

methyl-anilin löst mit braungelber, konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die etwas gelbstichiger als beim Dioxy-diphenyl-chinon ist. Hydrosulfit und Natronlauge verküpen in der Wärme; beim Durchschütteln mit Luft scheidet sich die Substanz in citronengelben Flocken wieder aus. Citronengelbe Krystalle, die etwa der helleren Form des Ditolyl-chinons entsprächen, werden nie beobachtet.

Die bei der obigen Darstellung anfallende wäßrige Salzsäure wurde durch Wasserdampf von Schwefelkohlenstoff und Anisol befreit; sie gab nach dem Filtrieren von braunen Rückständen an Äther 4.3 g Hydrochinon ab (ca. 40 % des angewandten Chinons).

2.5-Di-p-anisyl-hydrochinon: Zur Darstellung des Dianisyl-hydrochinons wurde das Chiuon in niedrig-prozentiger, alkoholischer Chlorwasserstoffsäure suspendiert und mit einem Überschuß von kry stallisiertem Zinncchlorür versetzt. Zur Vollendung der Reduktion erhitzt man kurze Zeit zum Sieden, filtriert und fällt mit sehr verd. Salzsäure. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol (+ Tierkohle) bildet die Substanz grauweiße Blättchen vom Schmp. 203°, der sich durch Umkristallisieren aus Eisessig nicht mehr ändert. Beide Lösungsmittel lösen heiß leicht, kalt schwer, Alkohol und Essigester schon kalt leicht.

0.2159 g Sbst.: 0.5924 g CO₂, 0.1095 g H₂O.

C₂₀H₁₈O₄. Ber. C 74.51, H 5.63.

Gef. ▶ 74.85, ▶ 5.55.

340. Rudolf Pummerer, Dona Melamed und Hans Puttfarcken: Die Dehydrierung von p-Kresol (VII. Mitteilung über die Oxydation der Phenole¹⁾).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 21. August 1922.)

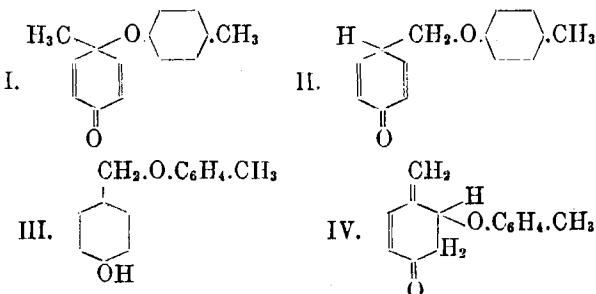
Die Körperklasse der Dehydro-phenole steht durch das Dehydro-[α -methyl- β -naphthol] und das Dehydro-tetrachlor-p-kresol in Beziehung zu den Chino-methanen (Methylen-chinonen), wofür diese beiden Körper früher gehalten wurden. Wir haben die Dehydrierung von o- und p-Kresol begonnen, um womöglich die einfachsten Dehydro-kresole oder Chino-methane aufzufinden oder wenigstens zu ermitteln, ob sie sich intermediär bilden.

Die von Hrn. Dr. Krannich mit Ferricyankalium ausgeführte Oxydation des o-Kresols ergibt schon bei sehr gelinden Bedingungen

¹⁾ Die früheren Mitteilungen siehe B. 47, 1472, 2957 [1914]; 52, 1392, 1403, 1414, 1416 [1919].

(0°, Sodalösung) recht komplizierte Reaktionsprodukte, über die später berichtet werden wird. Hier wie beim *p*-Kresol und Phenol findet in nennenswertem Umfang Zusammentritt mehrerer Moleküle unter Ätherbildung statt.

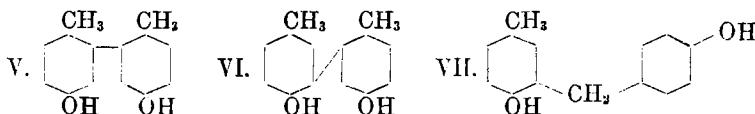
Beim *p*-Kresol entsteht mit Ferricyankalium und Soda als Hauptprodukt in 20 % Ausbeute ein bei 124° schmelzendes, farbloses Keton der Bruttoformel [2Kresol-2H], das vermutlich durch Anlagerung von 1 Mol. *p*-Kresol an 1 Mol. intermediär gebildetes Chino-methan entstanden ist. Es handelt sich um ein ungesättigtes Monoketon, das auch mit einem Überschuß der Reagenzien nur ein Monoxim, Mono-phenylhydrazon und Mono-semi-carbazon gibt. Das zweite Sauerstoffatom läßt sich nicht nachweisen und muß äther-artig gebunden sein. Trotzdem kann man das Keton nicht in Analogie zum Reaktionsverlauf beim α -Methyl- β -naphthol etwa als Dehydro-*p*-kresol (I.) betrachten. Dagegen



spricht die Beständigkeit der Verbindung gegen Hitze und Reduktionsmittel, ferner ihre Fähigkeit zur Bildung eines gelben Mono-natriumsalzes. Die Enolisierung tritt bei ihr allerdings sehr schwierig ein, quantitativ nur mit Alkalimetall. Die Substanz ist in kalter Natronlauge vollkommen unlöslich und läßt sich aus 10-proz. Natronlauge unverändert umkristallisieren, ihr Natriumsalz wird auch schon von Alkohol zerlegt. Mit Phenyl-*i*-cyanat kann man die freie Verbindung ohne Veränderung auf 100° erhitzen. Wir halten dieses Verhalten für kaum vereinbar mit einer Ketoform II., die nach den bisherigen Erfahrungen über ähnliche Fälle sehr leicht zum Phenol III. enolisierbar sein müßte. Eine befriedigende Erklärung scheint uns die Formel IV. eines 2-*p*-Kresoxy-2.3-dihydro-*p*-chinomethans zu bieten, die wir jedoch auch noch nicht als sicher ansehen. Ein derartiger Körper könnte durch Anlagerung von Kresol an die α , β -Doppelbindung des *p*-Chino-methans entstanden sein, obwohl nach Zinckes Beobachtungen im allgemeinen die semicyclische Doppelbindung der Chinomethane mit Hydroxylverbindungen in

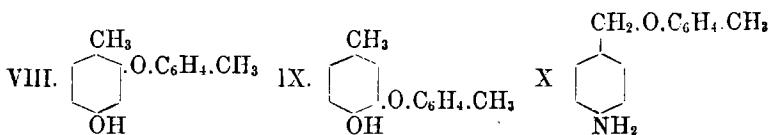
Reaktion tritt¹⁾). Unser Keton färbt sich mit Überchlorsäure feuerrot. Diese Halochromie wäre bei einem ungesättigten Keton der Formel IV. verständlich, ebenso das geschilderte Verhalten bei der Salzbildung.

Bei längerer Einwirkung von kalter starker Mineralsäure wird das Keton zu einem zweiwertigen Phenol vom Schmp. 158° umgelagert, das durch einen Dimethyläther charakterisiert wurde. Von den 6 möglichen 2-wertigen Phenolen der Bruttoformel C₁₄H₁₄O₂ sind erst 3 bekannt²⁾, die von der neuen Substanz verschieden sind. Verfügbar bleiben noch die Formeln V., VI., VII., zwischen denen noch keine Entscheidung zu fällen ist. Man darf aber wohl aus dieser



Umwandlung darauf schließen, daß im Keton selber die beiden Sechsringe noch erhalten sind, also nicht etwa Ringöffnung eingetreten ist.

Ein Keton der Formel IV. sollte leicht in das 2-*p*'-Kresoxy-*p*-kresol (VIII.) übergehen. Dies hat sich aber bisher nicht realisieren lassen. Wir haben diese Verbindung synthetisch aus dem betreffenden Brom-kresol durch Erhitzen mit Kresol-natrium und Kupferpulver dargestellt. Sie ist ein Oxyaryläther von Formalen



Eigenschaften. Ebenso die analog gewonnene Verbindung IX. Die Synthese des dritten Kresoxy-kresols (III.) ist uns noch nicht gelungen. Wir sind bei der Diazotierung und Verkochung des aus *p*-Nitrobenzylchlorid gewonnenen Amins X. auf Schwierigkeiten gestoßen. Die Konstitutionserforschung des Ketons vom Schmp. 124° wird fortgesetzt. Außer dieser Verbindung und etwas 3,3'-Di-*p*-kresol ist im Roh-Oxydationsprodukt noch ein zweiwertiges Phenol der gleichen Bruttoformel C₁₄H₁₄O₂ enthalten. Diese Verbindung zeigt den Schmp. 194° und ist identisch mit einer von Fichter und Ackermann³⁾ bei der anodischen Oxydation von *p*-Kresol auf-

¹⁾ A. 320, 168 [1902].

²⁾ 3,3'-Di-*p*-kresol; *p,p'*-Dioxy-*α,β*-diphenyl-äthan; 2-Methyl-5,4'-dioxydiphenylmethan.

³⁾ Dissertat., Basel 1921. F. Fichter, Helv. chim. acta 2, 583 [1919], hat die anodische Oxydation des Phenols und der Kresole in saurer Lösung

gefundenen Substanz, der diese Autoren irrtümlich ein Sauerstoffatom mehr zuerteilen. Auch für diese Verbindung stehen die obigen Formeln V., VI, und VII. zur Wahl.

Der Bayerischen Akademie der Wissenschaften und der Commissie van het van 't Hoff-fonds sprechen wir für die Überlassung von Mitteln zur Durchführung dieser Arbeit auch hier unseren aufrichtigsten Dank aus.

Beschreibung der Versuche.

A. Das Roh-Oxydationsprodukt des *p*-Kresols.

1. Darstellung (M.)¹⁾: 54 g *p*-Kresol ($\frac{1}{2}$ Mol.) werden in 5 l Wasser gelöst, mit 286 g Krystalsoda (1 Mol.) versetzt und nach erfolgter Lösung bei 0° unter gutem Umrühren mit einer gesättigten Lösung von 329 g (1 Mol.) Ferricyankalium, die man langsam zufüllen lässt, oxydiert. Sobald der farblose Niederschlag gut filtrierbar geworden ist — nach $\frac{1}{2}$ —3 Stdn. — wird er abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute beträgt 46 g, d. i. 85 % des Ausgangsmaterials. Die Lösung enthält noch Spuren von Kresol und scheidet bei längerem Stehen noch etwas Oxydationsprodukt ab. Das Rohprodukt löst sich in Äther mit gelber Farbe, die bald etwas verblaßt. Konz. Schwefelsäure löst dunkelrot.

Ferricyankalium-Verbrauch. Ein mit 10.8 g *p*-Kresol und 65.8 g Ferricyankalium wie oben angesetzter Versuch wurde länger stehen gelassen und quantitativ aufgearbeitet. Die Filtrate wurden auf 3600 ccm gebracht. 25 ccm hiervon verbrauchten bei der Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumpermanganat 10.44 ccm, entspr. 0.4447 g Ferrocyanikalium, die aus 0.3467 g Ferricyankalium entstanden sind. Da sich vor der Oxydation in dieser Menge 0.457 g Ferricyankalium befunden haben, sind 0.110 g = 24 % unverbraucht geblieben. Wieviel des Ferricyankaliums auf Nebenreaktionen verbraucht wird²⁾, lässt sich nicht feststellen.

bezw. Suspension untersucht und dabei im wesentlichen Dikresole, daneben aber auch Oxydationsprodukte beobachtet, die mehr als 1 Atom Sauerstoff pro Benzolkern enthalten.

¹⁾ Die von Fr. Melamed bearbeiteten Kapitel sind mit M., die von Hrn. Puttfarcken bearbeiteten mit P. gekennzeichnet.

²⁾ z. B. auf Ringaufspaltung; früher, B. 47, 28, 57 [1914], wurde die Regel aufgestellt, daß Phenole, die Keton-, Aldehyd-, Carbonyl- oder Nitrogruppen tragen, von kaltem Ferricyankalium nicht oxydiert werden. Dabei hatten wir übersehen, auf alkali-lösliche Produkte, die durch Ringaufspaltung entstehen, zu prüfen, wie sie z. B. nach einer freundlichen Mitteilung von Hrn. R. Scholl bei Oxy-anthrachinonen auftreten.

2. Reduktion des Oxydationsproduktes, Hydroxyl-Zahl des Reduktionsprodukts (M.): Das Rohprodukt der Oxydation bleibt auch nach der Behandlung mit Reduktionsmitteln in der Hitze, wie Eisessig-Zinkstaub, Zinnchlorür in Aceton, Hydrosulfit und Natronlauge etwa zur Hälfte unlöslich in Natronlauge. Ein mit Eisessig-Zinkstaub in der Hitze reduziertes Rohprodukt wurde auf seine Hydroxylzahl geprüft, um festzustellen, ob bei der Oxydation Kresol-Hydroxyle durch Ätherbildung verschwunden sind. Das Produkt wurde in Pyridin bei 0° mit Acetylchlorid im Überschuß acetyliert, und dieses rohe Gemisch von Acetylprodukten mit einer bestimmten Menge alkoholischen Kalis unter Rückfluß gekocht, dann zurücktitriert mit $1/10\text{-n}$. Salzsäure.

- a) 0.5514 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 33.50 ccm $1/10\text{-n}$. KOH, entspr. 36.4 % Essigsäure, berechnet auf angewandtes Substanzgewicht. —
 b) 0.5112 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 30.7 ccm $1/10\text{-n}$. KOH, entspr. 36.03 % Essigsäure. — c) 0.4597 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 33.62 ccm $1/10\text{-n}$. KOH, entspr. 43.88 % Essigsäure.

Versuch a) stammt aus einem Reduktionsprodukt mit Zinnchlorür, Versuch b) aus einem mit Zinkstaub-Eisessig. Das Acetylprodukt c) war aus dem alkali-löslichen Anteil des Rohproduktes gewonnen worden. Wenn die Dehydrierung nur zur Kernsynthese zweiwertiger Phenole führt, so daß Dikresol oder ein Methyl-dioxy-diphenylmethan entsteht, so bleiben alle Kresol-Hydroxyle erhalten. Dann müßte die für Dikresol-diacetat berechnete Essigsäure-Zahl von 40 % gefunden werden, während sich für Kresoxykresol-monoacetat 23.4 % berechnen. Daraus, daß die Essigsäure-Zahl beim reduzierten Rohprodukt tiefer liegt (36 %), kann auf Ätherbildung geschlossen werden. Der um fast 4 % höhere Wert beim alkali-löslichen Anteil deutet auf Eintritt von Hydroxyl durch Oxydation hin. Also ist der Umfang der Ätherbildung noch größer, als es nach dem Gesamtwert von 36 % scheint, da dieser durch eingetretenes Hydroxyl zu hoch liegt.

Dieselbe Bestimmung der Hydroxyl-Zahl wurde auch bei den reduzierten Oxydationsprodukten aus *o*-Kresol und aus Phenol ausgeführt. Beim *o*-Kresol-Produkt ergab die titrimetrische Verseifung des acetylierten Gemisches im Mittel 32 % Essigsäure. Hier ist also auch in hohem Maße Ätherbildung eingetreten (ca. 50 %, da der Wert in der Mitte zwischen dem von 40 und 23.4 % liegt, siehe oben). Beim Phenol, das in Natronlauge oxydiert und dann mit Eisessig und Zinkstaub heiß reduziert worden war, lag der entsprechende Wert bei 39.4 % Essigsäure, während sich für Diphenol-diacetat 44.4 %, für Oxy-phenyläther-monoacetat 26.3 % Essigsäure berechnen¹⁾. Also auch hier ist Ätherbildung eingetreten, wenn auch nur in geringerem Umfange. Gerade beim

¹⁾ Näheres siehe Dissertat. von Fr. Dona Melamed, München 1921.

Phenol ist dies ein Anzeichen, daß die Dehydrierung primär am Hydroxyl unter Bildung von Phenoxyl angreift. Das Verhalten der Kresole ist zum Teil sicher auch so zu erklären, daß die Ätherbildung durch Anlagerung von Kresol an intermediär gebildetes Chino-methan zustande kommt.

3. Vakuum-Destillation des Roh-Oxydationsprodukts aus *p*-Kresol (M. und P.): 80 g scharf getrocknetes Oxydationsprodukt werden in 4 Portionen von 20 g der fraktionierten Destillation in gutem Vakuum (2–3 mm) ohne Capillare mit Holz-Siedestäbchen unterworfen. Vorlauf: 80–90°, 6.4 g, 1. Fraktion: 165–175°, 16.2 g, 2. Fraktion: 240–260°, 15.6 g. Besonders bei der Fraktion 2 wird sich die Ausbeute durch möglichst flottes Destillieren (trotz etwas Nebelbildung) und gutes Vakuum noch etwas verbessern lassen.

Vorlauf: Das dünnflüssige, gelbbraune Öl wird durch Wasserdampf von *p*-Kresol befreit, dann mit Wasser mehrmals ausgekocht. Beim Abkühlen der Extrakte krystallisieren 0.6 g reines Keton vom Schmp. 123° aus.

Fraktion I: Hauptfraktion; stark lichtbrechendes, hellgelbes, dickes Öl, erstarrt rasch zu einem festen, strahligen Krystallkuchen. Dieser wird in Äther gelöst und mit 10-proz. Natronlauge durchgeschüttelt, die Äther-Lösung mit Säure und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der krystallisierende Rückstand ist die Hauptausbeute an Keton, nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol 12.9 g reines Produkt, der Rest wird aus der Mutterlauge ebenfalls krystallisiert erhalten.

Nachweis des 3,3'-Di-*p*-kresols durch Ansäuern des Natronlauge-Extrakts, Aufnehmen in Äther und Umkrystallisieren des Äther-Rückstandes aus viel heißem Wasser. 0.6 g. Erster Anteil vom Schmp. 151–152°, 0.3 g durch Einengen der Laugen. Nach nochmaligem Umkrystallisieren mit Entfärbungspulver-Zusatz, rein weiße Nadeln vom Schmp. 154° (unkorr.), reines Di-*p*-kresol mit allen in der Literatur¹⁾ angegebenen Eigenschaften.

Zur Kontrolle wurde eine Analyse ausgeführt.

0.1277 g Sbst.: 0.3670 g CO₂, 0.0749 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₂. Ber. C 78.50, H 6.54.

Gef. > 78.40, > 6.56.

Das Diacetat schmolz ebenfalls in Übereinstimmung mit den Angaben von Fichter bei 88°.

Fraktion II: Dicke, rotbraunes, zähflüssiges Öl, erstarrt in der Vorlage zu einem durchsichtigen Harz, Ausgangsmaterial zur

¹⁾ Helle, A. 270, 366 [1892]; F. Fichter, Helv. chim. acta 2, 597 [1919].

Gewinnung des Körpers vom Schmp. 194°¹⁾). Die Gesamtmenge (15.6 g) wird in 15 ccm heißem Xylol gelöst. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem körnigen Brei, der mit weiteren 15 ccm kaltem Xylol verrieben und abgesaugt wird (2.6 g). Der Schmp. von 190° geht durch 2-maliges Umkristallisieren aus Xylol auf 194° (unkorr.); das Präparat zeigte mit einem uns von Hrn. Fichter freundlichst überlassenen Vergleichspräparat keine Schmelzpunktsdepression.

0.0851 g Sbst.: 0.2456 g CO₂, 0.0484 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₂. Ber. C 78.50, H 6.54.

Gef. • 78.73, • 6.36.

Molekulargewichts-Bestimmungen:

0.0563 g Sbst. in 20.64 g Benzol (K = 50): 0.061° Depr. — 0.1097 g Sbst. in 25.24 g Naphthalin (K = 69.4): 0.130° Depr.

Mol.-Gew. Ber. für C₁₄H₁₄O₂ 214, gef. 222, 226.

Die Substanz ist in heißem Wasser sehr schwer löslich und gibt in Übereinstimmung mit den Angaben von Fichter und Ackermann eine olivgrüne Eisenchlorid-Reaktion. Bei der Analyse sind die Autoren vielleicht durch nicht völlig entfernten Krystall-Alkohol, der im Vakuum ohne Erwärmen nur sehr langsam weggeht, getäuscht worden. Die Substanz krystallisiert sowohl aus Methylalkohol wie aus Äthylalkohol mit 1 Mol. Krystall-Alkohol. Die Methylalkohol-Verbindung bildet silberglänzende Schuppen.

0.0740 g Sbst.: 0.0100 g Gewichtsverlust bei 100° im Vakuum.

C₁₄H₁₄O₂, CH₃.OH. Ber. CH₃.OH 13.01. Gef. CH₃.OH 13.50.

Die von Methylalkohol befreite Verbindung diente zur weiter oben mitgeteilten Elementaranalyse.

Diacetat: Da die genannten Autoren auch für das Diacetat des 194°-Körpers eine auf die um 1 Atom Sauerstoff reichere Verbindung stimmende Analyse mitgeteilt haben, mußten wir auch diesen Wert nachprüfen. 0.6 g Sbst. wurden mit 5 ccm Essigsäure-anhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat ca. 1/2 Stde. gekocht, dann in Wasser gegossen. Das zähölige Acetat wurde zur Zersetzung von noch anhaftenden Resten Anhydrid in wenig Eisessig gelöst und wieder in Wasser eingetragen. Die weißen, so erhaltenen Krystallchen zeigten nach 3-maligem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmp. 108° (Fichter: 111°). Sie wurden im Vakuum bei 100° getrocknet. Die Analyse zeigt, daß das Diacetat eines zweiwertigen Phenols der von uns angenommenen Formel vorliegt.

¹⁾ Bei einer Aufarbeitung wurde aus dieser Fraktion auch ein Phenol vom Schmp. 156° isoliert, das von 3,3'-Dikresol verschieden war. Die Körper 124° und 194° entstehen auch aus reinstem *p*-Kresol, das aus *p*-Toluidin hergestellt ist.

0.1344 g Sbst : 0.3565 g CO₂, 0.0708 g H₂O.

C₁₈H₁₈O₄ (Diacetat). Ber. C 72.48, H 6.04.

Gef. » 72.36, » 5.90.

C₁₆H₁₆O₃ (Monoacetat eines isomeren Kresoxy-kresols). Ber. C 75.00, H 6.25.

Das Diacetat ist in allen organischen Solvenzien sehr leicht löslich.

B. Das Keton vom Schmp. 124°.

1. Beschreibung (M.): Die Isolierung des Ketons aus dem Rohprodukt der Oxydation erfolgt am bequemsten durch Vakuum-Destillation, wie oben beschrieben. Die Substanz ist in der Wärme leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Äther, Essigester und Eisessig, schwer löslich in Ligroin, Petroläther und kochendem Wasser. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet sie oft rechteckige, große, vollkommen farblose Blätter vom Schmp. 124.5°.

0.2026 g bzw. 0.1007 g bzw. 0.1842 g Sbst.: 0.5850 g bzw. 0.2904 g bzw. 0.5306 g CO₂, 0.1198 g bzw. 0.0589 g bzw. 0.1074 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₂. Ber. C 78.50, H 6.54.

Gef. » 78.76, 78.67, 78.60, » 6.61, 6.54, 6.53.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol (k = 50).

0.1132 g bzw. 0.2064 g bzw. 0.3527 g Sbst. in 22.41 g Benzol: 0.123° bzw. 0.218° bzw. 0.368° Depression.

Mol.-Gew. für C₁₄H₁₄O₂ ber. 214.0, gef. 205.8, 211.4, 214.0.

Auch auf anderem Wege als dem der Destillation lässt sich die Anwesenheit des Ketons in dem Rohprodukt nachweisen. Kocht man dieses wiederholt mit Ligroin aus und lässt die Extrakte viele Wochen stehen, so krystallisieren aus den späteren Extrakten spärliche Drusen von Keton aus. Auch bei Behandlung des Rohproduktes mit Wasserdampf kann man etwas Keton übertreiben. Siehe ferner Semicarbazone.

Verhalten gegen Alkali: Die Substanz ist unlöslich in kalter Natronlauge, löst sich aber etwas in heißer mit schwachem Gelbstich. Beim Übergießen mit konz. alkoholischen Kali geht sie mit gelber Farbe in Lösung. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich wieder das farblose Ausgangsmaterial ab. Durch Kochen mit Natrium wird die gelbe, alkoholische Äthylatlösung entfärbt.

Natriumsalz: 0.6 g Keton werden mit 40 ccm trocknem Äther und 0.055 g Natriumdraht am Rückflußkühler unter Ausschluß von Feuchtigkeit gekocht, bis alles Natrium in gelbes Salz verwandelt ist. Diese Operation dauert mehrere Tage, weil sich das Natriumsalz als zäher Überzug auf dem Draht festsetzt und mechanisch durch einen langen Glasstab von Zeit zu Zeit losgelöst werden muß. Die Ausbeute beträgt 0.4 g.

Zur Titration des Natriumsalzes wurde die eingewogene Menge in 10 ccm Alkohol gelöst, 60 ccm Wasser zugegeben und mit $\frac{1}{10}\text{-n}$. Salzsäure titriert. Die erhaltenen Werte ergaben im Mittel 11.2 % Natrium, während sich für das Mononatriumsalz 9.74 % Natrium berechnen. Durch die häufige mechanische Bearbeitung beim Ablösen des Salzes dürfte etwas Feuchtigkeit hereingekommen und Natriumhydroxyd oder -carbonat entstanden sein, das dem Salze beigemengt war und den höheren Wert verursachte.

Beim Zerlegen des Natriumsalzes mit Wasser entsteht unverändertes Keton. *p* Kresol ist durch die Einwirkung des Natriums nicht entstanden. Auch beim $\frac{1}{4}$ -stündigen Kochen des Ketons mit Eisessig und Zinkstaub entsteht kein *p*-Kresol.

Monobenzoyl-Derivat: 0.2335 g Natriumsalz wurden mit 15 ccm vollkommen trocknem Äther und 0.15 g Benzoylchlorid 1 Stde. gekocht, vom Kochsalz abfiltriert, der Rückstand zur Entfernung von Benzoylchlorid mehrmals mit 10-proz. Sodalösung kalt zerrieben und dann aus verd. Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 0.06 g farblose Krystalle vom Schmp. 153—154°. Leicht löslich in kaltem Alkohol.

19.320 mg Sbst.: 56.255 mg CO_2 , 9.805 mg H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Ber. C 79.24, H 5.69.

Gef. » 79.42, » 5.67.

Das Benzoylderivat zeigt weder mit alkoholischem Kali, noch mit Überchlorsäure eine Farbreaktion.

Negative Enolreaktionen: Das freie Keton, in überschüssigem Benzoylchlorid $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß erhitzt, wird unverändert zurückgewonnen. Dasselbe Ergebnis hatte ein Acetylierungsversuch mit Acetylchlorid in Pyridin. Phenyl *i*-cyanat im Überschuß wurde mit 0.2 g der Sbst. 1 Tag lang kalt stehen gelassen und dann, da keine Reaktion erfolgte, noch 1 Stde. am Wasserbad erwärmt. Nun wurde das Cyanat im Vakuum abdestilliert, wobei das Ausgangsmaterial in farblosen Krystallen zurückblieb. Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol 123°; 0.15 g.

Verhalten gegen Brom: 0.1094 g Sbst. wurden in absolutem Alkohol gelöst, und bei 0° mit $\frac{2}{10}\text{-n}$. alkoholischer Bromlösung titriert. Schon der erste Tropfen bleibt bestehen, es ist kein Enol vorhanden (Enolprobe von K. H. Meyer). In Schwefelkohlenstoff-Lösung wird Brom entfärbt, es tritt aber schon nach wenigen Tropfen deutlich Bromwasserstoff auf.

Kupplung: Aus der alkoholischen Lösung fällt *p*-Nitrobenzol-diazoniumhydrat einen braunroten Niederschlag, der in alkoholischer Kalilauge mit violetter Farbe löslich ist. Dies Verhalten beweist nichts gegen die Ketonformel, denn Dibenzal-aceton kuppelt, wie wir uns überzeugt haben, unter diesen Bedingungen ebenfalls sehr rasch.

Natriumbisulfit-Lösung löst erst bei mehrstündigem Kochen die Substanz allmählich auf. Es ist keine normale Bisulfit-Verbindung, sondern wohl eine Sulfonsäure entstanden, da weder mit Soda noch mit Säure eine Fällung entsteht. Erst bei längerem Kochen mit überschüssiger Mineralsäure trübt sich die Lösung.

Halochromie: 90-proz. Schwefelsäure löst gelb, 75-proz. färbt die Krystalle feuerrot und gibt dann ebenfalls eine gelbe Lösung. Ebenso 70-proz. Überchlorsäure. Konz. Salzsäure löst nicht, Quecksilberchlorid wirkt auf die benzolische Lösung nicht ein. Zinn-tetrachlorid gibt damit eine citronengelbe Färbung. Mit Pikriinsäure in Äther erfolgt weder Trübung noch Fällung. Mit konz. Salpetersäure verflüssigt sich das Keton, um sich hierauf mit orangegelber Farbe zu lösen. Beim Eingießen in Wasser fallen gelbe Flocken aus, die sich in Natronlauge mit gelbroter Farbe lösen.

Erhitzen auf 200° während 2½ Stdn. unter Kohlendioxyd ließ die Substanz unverändert.

2. Keton-Derivate (M.).

Oxim: Hydroxylamin-Chlorhydrat wird in Methylalkohol gelöst und mit der entsprechenden Menge Natriummethylat neutralisiert. Vom Filtrat vom Natriumchlorid wird der einer Menge von 0.16 g Hydroxylamin entsprechende Teil einer Lösung von 1 g Keton in 20 ccm Methylalkohol allmählich zugesetzt. Man erhitzt dann 15 Min. auf dem Wasserbade und läßt 24 Stdn. stehen. Hierbei scheiden sich 0.23 g Oxim aus, während man den Rest aus dem Filtrat vom Oxim durch Einengen gewinnt. Das Oxim wurde zur Analyse wiederholt aus Methylalkohol umkrystallisiert. Es bildet farblose Tafeln vom Schmp. 203—204°. Beim Kochen mit einem Überschuß von Hydroxylamin ist der Reaktionsverlauf derselbe.

0.0847 g Sbst.: 0.2276 g CO₂, 0.0510 g H₂O. — 0.0665 g Sbst.: 3.8 ccm N (19°, 708 mm).

C₁₄H₁₅O₂N. Ber. C 73.36, H 6.55, N 6.11.
Gef. » 73.31, » 6.78, » 6.20.

Die Substanz ist in der Kälte leicht löslich in Benzol, Eisessig und Essigester. In der Wärme auch in Alkohol, Methylalkohol und Xylol. Sie ist sehr schwer löslich in heißem Ligroin.

Phenyl-hydrazone: 2 g Keton werden in 45 ccm 96-proz. Alkohol gelöst und mit 2 g Phenyl-hydrazin (ca. 2 Mol.) tropfenweise versetzt. Nach 2-tägigem Stehen wird das von den Krystallen erfüllte Reaktionsgemisch noch etwa 10 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten werden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen. Rohausbeute: 2.64 g = 92.92 % der Theorie (ber. auf Mono-phenylhydrazone). Aus 96-proz. Alkohol krystallisiert das Phenyl-hydrazone in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 181—182°. Es bräunt sich schon ab 170° (CO₂-Atmosphäre).

0.1074 g Sbst.: 0.3116 g CO₂, 0.0650 g H₂O. — 0.1049 g Sbst.: 9.10 ccm N (18°, 708 mm).

C₂₀H₂₀ON₂. Ber. C 78.95, H 6.58, N 9.21.
Gef. » 79.14, » 6.77, » 9.44.

Die Substanz ist in der Kälte leicht löslich in Benzol und Xylool, löslich in Eisessig, schwer löslich, auch in der Wärme, in Alkohol und Ligroin.

Semicarbazone: 0.5 g Keton gelöst in 20 ccm 96-proz. Alkohol werden mit einer Lösung von 0.64 g Semicarbazid-Chlorhydrat in 2 ccm Wasser und einer Lösung von 0.56 g Kaliumacetat in 3 ccm Alkohol versetzt. Nach 12-stündigem Stehen wurden die Kry-stalle abgesaugt und anfangs mit verd. Alkohol, später mit Wasser gewaschen. Rohausbeute 0.62 g = 98.4 % der angewandten Substanzmenge (der Theorie an Monosemicarbazone). Das Semicarbazone wird aus Eisessig umkristallisiert; es bildet farblose Blättchen vom Schmp. 249—250° (unt. Zers.).

• 0.1025 g Sbst.: 0.2502 g CO₂, 0.0593 g H₂O. — 0.1055 g Sbst.: 14.80 ccm N (20°, 717 mm).

C₁₅H₁₇O₂N₃. Ber. C 66.42, H 6.27, N 15.49.

Gef. » 66.59, » 6.47, » 15.42.

Es ist schwer löslich in allen indifferenten Lösungsmitteln. In Eisessig, Nitro-benzol und *o*-Dichlor-benzol in der Wärme löslich, unlöslich in Chloroform, Essigester und Pyridin, In 75-proz. Schwefelsäure oder konz. Salpetersäure löst sich das Semicarbazone mit orangegegelber Farbe. In verd. Säuren ist es unlöslich.

Die Schwerlöslichkeit des Semicarbazons ermöglicht eine Gehaltsbestimmung des Roh-Oxydationsproduktes an Keton (P.), womit zugleich der Nachweis erbracht ist, daß die Verbindung nicht etwa pyrogen bei der Destillation entsteht.

54 g Oxydationsprodukt werden in 1³/₄ l Sprit gelöst, von wenig Schlamm abfiltriert und mit einer Lösung von 10 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 12 g Natriumacetat in ca. 600 ccm Sprit versetzt (die Menge des Reagens ist auf 50% Keton-Anteil im Rohprodukt berechnet). Nach 20 Stdn. ist eine reichliche Semicarbazone-Abscheidung in schwachgelben, sandigen Krystallen eingetreten. Weitere Anteile werden durch stufenweises Eindampfen des Filtrates auf 350 ccm gewonnen. 14.9 g Roh-Semicarbazone, das besonders in seinen letzten Anteilen zur Entfernung von Kochsalz sorgfältig mit warmem Wasser gewaschen wurde. Die Semicarbazone-Menge entspricht 11.48 g Keton = 21.9 % vom Rohprodukt. Durch fraktioniertes Fällen der vom Keton befreiten Restlösung mit Wasser wurde versucht, noch weitere Individuen aus dem Oxydationsgemisch zu isolieren. Jedoch wurde außer den schon gefundenen Produkten (Dikresol vom Schmp. 154° und Körper vom Schmp. 194°) keine weitere krystallisierte Substanz angetroffen. Es wurden insgesamt 8 Fraktionen (37.8 g) gefällt. Die ersten schwer löslichen Anteile waren auch in Natronlauge nur zum geringen Teil löslich, die späteren in steigendem Maße.

Umlagerung durch starke Säure (P.).

0.2 g Keton werden in ca. 2 ccm 70-proz. Überchlorsäure gelöst. Nach ca. 5 Min. scheidet die rotgelbe Lösung ein braunrotes Öl ab (bei 50-proz. Säure gelbbraun), das nach 3—4 Stdn. (bei 50-proz. nach 2 Stdn.) zu einer festen Kruste erstarrt, während die Flüssigkeit selbst farblos wird. Die festen Anteile werden auf Glaswolle filtriert (0.18 g) und mit 5-proz. warmer Natronlauge restlos aufgenommen. Die warme Lösung wird angesäuert; die abgeschiedene, schwach gelbliche Emulsion scheidet beim Abkühlen reichlich oft gut ausgebildete Nadeln vom Schmp. 154—156° ab, die in Wasser fast unlöslich sind. Nach 2-maligem Umkristallisieren (mit Entfärbungspulver) aus Benzol, das heiß leicht, kalt mäßig löst, ist der Schmp. konstant 158°. Äther und Alkohol lösen schon kalt spielend. Die aus Benzol erhaltenen glashellen, würfeligen Krystalle wurden nach der Vakuum-Trocknung bei 100° analysiert.

0.1433 g Sbst.: 0.4130 g CO₂, 0.0833 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₂. Ber. C 78.50, H 6.54.

Gef. > 78.62, > 6.50.

Der Körper zeigt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion, ebensowenig beim Übergießen mit Überchlorsäure. Konz. Schwefelsäure löst schwach braunrosa. Auf Zusatz von Braunstein schlägt diese Farbe in dunkelorange um. Beim Eingießen dieser Lösung in Wasser hellt sich die Farbe zu gelb auf; Zugabe schwefriger Säure entfärbt völlig. Mit Phenyl-hydrazin oder Semicarbazid reagiert der Körper nicht. Mit dem bekannten 3,3'-Di *p*-kresol vom Schmp. 154° gemischt, gibt er eine Schmelzpunktsdepression von 20° (135—137° beobachtet).

Dimethyläther: 1.6 g des 158°-Körpers wurden in 2 ccm 20-proz. Natronlauge gelöst und unter Kühlung 2.5 g Dimethylsulfat (ber. für 2 Mole 1.9 g) hinzugefügt. Man lässt zunächst in der Kälte unter häufigem Umschütteln 10 Min. stehen und erhitzt dann am Rückflußkühler $\frac{1}{4}$ Stde. zum Sieden. Nach dem Abkühlen werden noch 10 ccm 20-proz. Natronlauge durch den Kühler zugegeben, wobei noch starke Erhitzung eintritt. Nach dem Verdünnen mit 100 ccm Wasser wird ausgeäthert. Der über Chlorcalcium getrocknete Äther hinterläßt beim Abdampfen ein klares, schwach gelbliches Öl, das bei 4 mm Druck ohne Vorlauf bei 166—169° (Bd: 180—185°) siedet. Die Hauptmenge geht bei 168° über. 1.4 g wasserhelles, dickes Öl, das zur Entfernung etwa vorhandenen Monomethyläthers mit 2-proz. Natronlauge gekocht wurde. Es gingen nur Spuren in Lösung. Die ungelöste, mit Wasser gewaschene Hauptmenge erstarrte beim Reiben mit dem Glasstabe völlig und krystallisierte aus Alkohol, der heiß

leicht, kalt mäßig löst, reichlich in derben, glasglänzenden Prismen vom Schmp. 86°.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum längere Zeit geschmolzen. 0.1559 g bzw. 0.1751 g Sbst.: 0.4513 g bzw. 0.5076 g CO₂, 0.0997 g bzw. 0.1143 g H₂O.

Dimethyläther, C₁₄H₁₂(OCH₃)₂. Ber. C 79.34, H 7.44.
Gef. ▶ 79.02, 79.08, ▶ 7.16, 7.31.

Monomethyläther, C₁₄H₁₃O(OCH₃). Ber. C 78.95, H 7.02.

0.2217 g Sbst. gaben bei der Zeiselschen Methoxyl-Bestimmung 0.4061 g AgJ.

Dimethyläther, C₁₄H₁₂(OCH₃)₂. Ber. OCH₃ 25.62. Gef. OCH₃ 24.19.

Monomethyläther, C₁₄H₁₃O(OCH₃). Ber. OCH₃ 13.59.

Es liegt ein Dimethyläther vor. Für eine Wiederholung der Methoxyl-Bestimmung fehlte es an Substanz. Wasser löst auch in der Hitze kaum, Benzol oder Petroläther schon in der Kälte. Der in Wasser geschmolzene Äther ist beim Schütteln mit Permanganat und Soda beständig. Seine konzentriert-schwefelsaure Lösung ist ganz blaß rötllich-braun gefärbt und wird auf Zusatz von Braunstein tief kirschrot.

C. Synthese von Kresoxy-kresolen.

1. 2-p'-Kresoxy-p-kresol (VIII.) (M. und P.).

Darstellung von 2-Brom-p-kresol: Als Ausgangsmaterial für die Synthese des 2-Kresoxy-kresols diente uns das 2-Brom-p-kresol, das schon in dem D. R. P. Nr. 156333¹) der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik kurz, jedoch ohne Angabe der Darstellung, erwähnt ist. Wir haben die Verbindung aus der betreffenden Amino-oxy-Verbindung mittels der Sandmeyerschen Methode erhalten. 24.6 g 1-Methyl-2-amino-4-oxy-benzol (1/5 Mol.) wurden in 80 g (1/2 Mol.) 48-proz. Bromwasserstoffsäure und ca. 50 ccm Wasser gelöst und bei -10° (wichtig zur Verhütung von Stickstoff-Entwicklung und Bildung tieffarbiger Körper) unter kräftigem Turbinieren mit einer möglichst kalten Lösung von 14 g (1/5 Mol.) Natriumnitrit in ca. 15 ccm Wasser tropfenweise versetzt. Die kalte, braunrote Diazolösung wurde rasch in eine 60-70° warme Lösung von 2.8 g getrocknetem Cu₂Br₂ in 50 g (3/10 Mol.) 48-proz. Bromwasserstoffsäure unter Rückfluß und Rühren eingebracht. Man kocht 1 Stde. unter Rückfluß und treibt dann aus dem entstandenen roten Öl durch 3-4-stündiges Einleiten von Wasserdampf das Bromkresol über, das sich aus den ersten Kondensaten zum Teil krystallisiert abscheidet. Die übrigen werden ausgesalzen und ausgeäthert. Der Äther-Rückstand wird im Anschütz-Kolben destilliert und geht, bald zu einer gelbstichigen Krystallmasse erstarrend, bei 245-247° über. Ausbeute: 7.5 g (18.5% der Theorie). Aus heißem Petroläther krystallisiert die Verbindung

¹⁾ Frdl. 8, 203.

in mehrere cm langen, seidenglänzenden, farblosen Spießen vom Schmp. 54—55°.

0.1245 g Sbst.: 0.2061 g CO₂, 0.0449 g H₂O.
 C_7H_7OBr . Ber. C 44.92, H 3.74.
 Gef. » 45.16, » 4.03.

Alle organischen Lösungsmittel lösen leicht, warmes Wasser sehr leicht, kaltes mäßig.

**Überführung von 2-Brom-*p*-kresol
in 2-*p'*-Kresoxy-*p*-kresol (VIII.).**

9.8 g 2-Brom-*p*-kresol wurden mit 70 g kryst. *p*-Kresol und 25 g festem Ätzkali, 10 ccm Wasser und 1.5 g Kupferpulver am Luftkühler im Ölbad 3 Stdn. auf 200—220° erhitzt. Nach dem Erkalten wird in 5-proz. Natronlauge gelöst, abgesaugt, angesäuert und das überschüssige *p*-Kresol mit Wasserdampf abgetrieben. Der Rückstand wird ausgeäthert, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und der Vakuum-Destillation unterworfen. Bei 12 mm und 220° Badtemperatur geht das 2-*p'*-Kresoxy-*p*-kresol (= *p*-Kresoläther des Kresocins-1.2.4) ohne Vorlauf konstant bei 200° als dickes, hellgelbes Öl über. 2.7 g = 26.2% Ausbeute. Nach 1/2-tägigem Stehen und Reiben erstarrt das Öl zu einem fast farblosen Krystallkuchen, der nach dem vorsichtigen Abpressen auf gekühltem Ton bei 32° schmilzt. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther (besser Pentan), der schon bei 5° spielend löst, aber bei 0° die Substanz auskrystallisiert lässt, Schmp. 33—34°. Aus Petroläther kommt die Substanz häufig ölig heraus.

0.1060 g Sbst.: 0.3026 g CO₂, 0.0616 g H₂O.
 $C_{14}H_{14}O_2$. Ber. C 78.50, H 6.54.
 Gef. » 78.88, » 6.50.

Alle organischen Solvenzien lösen spielend, heißes Wasser sehr schwer, Natronlauge löst sofort. Die alkoholische Lösung gibt beim Versetzen mit Eisenchlorid eine sehr rasch vergängliche Grünfärbung. Ferricyankalium gibt erst nach einigem Stehen eine Trübung. Die Mischprobe mit dem isomeren 3-*p'*-Kresoxy-*p*-kresol (s. unten) verflüssigte sich beim Verreiben in der gekühlten Reibschale sofort.

Urethan: 0.6 g Kresoxy-kresol wurden mit 1 ccm Benzol vermischt und mit 0.4 g Phenyl-*i*-cyanat 1 Stde. am Wasserbad erwärmt. Nach 2-tägigem Stehen reichliche Krystallisation des feinnadeligen Urethans. Schmp. aus Benzol 137—137.5°.

0.0894 g Sbst.: 3.8 ccm N (24.5°, 721 mm).
 $C_{21}H_{19}O_3N$. Ber. N 4.20. Gef. N 4.52.

2. 3-*p'*-Kresoxy-*p*-kresol (IX) (M. und P.).

Zur Darstellung dieser Verbindung gingen wir vom 3-Chlor-*p*-kresol aus, das wir nach dem Sulfurylchlorid-Verfahren von Mazzara Lauberni¹⁾ in ca. 42% der Theorie erhielten, Sdp.₇₁₀ 194—196°. 45.6 g *p*-Kresol wurden mit 12 g festem Ätzkali zunächst im Ölbad erhitzt bis zur vollständigen Verflüssigung, dann wurden 2 g Naturkupfer C und 15 g 3-Chlor-*p*-kresol eingetragen und 3 Std. am Luftkühler auf 170—190° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben, nur wurde das *p*-Kresol mit ausgeäthert und erst durch die Vakuum-Destillation weggeschafft. Vorlauf: 46 g *p*-Kresol vom Sdp.₁₆ 96—97°, etwas Chlor-kresol, wohl schon Spuren von Kresoxy-kresol enthaltend. Zwischenfraktion: 95—140° (13 mm), chlorfrei; schwach gelblich. Endfraktion: 0.85 g vom Sdp. 172° (12 mm), gelbliches, klares Öl. Die Trennung des Kresols vom erwarteten Produkt durch Vakuum-Destillation gelang nur unvollkommen.

0.1527 g bzw. 0.1625 g Sbst.: 0.4385 g bzw. 0.4669 g CO₂, 0.0963 g bzw. 0.0971 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₂. Ber. C 78.50, H 6.54.
Gef. » 78.33, 78.38, » 7.05, 6.68.

Die Substanz war durch wochenlanges Abkühlen auf —5 bis —10° nicht zum Krystallisieren zu bringen, erstarrte aber nach 2 Monaten teilweise zu derben, farblosen Nadeln von asbestähnlicher, faseriger Struktur. Die rein weiße Substanz ist spielend löslich in allen Solvenzien, Natronlauge löst sofort. Die mit wenig gekühltem Petroläther gewaschenen Krystalle zeigten den Schmp. 35—37°.

Wasser löst auch in der Hitze kaum, mit konz. Schwefelsäure oder Eisenchlorid in Alkohol entsteht keine Färbung. Ferricyankalium gibt sofort eine Trübung.

m-Nitro-benzoyl-Derivat: Darstellung durch 1½-stündiges Erwärmen der Komponenten in Pyridin auf 70°, Waschen des in Wasser gegossenen Produktes mit verd. Salzsäure und Natronlauge. Umkrystallisieren aus Sprit, der heiß leicht, kalt mäßig löst, oder Eindunsten. Schwach gelbliche, gut ausgebildete Krystalle vom Schmp. 80°. Krystallform: rhombisch, bipyramidal, pseudotetragonal, a:b:c = 0.97:1:0.46. Benzol löst schon kalt spielend, Äther leicht, Petroläther wie Alkohol.

0.0942 g Sbst.: 0.2398 g CO₂, 0.0106 g H₂O. — 0.1186 g Sbst.: 4.6 ccm N (17°, 715 mm).

C₂₁H₁₇O₅N. Ber. C 69.42, H 4.68, N 3.86.
Gef. » 69.45, » 4.82, • 4.22.

¹⁾ G. 26, II 399 [1896].

3. Versuch zur Synthese
des *p*-Kresol-*p*'-oxybenzyläthers (M.).

a) *p*-Kresol-*p*'-nitrobenzyläther: 10 g *p*-Nitro-benzylchlorid werden mit 13.1 g *p*-Kresol und 4.04 g Kaliumhydroxyd in 40 ccm Alkohol gelöst und 3 Stdn. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem gelben Krystallkuchen, welcher abgepreßt und aufangs mit verd. Alkohol, dann mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Es bleibt ein Teil unlöslich, von dem abfiltriert wird. Rohausbeute: 13.5 g = 95% der Theorie. Schmp. 85—86°. Um den *p*-Kresol-*p*'-nitrobenzyläther ganz rein zu erhalten, krystallisiert man ihn aus Alkohol um. Ausbeute 7.3 g. Krystalle vom Schmp. 86—87°. Zur Analyse wurde nochmals aus Petroläther umkrystallisiert, aus dem die Substanz in blaßgelben langen Nadeln herauskommt.

0.1319 g Sbst.: 0.3354 g CO₂, 0.0653 g H₂O. — 0.2146 g Sbst.: 11.40 ccm N (19.5°, 712 mm).

C₁₄H₁₃O₃N. Ber. C 69.34, H 5.34, N 5.76.

Gef. » 69.35, » 5.54, » 5.81.

Die Substanz ist in Benzol, Eisessig, Essigester und Alkohol in der Hitze sehr leicht löslich, in der Kälte bedeutend schwerer. In heißem Petroläther ist sie ziemlich schwer löslich, in kaltem fast unlöslich. In 98-proz. Schwefelsäure ist sie mit blaßgelber Farbe löslich.

b) *p*-Kresol-*p*'-aminobenzyläther.

Die Reduktion der Nitroverbindung zum Amin wird analog der Vorschrift von Thiele und Dimroth¹⁾ durchgeführt. 450 g Zinncchlorür werden mit 600 g Eisessig übergossen und so lange Chlorwasserstoff (200 g) eingeleitet, bis alles Zinncchlorür gelöst ist. Die etwas trübe Lösung füllt man zum Liter auf, läßt einige Tage stehen und dekantiert vom Bodensatz. 100 ccm derselben, auf 0° abgekühlt, gießt man über 2 g fein zerriebenen *p*-Kresol-*p*'-nitrobenzyläther und läßt 2 Tage im Eiskeller stehen. Das in Krystallen abgeschiedene Zinndoppelsalz wird mit Eisessig gewaschen und durch Digerieren mit Natronlauge in der Kälte zerlegt. Die Base wird aus Alkohol umkrystallisiert. Rohausbeute: 1.44 g = 82% der Theorie. Schmp. 106—108°. Aus Petroläther umkrystallisiert, zeigt die Substanz den Schmp. 110°. Sie ist in der Kälte in Benzol, Essigester und Äther leicht löslich. In der Wärme löst sie sich leicht in Ligroin und Alkohol. Sie ist in Petroläther in der Wärme leicht löslich, in der Kälte nur schwer. In kochendem Wasser ist sie unlöslich. In Salz-

¹⁾ A. 320, 114.

säure ist sie in der Hitze leicht löslich, dagegen in 75-proz. Schwefelsäure schwer löslich. Das hellgelbe Chlorhydrat ist in konz. Salzsäure schwer löslich, in Wasser löslich.

0.1113 g Sbst.: 0.3228 g CO₂, 0.0712 g H₂O. — 0.1222 g Sbst.: 7.50 ccm N (18°, 708 mm).

C₁₄H₁₅ON. Ber. C 78.87, H 7.04, N 6.67.
Gef. » 79.11, » 7.15, » 6.57.

c) Versuch zur Verkochung der Diazoverbindung.

0.3 g freie Base wurden in 4 ccm Wasser und 2 ccm 98-proz. Schwefelsäure gelöst und bei 0° mit einer Lösung von 0.12 g Natriumnitrit diazotiert. Dann wurde 1/2 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, wobei Verharzung eintrat (ein Vorversuch zeigte beim Kochen noch stärkere Verharzung). Die heiße Lösung wurde vom Harz abfiltriert und mit Natronlauge neutralisiert. Beim Erkalten schied sie nichts ab. Auch Versuche, durch Ausäthern ein einheitliches Produkt zu fassen, schlugen fehl. Der gelbbraune, nicht krystallinische Rückstand der Äther-Lösung war wie das Harz glatt alkali-löslich. Der Körper vom Schmp. 124° war somit sicher nicht entstanden. Bei einem weiteren Versuch mit 1 g Amin ließ man die Diazolösung sofort in kochende verd. Schwefelsäure, die mit Glaubersalz gesättigt war, laufen, um das entstehende Phenol gleich mit Wasserdampf überzutreiben. Auch so war weder der Körper vom Schmp. 124°, der mit Wasserdampf hätte übergehen müssen, noch sonst ein krystallinisches Produkt zu fassen.

341. C. N. Riiber: Über Mutarotation (I. Mitteilung).

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule zu Drontheim.]

(Eingegangen am 25. Juli 1922.)

Die Erscheinung der Mutarotation, die schon 1846 von Dubrunfaut¹⁾ beobachtet wurde, besteht bekanntlich darin, daß viele optisch aktive organische Körper, wenn sie in festem Zustande schnell gelöst und im Polarimeter untersucht werden, ein Drehungsvermögen besitzen, welches sich mit der Zeit allmählich ändert, bis es nach kürzerer oder längerer Zeit einen konstanten Wert annimmt.

Die Bezeichnung »Mutarotation« sollte jedoch auf solche Fälle begrenzt werden, wo die ursprüngliche Substanz sich durch Auskrystallisieren aus ihrer alten Lösung zurückgewinnen läßt. Chemische Änderungen, die nicht in der genannten Weise rückgängig gemacht werden können, gehören nicht hierzu.

Trotzdem also diese Erscheinung schon seit 76 Jahren bekannt ist, herrscht über die Ursache derselben noch große Unsicherheit.

¹⁾ C. r. 23, 42.