

Schmp. 48—48.5° (J. C. Irvine und A. Cameron, Soc. 85, 1073 [1904]: 44—45°),
 Sdp._{0.035} 87°, $n_D^{20} = 1.4420$ (überschmolzen).

$[\alpha]_D^{20} = +19.59^\circ$ in Wasser bei $c = 0.9872$ (Irvine und Cameron: + 30.7°,
 $c = 4.968$).

2.3.5.6 - Tetramethyl- α -galaktose.

a) Aus Tetramethyl- β -methylgalaktosid: 15 g Galaktosid wurden in 150 ccm 8-proz. Salzsäure 15' im siedenden Wasserbad erwärmt, mit der berechneten Menge Bariumcarbonat neutralisiert, bei 40° im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen und destilliert:

I.	88—83° 0.11—0.037 mm	2.1 g	13.2 %	$n_D^{20} = 1.4522$.
II.	102° 0.03 mm	3.5 »	22.0 »	» = 1.4623.
III.	101° 0.04 mm	2.2 »	13.3 »	» = 1.4639.
IV.	96° 0.028 mm	1.9 »	12.8 »	» = 1.4639.
V.	95° 0.011 mm	1.7 »	12.7 »	» = 1.4638.

Alle Fraktionen reduzierten Fehlingsche Lösung. II.—V. erstarrten innerhalb 7 Tagen. Nach Abpressen auf Ton und mehrfachem Umkristallisieren aus niedrigsiedendem Petroläther wurden die eingangs angegebenen Konstanten gefunden. Kurze, am Ende abgeschrägte Säulen.

0.1285 g Sbst.: 0.2391 g CO₂, 0.0980 g H₂O.

C₁₀H₂₀O₆. Ber. C 50.82, H 8.53. Gef. C 50.76, H 8.46.

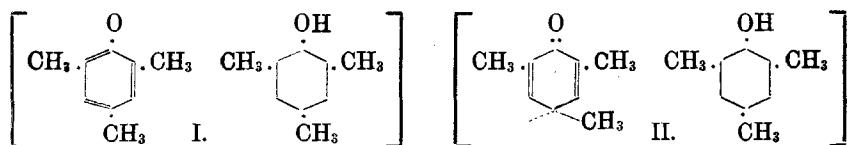
b) Aus Tetramethyl-galaktose-anilid: 24.2 g Anilid wurden in 1000 ccm Wasser aufgeschlämmt, 1 ccm $\frac{1}{2}$ -Salzsäure zugegeben und Wasserdampf eingeleitet, bis die Chlorkalk-Probe negativ ausfiel, bei 40° im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen, getrocknet und destilliert. Das Öl ging bei 118°(0.05 mm) bis 125°(0.1 mm) über, $n_D = 1.4640—1.4660$ und erstarrte nach Impfen. Ausbeute 17.7 g = 96.5%.

324. Stefan Goldschmidt und Hanns Bernard: Über die Dehydrierung des Mesitols.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 23. Juli 1923.)

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen über einwertigen Sauerstoff¹⁾ beabsichtigen wir, die Oxydation des Mesitols zu studieren, als eine Arbeit von Porter und Thurber²⁾ über den gleichen Gegenstand erschien. Diese erhielten durch Oxydation des Mesitols in benzolischer Lösung mit Silberoxyd bei 50° einen roten, krystallisierten Körper, dem sie auf Grund von Elementaranalyse, Molekulargewichts-Bestimmung und Titration mit Zinnchlorür die Formel I oder II erteilten.



¹⁾ Goldschmidt, B. 55, 3195 [1922]; Goldschmidt und Schmidt, B. 55, 3197 [1922].

²⁾ Am. Soc. 43, 1194 [1921]; C. 1921, III 626.

Gegen diese Formulierungen, die noch unbekannte chinhydron-artige Additionsprodukte von Radikalen mit einwertigem Sauerstoff oder dreiwertigem Kohlenstoff an Phenole darstellen, sind uns gewichtige Bedenken aufgestiegen. Denn ganz abgesehen von allgemeinen Zweifeln, die eine solche Formulierung hervorruft, waren es besonders experimentelle Erfahrungen, die gegen die Beständigkeit eines Radikals unter so energischen Bedingungen sprachen. Wir haben daher die Angaben von Porter und Thurber einer Nachprüfung unterzogen.

Zunächst ergaben wiederholte Analysen für das Oxydationsprodukt des Mesitols die Zusammensetzung $C_{18}H_{18}O_2$ und nicht $C_{18}H_{28}O_2$. Es ist also, wenn man zugleich die Ergebnisse der von Porter ausgeführten Molekulargewichts-Bestimmungen berücksichtigt, aus Mesitol durch Wegnahme zweier Wasserstoffatome und unter Verkettung zweier Moleküle entstanden.

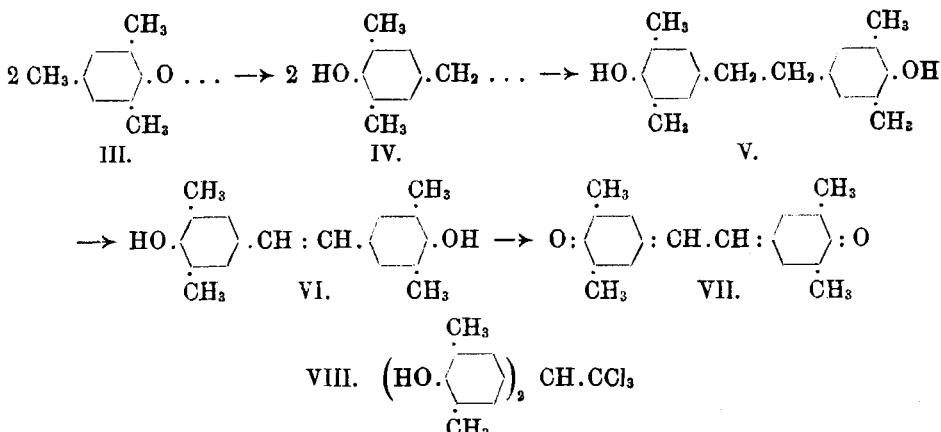
In der Tat steht das Oxydationsprodukt nicht mehr in einfachem Zusammenhang mit Mesitol; denn bei der Reduktion durch Phenylhydrazin bildet sich nicht, wie nach der Porterschen Formel zu erwarten wäre, Mesitol, sondern ein Leukoproduct, $C_{18}H_{20}O_2$, das um zwei Wasserstoffatome reicher ist und ein Diacetyl-derivat liefert. Berücksichtigt man diese Tatsachen, so ergibt sich als wahrscheinlichste Formulierung die eines 3.5.3'.5'-Tetramethyl-stilbenchinons (VII), das bei der Reduktion in das Tetramethyl-dioxy-stilben (VI) übergeht. Gegen die Richtigkeit dieser Annahme sprach nur noch die von Porter ausgeführte Bestimmung des Oxydationswertes, aber eine Titration des Chinons nach Willstätter ergab, daß die Porterschen Analysen falsch sein müssen.

Wir haben endlich, um unseren Beweis vollständig zu machen, das 3.5.3'.5'-Tetramethyl-stilbenchinon durch Synthese hergestellt. Nach der von Elbs und Förster³⁾ angegebenen allgemeinen Methode zur Synthese homologer Stilbene haben wir durch Kondensation von *vic.-m-Xylenol*⁴⁾ mit Chloralhydrat und Reduktion des entstandenen Produktes (VIII) mit Zinkstaub das Tetramethyl-dioxy-stilben (VI) erhalten, das durch Oxydation mit Bleidioxyd in Benzol das Chinon (VII) liefert. Wir haben die durch Oxydation von Mesitol und durch Synthese bereiteten Körper durch den Misch-Schmelzpunkt des Diacetyl-derivats vom 3.5.3'.5'-Tetramethyl-dioxy-stilben identifiziert, da Chinon und Dioxystilben keine Schmelzpunkte besitzen.

Nachdem feststeht, daß durch eine einfache Dehydrierung 2 Mol. Mesitol zu einem Tetramethyl-stilbenchinon zusammentreten können, wird man sich die Frage stellen müssen, wie diese Reaktion zu stande kommt. Nach den Erfahrungen bei anderen Phenolen ist man berechtigt, die Primärwirkung des Oxydationsmittels in einer Dehydrierung am phenolischen Hydroxyl zu suchen. Das als Zwischenstufe auftretende Radikal (III) könnte dann vielleicht auf folgendem Wege (III—VII) in das Chinon übergehen.

³⁾ J. pr. [2] 39, 298.

⁴⁾ Bevor wir in den Besitz von *vic.-m-Xylenol* gelangten, haben wir, um die Eigenschaften eines homologen Stilbenchinons zum Vergleich heranziehen zu können, aus dem 2.5.2'.5'-Tetramethyl-dioxy-stilben von Auwers, B. 36, 1892 [1903], durch Oxydation mit Bleidioxyd das entsprechende Chinon hergestellt.



Indes kann man einen direkten Eingriff des Oxydationsmittels an der γ -Methylgruppe des Mesitols nicht völlig ausschließen, weil man weiß, daß die Wasserstoffatome hier außerordentlich reaktionsfähig⁵⁾ sind.

Beschreibung der Versuche.

Oxydation des Mesitols

Die Oxydation wurde in der von Porter und Thurber⁶⁾ angegebenen Weise durchgeführt, jedoch läßt sich Silberoxyd und Oxydationsprodukt durch Schlämmen nur unvollständig trennen. Man extrahierte deshalb die Rückstände im Extraktionsapparat 100 Stdn. mit siedendem Aceton; aus dem Siedekolben wurden von Zeit zu Zeit die auskristallisierten Krusten entfernt. Zur Reinigung wurden 0.55 g Sbst. in 100 ccm siedendem Chloroform am Rückflußkühler gelöst, im Heißwasser-Trichter filtriert und 80 ccm siedender Äther zugesetzt. Beim Abkühlen, zuletzt in Kältemischung, schieden sich 0.37 g roter Krystalle ab, die nach dem Waschen mit Äther und Trocknen die von Porter angegebenen Eigenschaften besitzen. Ein Schmelzpunkt war jedoch nicht festzustellen, vielmehr erfolgte über 200° Zersetzung unter Verköhlung.

Mikro-Analyse: 4.772 mg Sbst.: 14.150 mg CO₂, 2.917 mg H₂O. — 0.2165 g Sbst.: 0.6435 g CO₂, 0.1339 g H₂O.

$C_{18}H_{18}O_2$.	Ber.	C 81.17,	H 6.82.
$C_{18}H_{23}O_2$.	»	79.68,	» 8.54.
	Gef.	» 80.87, 81.06,	» 6.78, 6.92.

Zur Bestimmung des Chinons nach Willstätter⁷⁾ wurde in 30 ccm Chloroform gelöst, mit ebensoviel Alkohol verdünnt und mit überschüssiger angesäuerten Jodkalium-Lösung versetzt. Nach kurzem Stehen und Umschütteln wurde mit $n/10$ -Thiosulfat titriert. Um Reoxydation des Hydrochinons zu vermeiden, arbeitete man in Kohlensäure-Atmosphäre.

0.1439 g Sbst. verbrauchten 10.47 ccm $n/10$ -Thiosulfat; ber. 10.81.

Reduktion des 3,5,3',5'-Tetramethyl-stilbenchinons.

Zinkstaub und Essigsäure in Chloroform scheiden für die Reduktion aus, da nach dem Aufarbeiten durch teilweise Reoxydation nur schwarz-

⁵⁾ Oxydation des Mesitals mit Caroscher Säure zum *p*-Oxy-mesitylalkohol (Bamberger, B. 36, 2030 [1903]); mit Äthylnitrat zum *p*-Oxy-mesitylaldehyd (Thiele und Eichwede, A. 311, 368 [1900]).

⁶⁾ Am. Soc. 43, 1197. ⁷⁾ B. 43, 1174 [1910].

grünes Chinhydrön erhalten wurde. Schmp. unscharf 225—235°. Man löste deshalb 0.5 g Rohprodukt der Oxydation in 100 ccm siedendem Chloroform am Rückflußkühler und fügte dann eine Lösung von 0.5 g Phenylhydrazin in 10 ccm Chloroform zu. Unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung beginnt nach kurzer Zeit, besonders beim Abkühlen, die Ausscheidung eines weißen Niederschlags, der sich durch mehrstündigiges Stehen vermehrt (0.4 g). Die Substanz ist schwer löslich in Äther, Benzol, sehr schwer in Chloroform und ziemlich löslich in Aceton. Sie löst sich in Natronlauge, durch Salzsäure wird sie wieder ausgefällt; der Niederschlag löst sich beim sofortigen Durchschütteln in Äther.

0.1726 g Sbst.: 0.5088 g CO₂, 0.1165 g H₂O.

C₁₈H₂₀O₂. Ber. C 80.55, H 7.52. Gef. C 80.40, 7.55.

Acetylierung: 0.2 g Reduktionsprodukt werden in 1.5 g Essigsäure-anhydrid suspendiert und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure zugesetzt. Unter starker Erwärmung tritt Lösung ein, dann scheidet sich das Acetylprodukt in feinen, weißen Krystallen aus. Zur Reinigung wurde aus verd. Alkohol umkristallisiert. Die weißen Prismen lösten sich spielend in Aceton, leicht in Alkohol, Benzol und Aceton, schwerer in Äther und Petroläther. Sie schmelzen nach 2-maligem Umkristallisieren bei 237°, unkorrig.

3.89 mg Sbst.: 10.69 mg CO₂, 2.5 mg H₂O.

C₂₂H₂₄O₄. Ber. C 74.96, H 6.87. Gef. C 74.95, H 7.14.

2.5.2'.5'-Tetramethyl-4.4'-dioxy-stilbenchinon.

1.4 g Tetramethyl-dioxy-stilben⁸⁾, die aus siedendem Nitrobenzol umkristallisiert waren, wurden in 50 ccm siedendem Aceton gelöst und nach Zufügen von 7 g Silberoxyd $\frac{1}{4}$ Stde. am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung färbt sich dabei rasch gelb bis gelbrot, nach einigen Minuten beginnen sich Krystalle auszuscheiden. Nach dem Erkalten und Absaugen wird der Silberschlamm durch 70-stündigtes Extrahieren mit siedendem Aceton vom entstandenen Chinon getrennt. Die Mutterlaugen von Extraktion und Oxydation liefern durch Einengen auf $\frac{1}{6}$ ihres Volumens noch eine weitere Ausbeute (0.74 g). Zur Reinigung löst man 0.35 g in 100 ccm siedendem Chloroform und fügt 200 ccm siedenden Äther zu. Nach einem Stehen erhält man 0.23 g eines in konzentrischen Nadeln krystallisierten Produktes. Von seinem Isomeren unterscheidet es sich durch eine etwas gelbstichigere Farbe; es löst sich mäßig in Chloroform, schwer in Äther, Alkohol, Benzol; fast unlöslich ist es in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff; Schwefelsäure löst mit tiefroter Farbe, die beim Verdünnen verschwindet. Beim Erhitzen auf 200° färbt sich die Substanz schmutziggelb, ohne zu schmelzen.

0.0711 g Sbst.: 0.2111 g CO₂, 0.0434 g H₂O.

C₁₈H₁₈O₂. Ber. C 81.17, H 6.82. Gef. C 81.00, H 6.83.

Zur Bestimmung des Oxydationswertes wurde wie Seite 1965 verfahren.

0.1134 g Sbst. verbrauchten 11.17 ccm $n/_{10}$ -Thiosulfat; ber. 8.82.

3.5.3'.5'-Tetramethyl-4.4'-dioxy-diphenyl-trichloräthan.

25 g reines *vic.-Formyl-m-xylidin* wurde durch $\frac{1}{2}$ -ständiges Kochen mit 20% wässriger Salzsäure am Rückflußkühler verseift, bis sich alles gelöst hatte; die Lösung wurde nach Auwers und Marcovits⁹⁾ über die Diazoverbindung in das *vic.-m.-Xylenol* übergeführt.

⁸⁾ Auwers, B. 36, 1892 [1903].

⁹⁾ B. 38, 232 [1905]

0.4 g des so erhaltenen Xylenols vom Schmp. 48° und 2.7 g Chloralhydrat löste man in 1.5 ccm warmem Eisessig und kühlte die Mischung ohne Rücksicht auf krystallinische Ausscheidung auf 0°. Dann ließ man 7.5 ccm konz. Schwefelsäure unter Umrühren und dauernder Eiskühlung langsam zutropfen, so daß die Temperatur nicht über 5° stieg. Die allmählich zähflüssig werdende Lösung erstarrt schließlich vollständig. Man bringt in viel Wasser, erhitzt zum Sieden und kocht die zusammengeschmolzene Masse solange aus, bis sie körnig-krystallin geworden ist (Ausbeute 5.7 g).

Zur Analyse wurde durch 2-maliges Umkristallisieren aus verd. Alkohol gereinigt¹⁰⁾, die Substanz schmolz dann bei 202—207° (korrig.).

0.1527 g Sbst.: 0.3152 g CO₂, 0.074 g H₂O.

C₁₈H₁₈O₂Cl₃. Ber. C 57.84, H 5.13. Gef. C 56.31, H 5.42.

3.5.3'.5'-Tetramethyl-dioxy-stilben.

3 g Rohprodukt wurden in 30 ccm Alkohol unter kräftigem Rühren 20 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt und nach je 2 Stdn. 0.4 g Zinkstaub eingetragen. Aus der heiß filtrierten Lösung schieden sich beim Erkalten kleine, weiße Krystalle aus; die Mutterlauge liefert noch eine weitere, unreine Ausbeute; die Substanz ist nicht völlig zinkfrei. Zur Reinigung löst man in verd. Natronlauge, filtriert und säuert mit Salzsäure wieder an (1.2 g). Die Substanz, die in Äther mäßig löslich ist, wird aus siedendem Benzol umkristallisiert. Durch Oxydation mit Bleidioxyd in Benzol erhält man die charakteristischen Krystalle des 3.5.3'.5'-Tetramethyl-stilbenchinons. Zur Acetylierung wurde wie beim Reduktionsprodukt des Porterschen Körpers verfahren; das Acetylprodukt mehrmals aus verd. Alkohol umkristallisiert; es schmolz dann bei 237° (unkorr.); Misch-Schmelzpunkt mit dem Acetylprodukt S. 1966 ergab keine Depression.

0.1597 g Sbst.: 0.4385 g CO₂, 0.1006 g H₂O.

C₂₂H₂₄O₄. Ber. C 74.96, H 6.87. Gef. C 74.91, H 7.06.

325. Franz Schütz, Wilhelm Buschmann und Heinrich Wissebach: Zur Kenntnis des Urteers (III. Abhandlung).

(Eingegangen am 23. Juli 1923.)

Im Anschluß an die Untersuchungen der tiefesiedenden Urteeröle, über welche wir im Laufe dieses Jahres mehrfach berichtet haben¹⁾, wurde eine Bearbeitung der in unserem Urteer enthaltenen alkali- und säurelöslichen Bestandteile, der Urteer-Phenole und der Urteer-Basen ausgeführt, deren Ergebnisse jetzt mitgeteilt werden sollen. Diese Phenole und Basen entstammen dem gleichen Urteer wie die früher von uns untersuchten Leichtöl-Fraktionen. Sie wurden bei einer 500° nicht überschreitenden Schmelztemperatur im Drehofen aus der Gasflammkohle der Zeche Fürst Hardenberg im kontinuierlichen Großbetrieb gewonnen.

A. Über Urteer-Phenole.

Über die im Urteer der Gasflammkohle vorkommenden alkalilöslichen Stoffe, die sicherlich zum weitaus größten Teil zu den aromatischen Phenolen gehören, lagen

¹⁰⁾ Die Substanz krystallisiert manchmal recht schwer und erst bei längerem Stehen, besonders wenn man nicht das richtige Mischungsverhältnis zwischen Alkohol und Wasser trifft.

¹⁾ B. 56, 162, 869 und 1091 [1923]; Brennstoff-Chemie 4, 81 [1923].