untersuchten alkaliunlöslichen, durch ihre Reaktionsfähigkeit ausgezeichneten Phenolbromiden gehört. Auffallenderweise gelang es nicht, die Verbindung in ätherischer Lösung durch Zink und Salzsäure zum Pentamethyl-phenol zu reduzieren, denn bei allen Versuchen wurde der zweiwertige Alkohol zurückgebildet. Ob sich die Reduktion unter anderen Bedingungen durchführen lässt, soll gelegentlich geprüft werden.

Bei der Kuppelung des Hemellitenols mit Diazobenzolchlorid in Natronlauge von verschiedener Konzentration erhielten wir regelmäßig nur die Monoazoverbindung XX vom Schmp. 127°, die sich sofort ausscheidet und damit weiterer Umsetzung entzieht.



Dagegen entsteht aus Isopseudocumenol und der äquimolekularen Menge Diazobenzolchlorid in alkalischer Lösung regelmäßig ein Gemisch von Mono- und Dis-azokörper (XXI und XXII), und zwar nimmt die Menge des Biderivats mit der Konzentration des Alkalis zu. Dies ist im Einklang mit den Regeln, die sich aus früheren Untersuchungen<sup>1)</sup>, insbesondere über den reaktionsfördernden Einfluß *meta*-ständiger Methyle, ergeben haben.

Aus der sonstigen Chemie des Isopseudocumenols sei vorläufig nur noch mitgeteilt, daß es bei vorsichtiger Behandlung mit Salpetersäure in Eisessig ausschließlich die *ortho*-Verbindung XXIII liefert. Daneben entsteht nur eine geringe Menge von Harz, aus dem keine Spur eines isomeren *para*-Derivats isoliert werden konnte. Da die Nitrierung des *symm.* *m*-Xylenols in üblicher Weise zu einem Gemisch von *ortho*- und *para*-Verbindung führt, in dem letztere überwiegt, ist die bemerkenswerte Ausnahme, die das Isopseudocumenol in seinem Verhalten bei der Nitrierung bildet, durch die gemeinsame Wirkung seiner drei Methylgruppen bedingt.

<sup>1)</sup> Auwers und Michaelis, B. 47, 1275 [1914]; Auwers und E. Borsche, B. 48, 1716 [1915].

### Beschreibung der Versuche.

#### 1,3-Dimethyl-5-oxy-4-benzaldehyd und Derivate.

Für die Darstellung der beiden Aldehyde aus *symm.* *m*-Xylenol verfuhr man nach der von Gattermann (a. a. O.) für das *para*-Derivat gegebenen Vorschrift, nahm jedoch jeweils die 5-fachen Mengen der Materialien in Arbeit. Die Beobachtungen Zieglers<sup>1)</sup> über den Endpunkt der Reaktion können wir bestätigen. Nach Zugabe von Eis und roher Salzsäure wurde der *o*-Aldehyd mit Wasserdampf abgetrieben. Eine weitere Reinigung war nicht erforderlich, da kein unverbrauchtes Xylenol mehr vorhanden war. Durchschnittlich wurden aus 100 g Xylenol 100 g *p*- und 12 g *o*-Aldehyd erhalten. Den Schmelzpunkt der *ortho*-Verbindung fanden wir, wie Steinich<sup>2)</sup>, bei 48—49°.

*Semicarbazone*<sup>3)</sup>: Feines, weißes Pulver, das aus Eisessig umkristallisiert werden kann. Der Schmp. hängt von der Schnelligkeit des Erhitzen ab und liegt bei etwa 240°.

0.1141 g Sbst.: 20.3 ccm N (14.5°, 750.5 mm).

$C_{10}H_{13}O_2N_3$ . Ber. N 20.3. Gef. N 20.5.

*Phenyl-hydrazon*<sup>3)</sup>: Eine heiße alkoholische Lösung des Aldehyds (1 g) wurde mit frisch destilliertem Phenyl-hydrazin (0.7 g), das in verd. Essigsäure gelöst war, versetzt. Beim Erkalten schied sich das Kondensationsprodukt aus und wurde aus Leichtbenzin umkristallisiert. Farblose, flache, glasglänzende Nadeln vom Schmp. 126.5—127°.

0.1033 g Sbst.: 10.7 ccm N (15°, 747 mm).

$C_{15}H_{16}ON_2$ . Ber. N 11.7. Gef. N 11.9.

*Anil*: Äquimolekulare Mengen Aldehyd und Anilin wurden in konz. alkoholischer Lösung 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen schied sich das Anil in schönen, einheitlichen Krystallen ab, die ihren Schmelzpunkt beim Umkristallisieren kaum veränderten; eine isomere Form, wie sie Auselmino<sup>4)</sup> bei den Anilen anderer homologer Salicylaldehyde gefunden hat, wurde nicht beobachtet.

Gelbe, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 88.5—89°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, ziemlich schwer in Methyl- und Äthylalkohol, aus denen der Körper umkristallisiert werden kann.

0.1585 g Sbst.: 8.9 ccm N (12°, 746 mm).

$C_{15}H_{15}ON$ . Ber. N 6.2. Gef. N 6.5.

*Oxim*: Eine Mischung von 7 g Aldhyd und 5 g neutralem Hydroxylamin-Sulfat in 60 ccm 8-proz. Natronlauge blieb 24 Stdn. bei Zimmertemperatur.

<sup>1)</sup> B. 54, 112 [1921]. <sup>2)</sup> B. 48, 1713 [1915].

<sup>3)</sup> Diese Verbindung wurde von Hrn. A. Schmelzer dargestellt und analysiert.

<sup>4)</sup> B. 38, 3989 [1905]; 40, 3465 [1907].

ratur stehen. Beim Ansäuern schied sich das Oxim als dicker Brei kleiner, weißer Nadeln ab, die aus verd. Alkohol umkristallisiert wurden. Feine, seidenglänzende Nadeln, die bei 125—126° schmelzen. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, sowie Eisessig, mäßig in Benzol, fast unlöslich in Petroläther.

0.1681 g Sbst.: 12.2 ccm N (12°, 757 mm).

$C_9H_{11}O_2N$ . Ber. N 8.5. Gef. N 8.5.

Mit Eisenchlorid gibt das Oxim eine rotviolette Färbung; durch Kochen mit Salzsäure 1:1 wird es leicht in den Aldehyd zurückverwandelt.

*Methyläther*: Zur Umwandlung in seinen Methyläther schüttelte man eine Lösung des Phenol-aldehyds in dünner Natronlauge so lange mit Dimethylsulfat, bis dieses nicht mehr aufgenommen wurde, gab darauf ungefähr die Hälfte des Volumens an 30-proz. Natronlauge zu und kochte das Gemisch noch 2 Stdn. Der abgeschiedene Äther wurde mit Wasser gewaschen und aus verd. Methylalkohol umkristallisiert.

Der Körper bildet lange, feine, weiße Nadeln, die, wie die Stammsubstanz, bei 48—49° schmelzen. In allen organischen Mitteln leicht löslich.

0.1319 g Sbst.: 0.3544 g  $CO_2$ , 0.0870 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{12}O_2$ . Ber. C 73.1, H 7.4.

Gef. » 73.3, » 7.4.

### 1.3-Dimethyl-5-methoxy-4-benzoësäure (V).

Als 1 g Aldehyd mit Natronlauge und 0.7 g Kaliumpermanganat erhitzt wurde, begann erst nach längerer Zeit die Abscheidung von Braunstein. Man kochte, bis alle Ölträpfchen verschwunden waren und säuerte das Filtrat vom Braunstein an. Beim Erkalten schied sich die Säure in schönen, weißen, wie Glimmer glänzenden Plättchen aus, die konstant bei 167.5—168° schmolzen. Die Ausbeute betrug 60% d. Th.

Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, sehr schwer in Benzol, unlöslich in Petroläther.

0.1606 g Sbst.: 0.3936 g  $CO_2$ , 0.0996 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{12}O_3$ . Ber. C 66.6, H 6.7.

Gef. » 66.9, » 6.9.

Um ein Vergleichspräparat zu gewinnen, führte man reine 1.3-Dimethyl-5-oxy-4-benzoësäure<sup>1)</sup> vom Schmp. 165.5—166° mit Hilfe von Dimethylsulfat zunächst in den Methylester der Methyläthersäure über und verseifte diesen darauf mit alkoholischer

<sup>1)</sup> vergl. C. 1913, I, 133. — Für Überlassung einer Probe dieser Säure danken wir den Elberfelder Farbenfabriken verbindlichst.

Lauge. Die so gewonnene Säure erwies sich durch Schmelzpunkt, Misch-Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften als identisch mit dem durch Oxydation erhaltenen Präparat.

Der Methylester ist ein farbloses Öl vom Sdp. 261—263°.

0.0869 g Sbst.: 0.2169 g CO<sub>2</sub>, 0.0562 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 68.0, H 7.3.  
Gef. » 68.1, » 7.2.

Beachtenswert ist, daß ebenso wie beim Oxy-aldehyd, so auch bei der Oxy-säure Stammkörper und Methyläther praktisch bei der gleichen Temperatur schmelzen.

#### Nitril der 1.3-Dimethyl-5-oxy-4-benzoësäure.

Man kochte das Oxim des Oxy-aldehyds (1 Tl.) mit Essigsäure-anhydrid (6 Tle.) und wasserfreiem Natriumacetat (1/2 Tl.), gab nach dem Erkalten in viel Wasser und krystallisierte die ausgeschiedene Acetylverbindung des Nitrils nach dem Trocknen im Vakuum aus Leichtbenzin um.

Weiße, flache, mattglänzende Nadeln vom Schmp. 49—50°. Im allgemeinen leicht löslich.

0.1384 g Sbst.: 8.7 ccm N (12°, 752 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 7.4. Gef. N 7.3.

Das freie, durch Verseifung mit alkoholischer Lauge gewonnene Nitril wurde aus Wasser umkrystallisiert. Feine, weiße Nadeln, die einen schwachen Phenol-Geruch besitzen und bei 177—178° schmelzen. Leicht löslich in Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol, in heißem Benzol schwer.

0.1532 g Sbst.: 12.8 ccm N (15°, 745 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ON. Ber. N 9.5. Gef. N 9.5.

#### 1.3-Dimethyl-5-oxy-2-benzolazo-4-benzaldehyd.

Eine Lösung von Diazobenzolchlorid aus 0.62 g Anilin ließ man unter Kühlung zu einer Auflösung von 1 g Phenol-aldehyd in 10.1 ccm 8-proz. Natronlauge und 70 ccm Wasser tropfen, wobei ein Teil des gebildeten Azokörpers als schwer lösliches Natriumsalz ausfiel. Da beim Ansäuern der Farbstoff sich leicht in zu feiner Verteilung abschied, salzte man ihn durch Zugabe von Kochsalz aus der alkalischen Flüssigkeit aus und nahm das Natriumsalz in Alkohol auf. Säuerte man jetzt mit Salzsäure an, so fiel der freie Azokörper in gut krystallisiertem Zustand aus.

Die Verbindung läßt sich aus verd. Essigsäure oder Methylalkohol umkrystallisieren und schmilzt bei 97.5—98°. Einmal wurde

jedoch beobachtet, daß eine Probe, die diesen Schmelzpunkt bereits zeigte, nach nochmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 122° schmolz. Aus der alkalischen Lösung dieser Probe fiel beim Ansäuern wieder das Produkt vom gewöhnlichen Schmp. 98° aus. Da die Menge der höher schmelzenden Substanz sehr gering war, und es trotz vieler Bemühungen nicht gelang, sie ein zweites Mal zu erhalten, mußte auf die Aufklärung dieser Erscheinung verzichtet werden.

Der Azokörper bildet bräunliche Blättchen von mattem Glanz und ist in Eisessig leicht, in den meisten anderen organischen Mitteln schwer löslich; von Natronlauge wird er mit roter Farbe aufgenommen.

0.1092 g Sbst.: 10.3 ccm N (11°, 754 mm).

$C_{15}H_{14}O_2N_2$ . Ber. N 11.0. Gef. N 11.1.

#### Hemellitenol und Derivate.

Da Aldehyde bei der Reduktion nach dem Clemmensen'schen Verfahren in der Regel mehr oder weniger stark verharzen, gibt man zur Darstellung des Hemellitenols zweckmäßig den aus *symm. m-Xylenol* erhaltenen *p-Oxy-aldehyd* (30—40 g), nachdem man ihn mit roher Salzsäure fein verrieben hat, im Laufe von 2 Stdn. zu einem Gemisch von amalgamiertem Zink (150—200 g) und siedender Salzsäure 1:1 (300—400 g) und kocht so lange — etwa 6 Stdn. im ganzen —, bis das anfangs braune, zähflüssige Öl in leicht bewegliche, klare, bernsteingelbe Tröpfchen verwandelt worden ist. Man gießt vom unverbrauchten Zink ab, treibt das Hemellitenol mit Wasserdampf über und kühlst zur Vervollständigung der Abscheidung das Destillat gut ab. Die Ausbeute ließ sich nicht über 40 % d. Th. steigern.

Der Körper ist in den meisten organischen Mitteln leicht löslich, jedoch schwer in kaltem Benzin und Petroläther. Von heißem Wasser wird er etwas aufgenommen. Aus Leichtbenzin krystallisiert er in weißen, langen, verfilzten Nadeln, die eine schwache bläuliche Fluoreszenz zeigen. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 107°. Daß dieses Phenol mit Eisenchlorid keine Färbung gibt, hat schon Jacobsen<sup>1)</sup> angegeben.

0.2586 g Sbst.: 0.7514 g  $CO_2$ , 0.2038 g  $H_2O^2$ .

$C_9H_{12}O$ . Ber. C 79.4, H 8.9.

Gef. » 79.3, » 8.8.

<sup>1)</sup> B. 19, 2518 [1886].

<sup>2)</sup> Analyse von Hrn. E. Märbe, der auch zuerst das Hemellitenol auf diesem Wege dargestellt hat.

*o, o'-Dibrom-hemellitenol.*

Man kann diese Verbindung durch Einwirkung der berechneten Menge Brom auf eine Lösung des Phenols in Eisessig gewinnen. Einfacher erhält man sie, wenn man das Phenol in überschüssiges eiskaltes Brom einträgt, bis das Reaktionsprodukt eine schwammige Masse bildet, den Rest des Broms an der Luft verdunsten läßt und den fast farblosen Rückstand einmal aus verd. Alkohol umkristallisiert.

Kleine Blättchen vom Schmp. 142.5—143°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

0.0880 g Sbst.: 6.0 ccm  $\text{"/}_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>OBr<sub>2</sub>. Ber. Br 54.4. Gef. Br 54.5.

*Dibrom-p-oxy-hemellityl bromid (VI).*

Dieser Körper ist früher<sup>1)</sup> durch Bromierung des entsprechenden Phenol-alkohols in Chloroform dargestellt worden. Man kann auch in diesem Fall mit unverdünntem Brom arbeiten; den Schmelzpunkt unserer Präparate fanden wir regelmäßig nicht bei 140—142°, sondern bei 138.5—139.5°.

Es ist seinerzeit angegeben worden, daß sich die Verbindung, im Gegensatz zu anderen alkali-unlöslichen Phenolbromiden, nur schwer in ätherischer Lösung mit Zink und Bromwasserstoffsaure partiell reduzieren lasse. Das damals erhaltene Produkt schmolz bei 172° und wurde für nicht ganz reines Dibrom-hemellitenol angesehen. In Wirklichkeit ist diese Substanz offenbar *o, o'-Dibrom-p-oxy-hemellitylalkohol* gewesen, der in reinem Zustand bei 179° schmilzt, denn auch der Bromgehalt des vermeintlichen »Reduktionsproduktes« stimmt auf die Formel dieses Alkohols. Bei den früheren Versuchen hat somit das Reduktionsgemisch lediglich als Wasser gewirkt, was an den Arbeitsbedingungen gelegen haben muß, denn als wir zu einer ätherischen Lösung des Bromids das gleiche Volumen konz. Salzsäure und einige Stücke granuliertes Zink gaben und den verdunstenden Äther von Zeit zu Zeit ersetzten, hinterblieb beim Verdampfen des Äthers reines Dibrom-hemellitenol vom Schmp. 143°.

*Tribrom-hemellitylchinol [1.3-Dimethyl-2-brommethyl-2-oxy-4.6-dibrom-cyclohexadien-(3.6)-on-(5)] (IX).*

Man überschichtet das Phenolbromid mit konz. Salpetersäure, erwärmt bis nahe zum Sieden, spritzt das Chinol mit Wasser aus, trocknet es im Vakuum und krystallisiert es schließlich aus Benzol um.

<sup>1)</sup> Auwers, A. 344, 271 [1906].

Feine, weiße, verfilzte Nadeln, die bei 213° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, mäßig in Eisessig, schwer in Benzol und Benzin. Von wässrigen Laugen wird die Verbindung erst beim Erwärmen aufgenommen.

0.1561 g Sbst.: 12.0 ccm  $\text{AgNO}_3$ .

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_3$ . Ber. Br 61.6. Gef. Br 61.4.

#### Oxyd aus Tribrom-hemellitylchinol (X).

Zu einer Lösung des Chinols in Methylalkohol, die mit Wasser bis zur eben beginnenden Trübung versetzt war, gab man langsam verd. Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion hinzu, neutralisierte, trocknete den weißen Niederschlag auf dem Wasserbad und krystallisierte ihn aus Schwerbenzin um.

Feine, weiche Blättchen, die unscharf bei 156—160° unter Braufärbung und Zersetzung schmelzen. Auch bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad färbt sich die Substanz allmählich braun. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Alkohol, schwer in Benzin, sehr schwer in Petroläther.

0.1578 g Sbst.: 10.2 ccm  $\text{AgNO}_3$ .

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2$ . Ber. Br 51.9. Gef. Br 51.7.

#### Dibrom-hemellitylchinitol (XI).

Verreibt man das Dibrom-hemellitenol mit kalter, konz. Salpetersäure, so beginnt nach  $\frac{1}{2}$  Min. die Entwicklung nitroser Gase, und das Phenol geht in einen festen, körnigen Körper über, den man nach Beendigung der Gasentwicklung über Asbest absaugt, erst mit verd. Salpetersäure, dann mit Wasser wäscht und im Exsiccator trocknet. Zur Reinigung genügt es, die Substanz mehrfach mit Äther zu verreiben. Man kann sie auch aus Äther umkristallisieren, doch darf man dabei nicht zu lange kochen, da sonst bereits mehr oder weniger starke Zersetzung eintritt. Beim langsamem Verdunsten einer ätherischen Lösung erhält man den Körper in größeren, monoklinen Blättchen. In Mitteln, die über 70° sieden, zersetzt er sich beim Kochen. Die Verbindung schmilzt bei 108° unter Entwicklung von Stickoxyden. Bei Zimmertemperatur verändert sie sich im trocknen Zustand oder, mit Mitteln wie Alkohol, Äther und Natronlauge benetzt, nur langsam oder gar nicht. Auch Präparate, die sich allmählich an der Oberfläche verfärbt haben, werden beim Verreiben mit Äther wieder weiß und pflegen dann den richtigen Schmelzpunkt zu zeigen.

0.1707 g Sbst.: 6.4 ccm N (12°, 756 mm). — 0.1155 g Sbst.: 6.8 ccm  $\text{AgNO}_3$ .

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{NBr}_2$ . Ber. N 4.1, Br 47.2.

Gef. > 4.4, > 47.1.

### Dibrom-hemellitylchinol (XII).

Kocht man das Chinitrol vom Schmp. 108° mit Eisessig, bis keine nitrosen Gase mehr auftreten, was schon nach 1—2 Min. der Fall ist, so scheidet sich beim Erkalten das reine Chinol in langen, feinen, glänzenden Nadeln ab. Die Ausbeute beträgt 85 % d. Th. Schmp.: 214—215°.

Der Körper ist in der Hitze in Methyl- und Äthylalkohol sowie Eisessig ziemlich leicht löslich, dagegen schwer in Benzol und Leichtbenzin. Von wäßrigen Laugen wird er erst beim Erwärmen aufgenommen; verreibt man ihn vorher mit Alkohol, so erfolgt die Auflösung leichter.

0.1330 g Sbst.: 8.63 ccm  $\text{"/}_{10}\text{-AgNO}_3$ .

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2$ . Ber. Br 51.6. Gef. Br 51.9.

### Dinitro-hemellitylchinitrol (XVI).

In einem durch Eiswasser gekühlten Reagensglas überschichtet man Hemellitenol mit gut gekühlter, konz. Salpetersäure, wobei keine Einwirkung stattfindet. Nimmt man aber das Glas aus dem Eiswasser heraus und erwärmt es gelinde mit der Hand, so tritt plötzlich eine lebhafte Reaktion unter stürmischer Entwicklung nitroser Gase ein. Man kühlst darauf wieder mit Eis; das Phenol ist in ein braungelbes Harz verwandelt. Von der nun folgenden Weiterverarbeitung hängt die Ausbeute an Chinitrol wesentlich ab. Unter stetigem Reiben mit einem Glasstab erwärmt man das Gemisch sehr langsam über kleiner Flamme. War von Anfang an genügend Salpetersäure vorhanden, so geht das Harz in einen körnigen Körper über, während ein anderer Teil sich löst. Ist bei beginnendem Sieden der Salpetersäure noch unverändertes Harz vorhanden, so hört man mit dem Erwärmen auf und fügt einige Tropfen frische Salpetersäure hinzu; dies setzt man so lange fort, bis kein Harz mehr vorhanden ist. Je langsamer man erwärmt und je intensiver man mit dem Glasstab reibt, desto mehr erhält man von dem körnigen Körper. Beim Erkalten fällt eine weitere Menge Chinitrol aus; dagegen scheiden sich beim Ausspritzen der Lösung mit Wasser nur zähe Schmieren ab. Es kommt also darauf an, das Hemellitenol mit möglichst wenig Salpetersäure in das Chinitrol zu verwandeln.

Man lässt schließlich noch 1 Stde. bei gewöhnlicher Temperatur stehen, saugt das Chinitrol ab, wäscht es mit verd. Salpetersäure und Wasser und trocknet die noch gelb gefärbte Substanz gut im Exsiccator. Verreibt man sie alsdann mehrfach mit Äther, so erhält man die Verbindung in rein weißen, feinen Nadeln. Nach einigen

weniger gelungenen Vorversuchen betrug die Ausbeute regelmä<sup>ß</sup>ig 60% d. Th.

Der Körper schmilzt bei 146—147° unter Gasentwicklung. An der Luft zersetzt er sich allmä<sup>ß</sup>lich, desgleichen in Berührung mit Laugen. Kocht man ihn mit Mitteln, die über 60° sieden, so entwickeln sich Stickoxyde. In Äther ist er schwer löslich, leichter in Alkohol und Eisessig.

0.1209 g Sbst.: 17.0 ccm N (17°, 743 mm).

C9H9O7N3. Ber. N 15.5. Gef. N 15.4.

#### Dinitro-hemellitylchinol (XVII).

Kocht man das Chinitrol mit Eisessig, so verschmiert es. Erwärmst man aber die Lösung in Eisessig auf 50° und hält sie bei dieser Temperatur, bis die langsame Entwicklung von Stickoxyden aufgehört hat, was etwa 5 Stdn. dauert, so scheidet sich beim Verdunsten das Chinol in fast reinem Zustand ab und kann aus verd. Essigsäure oder Benzol umkristallisiert werden.

Feine, weiße Nadeln vom Schmp. 213°. Leicht löslich in Alkohol, mä<sup>ß</sup>ig in Eisessig, schwer in kaltem Benzol, unlöslich in Petroläther. In Alkalien löst sich die Verbindung mit schwach gelblicher Farbe und wird durch Säuren unverändert wieder ausgefällt.

0.0388 g Sbst.: 4.0 ccm N (17°, 747 mm).

C9H10O6N2. Ber. N 11.6. Gef. N 11.7.

#### *o,o'-Dimethylol-hemellitenol* (XVIII).

Als Hemellitenol (1 Mol.-Gew.) mit einer wä<sup>ß</sup>rigen Lösung von Formaldehyd (2 Mol.-Gew.) und aufgeschlämmtem, gelöschtem Kalk 2 Stdn. auf 50° erwärmt wurde, löste sich der Kalk allmä<sup>ß</sup>lich auf, und an seine Stelle trat ein feiner Niederschlag, der sich als das Calciumsalz des Dimethylol-phenols erwies. Aus dem Filtrat konnte eine geringe Menge der Monomethylol-Verbindung isoliert werden, die jedoch nicht weiter untersucht wurde. Verd. Essigsäure machte aus jenem Calciumsalz den zweiwertigen Alkohol frei, der nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzin konstant bei 148° schmolz. Kochte man den Alkohol mit verd. Essigsäure, so ging er in eine über 360° schmelzende Substanz über, mit der wir uns gleichfalls nicht näher befaßt haben.

Ein zweiter Versuch wurde in gleicher Weise durchgeführt, jedoch erwärmt man das Gemisch 5 Stdn. In diesem Falle war fast alles in die hochschmelzende Substanz verwandelt worden; zweiwertiger Alkohol ließ sich nicht nachweisen.

Bei einem dritten Versuch wandte man Natronlauge als Kondensationsmittel an und ließ das Gemisch bei Zimmertemperatur stehen. Vom Beginn

des zweiten Tages ab schieden sich kleine Nadeln ab, deren Menge allmählich zunahm, so daß sie am Ende des vierten Tages die Flüssigkeit ganz erfüllten. Diese Ausscheidung bestand wiederum aus dem Produkt mit dem hohen Schmelzpunkt; aus dem Filtrat fiel beim Ansäuern mit Essigsäure reines Dimethylol-Derivat aus.

Um diesen Körper in guter Ausbeute zu erhalten, muß man die Reaktion im richtigen Augenblick unterbrechen.

Als Beispiel diene folgender Versuch: 2 g Hemellitenol, 9 ccm 8-proz. Natronlauge, 15 ccm Wasser und 3 g 40-proz. Formaldehyd-Lösung ließ man in einer verschlossenen Flasche solange stehen, bis die sich ausscheidenden Krystalle eben den Boden des Gefäßes bedeckten. Das Hauptprodukt der Reaktion war der zweiwertige Alkohol, der aus dem gekühlten Filtrat durch verd. Essigsäure gefällt wurde. Sollte das so erhaltene Produkt noch nicht den richtigen Schmelzpunkt besitzen, so verreibt man es ein oder mehrere Male mit Äther.

Der zweiwertige Alkohol bildet kleine, weiße, verfilzte Nadeln vom Schmp. 148°. In Alkohol, Methylalkohol und Eisessig ist er leicht löslich, schwer in Äther, Benzin und Benzol, kann aber aus heißem Benzol umkristallisiert werden. Von heißem Wasser wird er gleichfalls aufgenommen, doch tritt hierbei leicht Verharzung ein. Mit Eisenchlorid gibt er, wie alle *o*-Phenol-alkohole, eine tiefre, reine Blaufärbung.

0.0484 g Sbst.: 0.1200 g CO<sub>2</sub>, 0.0376 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{11}H_{16}O_3$ . Ber. C 67.3, H 8.2.  
 Gef. » 67.7, » 8.7.

#### 2<sup>1</sup>.6<sup>1</sup>-Dibrom-pentamethyl-phenol (XIX).

Leitet man in eine eisessigsäure Lösung des Dimethylol-Derivates einen langsamem Strom von Bromwasserstoff, so scheidet sich allmählich das Dibromid krystallinisch ab. Weitere Mengen können durch Ausspritzen des Filtrates mit eiskaltem Wasser gewonnen werden. Zum Umkristallisieren eignet sich Leichtbenzin.

Kurze, farblose Nadeln vom Schmp. 164—165°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich; unlöslich in Alkali. Beim Kochen mit verd. Essigsäure wird zunächst der zweiwertige Alkohol zurückgebildet, der dann weiter in das hochschmelzende Produkt übergeht.

0.1593 g Sbst.: 9.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.  
 $C_{11}H_{14}OBr_3$ . Ber. Br 49.6. Gef. Br 49.2.

Um das Bromid in Pentamethyl-phenol zu verwandeln, ließ man eine Lösung von 1 g der Substanz in 10 ccm Äther 1 Tag mit 6 g Zink und 8 ccm konz. Salzsäure stehen. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb jedoch statt des erwarteten Phenols reines Dimethylolderivat vom Schmp. 148°. Dies erinnert an den oben besprochenen mißlungenen

Réduktionsversuch mit Dibrom-hemellitylbromid. Ob sich unter anderen Arbeitsbedingungen das Bromid in Pentamethyl-phenol überführen läßt, haben wir nicht untersucht.

*o*-Benzolazo-hemellitenol (XX).

Läßt man zu einer Auflösung von Hemellitenol in 1-, 2- oder 4-proz. Natronlauge eine Lösung von Diazobenzolchlorid zutropfen, so scheidet sich sofort die alkaliunlösliche Monoazoverbindung aus. Die Bildung eines Disazokörpers konnte in keinem Fall beobachtet werden.

Feine, braunrote Nadeln mit schwach blauem Oberflächenglanz. Schmp. 126.5—127°. Leicht löslich in Benzin, Eisessig und Benzol, schwerer in Methyl- und Äthylalkohol, aus denen die Verbindung umkristallisiert werden kann.

0.1077 g Sbst.: 11.0 ccm N (12°, 744 mm).

$C_{15}H_{16}ON_2$ . Ber. N 11.7. Gef. N 11.8.

Isopseudocumenol und Derivate.

Das Isopseudocumenol, das bisher nur mühsam auf langwierigen Wegen gewonnen werden konnte, erhält man leicht durch Reduktion des aus dem *symm.* *m*-Xylenol als Nebenprodukt entstehenden *o*-Phenol-aldehyds. Man verfährt dabei genau so, wie für die Darstellung des Hemellitenols angegeben wurde; die Reaktion ist beendigt, sobald das in der Flüssigkeit schwimmende Öl hellrosa gefärbt erscheint. Eine Destillation mit Wasserdampf ist nicht erforderlich; man kann vielmehr das in heißem Wasser ziemlich leicht lösliche Isopseudocumenol dem mit Harz durchsetzten Rohprodukt durch mehrfaches Auskochen mit Wasser entziehen, wobei man die Mutterlaugen der Krystallisationen zu neuen Auskochungen verwendet. Die Ausbeute betrug, wie beim Hemellitenol, 40 % d. Th.

Die Eigenschaften unserer Präparate entsprachen den Angaben von Edler<sup>1)</sup>; insbesondere schmolzen sie bei 93—94° (Edler: 93°), während Jacobsen<sup>2)</sup> den Schmelzpunkt etwas höher, bei 95°, fand.

*o*,*p*-Dibrom-isopseudocumenol: Wurde in der üblichen Weise durch Bromierung in Eisessig dargestellt. Unser Präparat schmolz bei 148—150°; Edler gibt 148° an, Jacobsen 152°.

*o*-Nitro-isopseudocumenol (XXIII): Zu einer Lösung von 2 g Isopseudocumenol in Eisessig ließ man langsam 1 ccm konz. Salpetersäure fließen, erwärmte zum Schluß noch kurze Zeit auf dem Wasserbad, verdünnte stark mit Wasser und leitete Wasserdampf durch die Flüssigkeit. Im Kolben verblieb nur eine geringe Menge Harz, aus

<sup>1)</sup> B. 18, 630 [1885]. <sup>2)</sup> B. 19, 1219 [1886].

der nichts Krystallinisches herausgezogen werden konnte. Die Ausbeute an flüchtigem Produkt, das bereits so gut wie rein war, betrug durchschnittlich 60 % d. Th.

Das *o*-Nitro-derivat bildet hellgelbe Blättchen, schmilzt bei 78–79° und wird von Alkalien mit dunkelroter Farbe aufgenommen. In Benzol und Eisessig ist es leicht löslich, schwer in kaltem Leichtbenzin und Alkohol, der sich zum Umkristallisieren eignet.

0.0879 g Sbst.: 6.1 ccm N (20°, 754 mm).

$C_9H_{11}ON_2$ . Ber. N 7.7. Gef. N 7.8.

Daß dieser Nitrokörper wirklich ein *ortho*-Derivat ist, ergibt sich aus dem Verhalten des zugehörigen Amins bei der Oxydation, worüber an anderer Stelle berichtet werden wird.

*p*-Benzolazo-isopseudocumenol (XXI).

Kuppelt man das Phenol in 2-proz. Natronlauge mit der äquimolekularen Menge Diazobenzolchlorid, so bleibt die Lösung, die sich sofort tief rot färbt, bis gegen Ende der Reaktion klar; erst dann scheidet sich etwas Diazokörper ab. Aus dem Filtrat fällt auf Zusatz von Essigsäure das Hauptprodukt der Reaktion, die Monoazo-Verbindung, aus, die sich nach dem Trocknen aus Benzin (Sdp. 70–90°) gut umkristallisieren läßt.

Leuchtend rote, glänzende, flache Nadeln vom Schmp. 154.5–156.5°. Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Benzin und Petroläther.

0.0924 g Sbst.: 9.5 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{15}H_{16}ON_2$ . Ber. N 11.7. Gef. N 11.6.

*o,p*-Disbenzolazo-isopseudocumenol (XXII).

Dieser Körper entsteht, sobald die Kuppelung in stärkerer Natronlauge erfolgt. Als man beispielsweise zu einer Lösung von 1 g des Phenols in 100 ccm 4-proz. Natronlauge eine Diazolösung zufüllen ließ, bewirkten schon die ersten Tropfen eine Ausscheidung von Disazoverbindung, und als man die 2 Mol entsprechende Menge Diazobenzolchlorid zugegeben hatte, war alles in jene Substanz verwandelt.

Der Körper ist wesentlich schwerer löslich als das Monoderivat und wird am besten aus Eisessig umkristallisiert, aus dem er sich in braunen Krystallchen abscheidet. Der Schmelzpunkt der Verbindung, 130.5–131.5°, liegt auffallenderweise tiefer als der des Monoazokörpers.

0.0851 g Sbst.: 12.0 ccm N (17°, 748 mm).

$C_{21}H_{20}ON_4$ . Ber. N 16.3. Gef. N 16.0.

Marburg, Chemisches Institut.