

## 609. Eugen Bamberger: Ueber den Mechanismus der Umlagerung von Arylhydroxylaminen in Amidophenole. (I.)

(Eingegangen am 26. November.)

$\beta$ -Phenylhydroxylamin wandelt sich unter der Einwirkung von Schwefelsäure in Paraamidophenol um<sup>1)</sup>. Seit der Auffindung dieses Isomerisationsprocesses war ich bemüht, denselben in die einzelnen Phasen zu zergliedern und damit einen Einblick in seinen Mechanismus zu gewinnen — eine um so reizvollere Aufgabe, als es meines Wissens bisher in keinem Fall gelungen ist, die Zwischenetappen derartiger »intramolekularer Atomwanderungen« kennen zu lernen. Auch beim Studium der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenylhydroxylamin und eine Reihe homologer und analoger Basen sind dahin abzielende Versuche zunächst erfolglos geblieben; erst die Heranziehung einer bestimmten Klasse von Arylhydroxylaminen (der paraalkylirten) hat — und zwar auf inductivem Wege — die gewünschte Aufklärung gebracht. Das Sammeln des nöthigen Thatsachenmaterials, welches theilweise auch dem verwandten Gebiete der Diazoimide<sup>2)</sup> entnommen wurde, nahm unerwartet viel Zeit und Mühe in Anspruch.

Die nachstehenden Zeilen enthalten die allgemeinen Ergebnisse der auf die Titelfrage bezüglichen Studien; die Beschreibung der einzelnen Experimentalarbeiten, aus welchen diese Ergebnisse abgeleitet sind, ist in den zwei folgenden und in einer Reihe später zu veröffentlichender Abhandlungen zu finden.

### Kapitel A.

#### Verhalten der Arylhydroxylamine gegen Schwefelsäure<sup>3)</sup>.

Die Reaction nimmt je nach der Natur der dazu verwendeten Hydroxylaminbase und je nach der Versuchsanordnung einen verschiedenartigen Verlauf; ich theile zunächst das (innerhalb der letzten sechs Jahre gesammelte und bisher bis auf wenige Ausnahmen noch nicht veröffentlichte) Beobachtungsmaterial mit. Die als »Beispiele«

<sup>1)</sup> Bamberger, diese Berichte 27, 1349; Wohl, diese Berichte 27, 1434; Bamberger, diese Berichte 27, 1552.

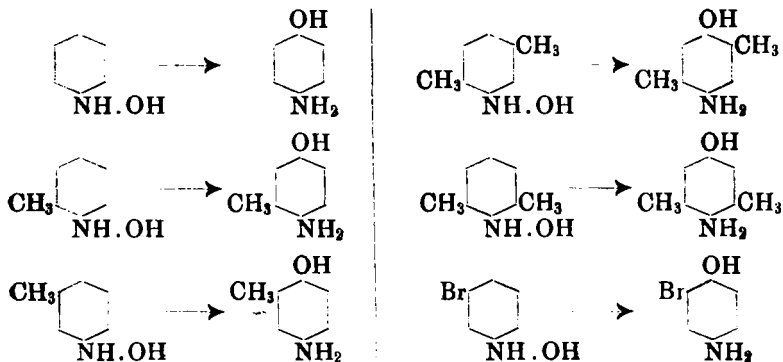
<sup>2)</sup> Ueber diese Untersuchungen, welche mit denen über Arylhydroxylamine Hand in Hand gingen, wird später berichtet werden.

<sup>3)</sup> Bei der folgenden Aufzählung ist von den meist zahlreich neben einander auftretenden Reactionsproducten jedesmal nur dasjenige — wenn auch in kleiner Menge erzeugte — namhaft gemacht, welches für die betreffende Texterörterung gerade in Betracht kommt. Beispielsweise entstehen die unter II aufgeführten halogenirten Orthoamidophenole nur in winzigem Betrage, während die (im Text garnicht erwähnten) Hauptproducte der Reaction dihalogenirte Azoxybenzole sind. Vergl. die Dissertation von Stiegelmann (1896) und Dewas (1899).

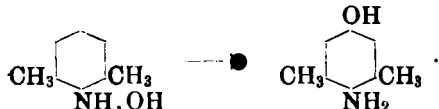
angeführten Reactionen sind zum Theil in Gemeinschaft mit meinen Schülern studirt worden, deren specielle Betheiligung aus den folgenden Einzelpublicationen ersichtlich sein wird.

## I.

$\beta$ -Arylhydroxylamine, deren paraständiges Wasserstoffatom nicht substituirt ist, verwandeln sich unter der Einwirkung von Schwefelsäure oder von Alaunlösung in Paraamidophenole. Beispiele:

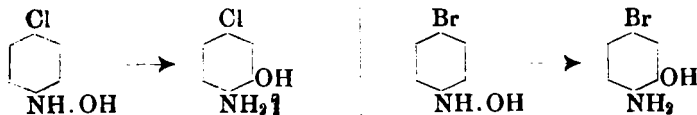


Die Umlagerung kann unter Umständen auch in neutraler Lösung (durch destillirtes Wasser) bewirkt werden. Beispiel:



## II.

Befindet sich ein Halogenatom in Parastellung zur Hydroxylaminogruppe ( $\text{NH.OH}$ ), so entstehen Orthoamidophenole. Beispiele:



## III.

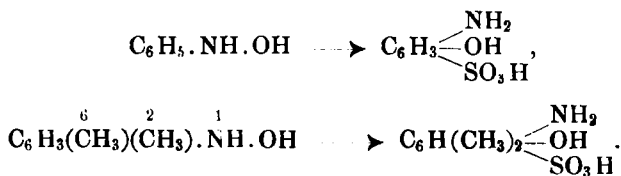
Unter Umständen treten Orthoamidophenole auch bei unbesetzter Parastelle auf, so Orthoamidophenol selbst, wenn Phenylhydroxylamin der Einwirkung alkoholischer Schwefelsäure unterliegt<sup>1)</sup>. Hier darf vielleicht daran erinnert werden, dass auch bei der Reaction zwischen Nitrosobenzol und Natron unter anderem Orthoamidophenol erzeugt wird<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Bamberger und Lagutt, diese Berichte 31, 1500.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 1939.

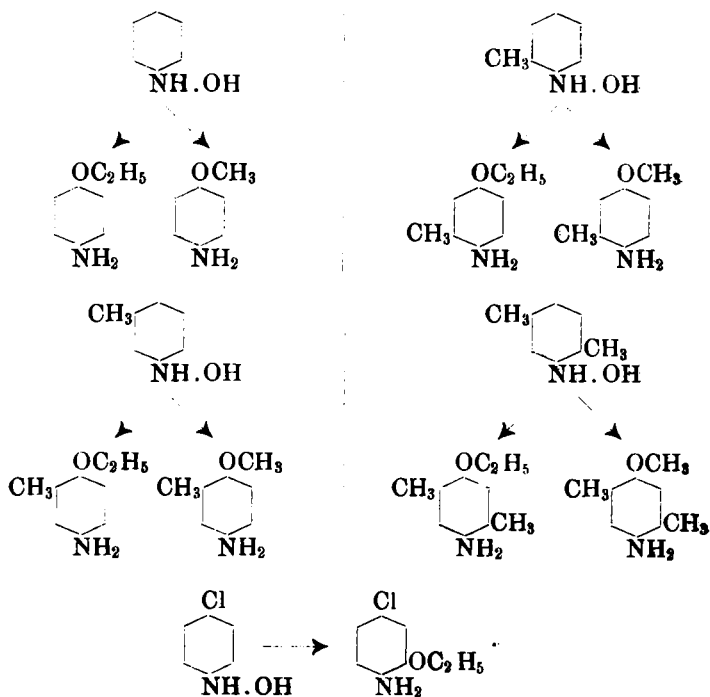
## IV.

Concentrirte (aber auch stark verdünnte) Schwefelsäure verwandelt manche Arylhydroxylamine in Paraamidophenolsulfosäuren. Beispiele:



## V.

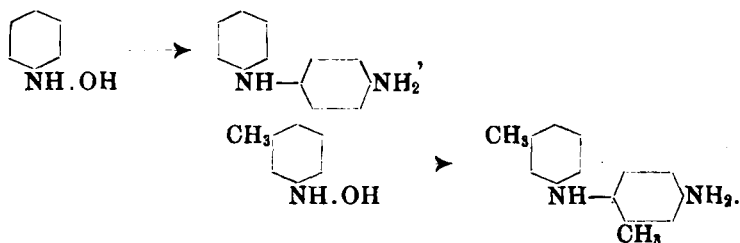
Aethyl- resp. methyl-alkoholische Schwefelsäure bewirkt — die nöthigen Structurbedingungen vorausgesetzt — Bildung von Phenetidinen bezw. Anisidinen<sup>1)</sup> der Para- oder eventl. auch Ortho-Reihe. Beispiele:



<sup>1)</sup> Bamberger und Lagutt, diese Berichte 31, 1500.

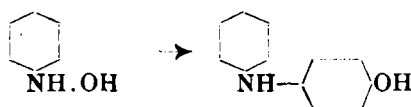
## VI.

Verdünnte Schwefelsäure oder auch Alaunlösung wandelt gewisse Arylhydroxylamine in Paraamidodiphenylaminbasen um. Beispiele:



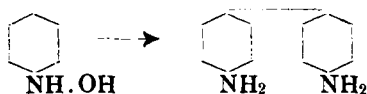
## VII.

Letztere werden in einzelnen Fällen von den entsprechenden Paraoxydiphenylaminen begleitet. Beispiel:



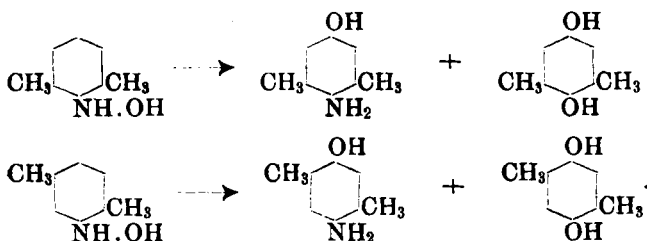
## VIII.

Auch Basen der Benzidinreihe vermag Schwefelsäure aus  $\beta$ -Arylhydroxylaminen zu erzeugen. Beispiel:



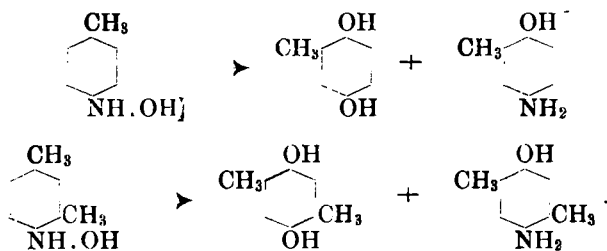
## IX.

Bisweilen treten neben den gewöhnlichen Umlagerungsproducten, den Paramidophenolen, die zugehörigen Hydrochinone auf. Beispiele:

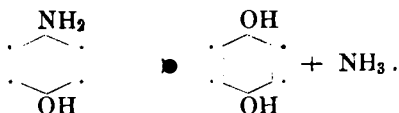


Hydrochinonbildung kann selbst bei Gegenwart einer zum Hydroxylaminradical (.NH.OH) paraständigen Methylgruppe erfolgen; in solchem Fall räumt das Alkyl seinen Platz und begiebt sich an die Stelle des orthoständigen Wasserstoffatoms. Neben den so entstehen-

den Hydrochinonen bilden sich zugleich — in äusserst geringem Betrage — die entsprechenden Paramidophenole. Beispiele:



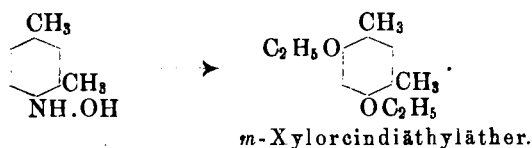
Im ersten dieser beiden Fälle — wahrscheinlich auch im zweiten — geht das Hydrochinon nicht, wie man a priori vermuthen könnte, hydrolytisch aus primär erzeugtem Amidophenol hervor:



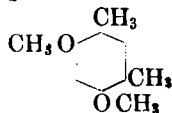
Die Unzulässigkeit dieser Annahme wurde beim 1-Methyl-2-Oxy-5-Amidophenol durch einen besonderen Versuch dargethan. Somit ergibt sich die theoretisch wichtige Thatsache, dass die unter Ammoniakaustritt erfolgende Bildung von Hydrochinonen aus paramethylirten Arylhydroxylaminen ohne die Zwischenstufe der zugehörigen Paramidophenole erreicht wird oder — besser gesagt — erreicht werden kann.

## X.

Aethylalkoholische Schwefelsäure verwandelt gewisse (paraalkylirte) Arylhydroxylamine in Homologe des Resorcindiäthyläthers, z. B.:



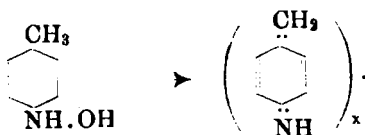
In analoger Weise entsteht durch holzgeistige Schwefelsäure der entsprechende Dimethyläther des *m*-Xylorcins<sup>1)</sup>,



<sup>1)</sup> Die Untersuchung der übrigen Reactionsproducte ist noch nicht abgeschlossen (weder in der Aethyl- noch in der Methyl-Reihe).

## XI.

Concentrirte Schwefelsäure erzeugt aus paramethylirten Arylhydroxylaminen (polymere) Benzylenimide, bezw. deren Hydrate; zum Beispiel:



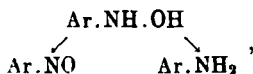
Soweit die Thatsachen, welche für die Frage nach dem Mechanismus der Isomerisation von Arylhydroxylaminen zu Amidophenolen von Wichtigkeit sind; eine Reihe weiterer, bei der Reaction zwischen Schwefelsäure und Hydroxylaminbasen aufgefundenener Producte wird in einer späteren Mittheilung (II) aufgeführt werden<sup>1)</sup>.

## Kapitel B.

## Erklärung des Mechanismus der Umlagerung von Arylhydroxylaminen in Amidophenole.

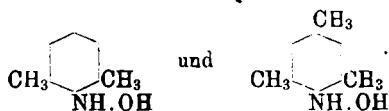
Die unter A aufgezählten Reactionen glaube ich durch nachfolgende Hypothesen (I—V) erklären zu können:

<sup>1)</sup> Andere Facta, welche für die (in dieser und einer später folgenden Mittheilung allein in Frage kommende) Isomerisation der Hydroxylamine nicht von Bedeutung sind, sind im Text fortgelassen. Immerhin sei, um das Thatsachenbild zu vervollständigen, hinzugefügt, dass sämtliche Arylhydroxylamine durch Schwefelsäure eine correlativ verlaufende Oxydation und Reduction erfahren zu Nitroso-, bezw. Amido-Arylen:



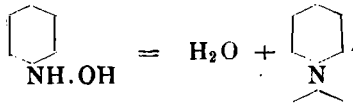
dass sich aber, die Nitrosoaryle im Allgemeinen so rasch mit noch unzersetztem Arylhydroxylamin zu Azoxyverbindungen vereinigen, dass thatsächlich letztere an Stelle der Nitrosokohlenwasserstoffe erhalten werden.

Ist der secundäre Process der Azoxyarylbildung durch antireactive Atongruppen verhindert oder erschwert, so treten die Arylnitrosoverbindungen als solche auf; das ist der Fall bei:

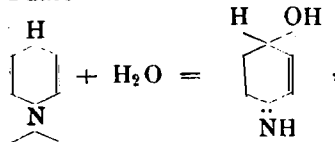


## I.

1. Die erste <sup>1)</sup> Phase der Einwirkung von Schwefelsäure auf Arylhydroxylamine besteht im Zerfall der Letzteren in Wasser und den Molekülrest  $\text{Ar.N} \leq$  Arylimid:



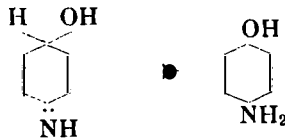
2. Die zweite Phase



ist die Vereinigung des Arylimids mit Wasser zu cyclischen Imidoketonalkoholen, für deren einfachsten Vertreter ich die Bezeichnung »Imidochinol« vorschlage — ein Name, der die Beziehungen zum Imidochinon einerseits und zu den Alkoholen andererseits zum Ausdruck bringen soll.

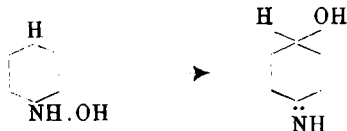
3. Die Imidochinole erfahren unter der Einwirkung von Wasserstoffionen zweierlei Arten von Zustandsänderung:

a) entweder lagern sie sich zu Amidophenolen um (gewöhnlicher Fall, bei nicht paraalkylirten Imidochinolen eintretend):



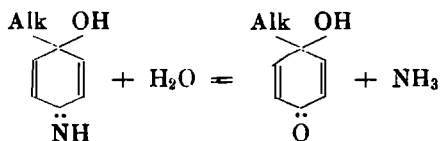
<sup>1)</sup> Beiläufig bemerkt, habe ich die Annahme, dass zunächst ein Molekülrest  $(\text{ArN})^{\text{II}}$  entsteht, unbeeinflusst von der bekannten Nef'schen Arbeit über Methylen gemacht; ich bin lange vor dem Erscheinen dieser sehr bemerkenswerthen Abhandlung durch Beobachtungen, die an Arylhydroxylaminen gemacht wurden, zu jener Hypothese geführt worden.

Dieselbe ist indess nicht unumgänglich nothwendig; man kann auch, ohne dass dadurch die folgenden Erörterungen wesentlich berührt würden, von der Annahme ausgehen, dass sich die Arylhydroxylamine direct zu Imidochinolen umlagern:



Die Arylimid-Hypothese hat aber (abgesehen davon, dass sie mir persönlich sympathisch ist) den Vorzug, dass sich mit ihrer Hilfe eine Reihe von Hydroxylaminreactionen plausibler darstellen lassen (vergl. die später folgende Mittheilung II: Ueber Umlagerung von Arylhydroxylaminen in Amidophenole).

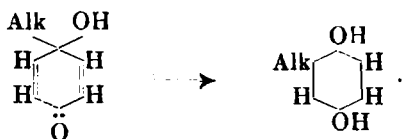
- b) oder sie werden — unter bestimmten, gleich zu besprechenden Bedingungen — hydrolytisch in Ammoniak und cyclische Ketonalkohole zerlegt:



Letztere bezeichne ich als »Chinole« und zwar, je nachdem

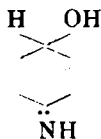
sie die Atomgruppe  $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \vdots \\ \text{N} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{Alk} \quad \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \vdots \\ \text{N} \end{array}$  enthalten, als sekundäre, bzw. tertiäre Chinole.

4. Die nach 3b erzeugten Chinole isomerisiren sich unter der fortgesetzten Einwirkung wässriger Schwefelsäure — sehr langsam in der Kälte, viel rascher in der Wärme — zu Hydrochinonen, gerade wie nach 3a die Imidochinole zu Amidophenolen. Bei den tertiären Chinolen vollzieht sich dieser Process unter gleichzeitiger Translocation des Alkyls in die Orthostellung:



Aus 3. und 4. erklärt sich die Fähigkeit gewisser Hydroxylamine (wir werden sogleich sehen, dass und warum es die paraalkylierten sind) ihren Stickstoffgehalt unter der Einwirkung von Schwefelsäure überraschend leicht in Form von Ammoniak auszuschalten und in Hydrochinone überzugehen. Diese Erscheinung ist nicht mehr befremdend, wenn man berücksichtigt, dass intermediär Imidochinole, d. h. Abkömmlinge des Chinonimids  $\text{O}:\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle:\text{NH}$  entstehen, deren hydrolytische Spaltbarkeit in Ammoniak und Chinonderivate eine bekannte Erfahrungsthatsache ist.


5. Die unter 3a erörterte Umlagerung der Imidochinole in Amidophenole findet, wenn die ersteren sekundäre Alkohole




sind, spontan und mit unmessbarer Geschwindigkeit statt. Sekundäre



Imidochinole treten daher bei der Isomerisation von Hydroxylaminen


des Typus  nur als hypothetische (nicht isolierbare) Zwischenglieder auf.

Von den aus paraalkylieren Hydroxylaminbasen hervorgehenden

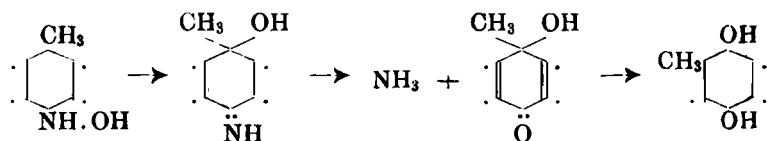
tertiären Imidochinolen, , dagegen ist in Folge der Haftfestigkeit

des Alkyls zu erwarten, dass sie existenzfähige Substanzen sind. Das Gleiche gilt — vielleicht in noch höherem Maasse — für ihre hydrolytisch erzeugten Umwandlungsproducte, die Chinole.

Warum die directe (ohne vorhergehende Amidophenolbildung erfolgende) Metamorphose in Hydrochinone gerade bei paraalkylieren Hydroxylaminen zur Erscheinung kommt, ist wohl verständlich: die

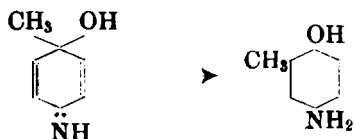
in diesem Fall entstehenden tertiären Imidochinole  besitzen

— im Gegensatz zu den secundären, spontan in Amidophenole übergehenden — eine gewisse Existenzdauer, daher ist genügend Zeit verfügbar zum hydrolytischen Zerfall in Ammoniak und Chinol und weiterhin zur Umlagerung des Letzteren in Hydrochinon. Alle diese Prozesse



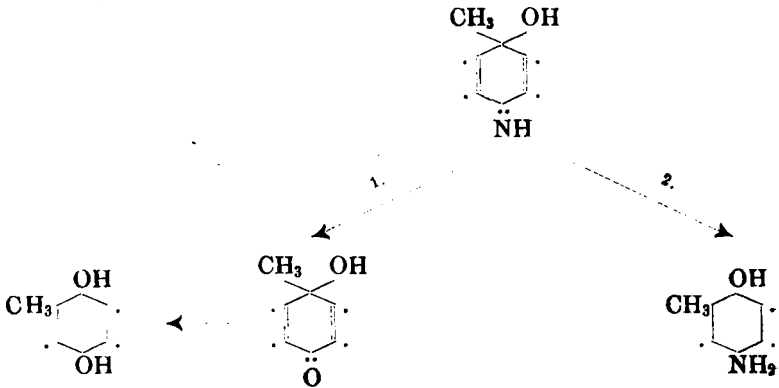
beanspruchen messbare Zeit.

6. Neben der Hydrolyse findet auch bei tertiären Imidochinolen gleichzeitige Isomerisation zu Amidophenolen statt, aber stets nur in äusserst geringem Betrage, da die Geschwindigkeit der Reaction

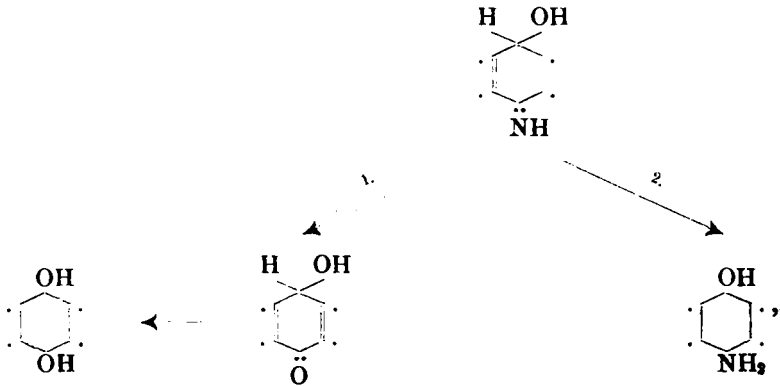


anscheinend sehr klein ist gegenüber der Geschwindigkeit der (mit keiner Alkylwanderung verknüpften) Chinolbildung. Während also bei

tertiären Imidochinolen unter den zwei concurrirenden Reactionen 1 und 2,

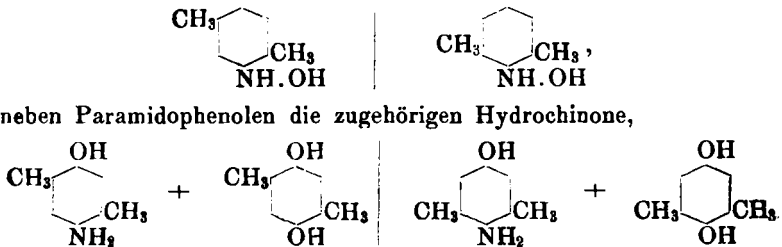


die erste in Folge ihrer überlegenen Geschwindigkeit den fast unbedingten Sieg davonträgt, ist nach obiger Hypothese bei den secundären Imidochinolen das Gegentheil der Fall; hier tritt von den beiden, von vornherein möglichen Umeetzungen:

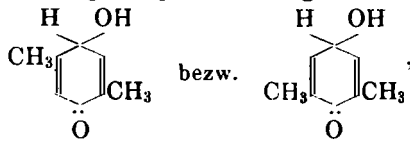


die erstere, wie es scheint, überhaupt nicht ein.

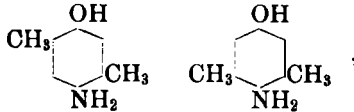
7. Letzterer Behauptung steht anscheinend die Thatsache entgegen, dass auch beim Studium der Einwirkung von Schwefelsäure auf zwei nicht paramethylirte Hydroxylaminbasen



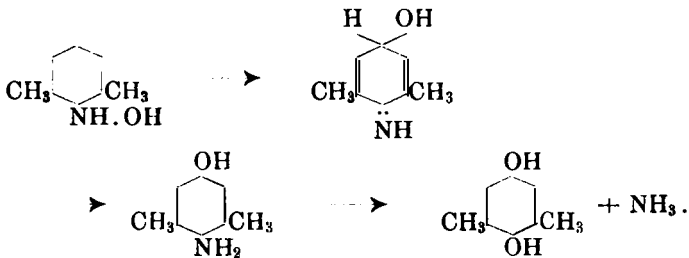
aufgefunden wurden. Es liegt indess kein zwingender Grund vor, diese Hydrochinonbildung auf primär erzeugte Chinole,



zurückzuführen; gerade die in Frage stehenden Paramidophenole,

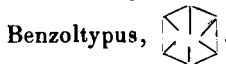


lassen sich — wie besondere Versuche lehrten — verhältnissmässig leicht durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in Ammoniak und Xylohydrochinone zerlegen. Es ist daher ziemlich wahrscheinlich, dass der Uebergang jener beiden Xylohydroxylamine in die Xylohydrochinone nicht über die Chinole, sondern über die Paramidophenole führt, z. B.

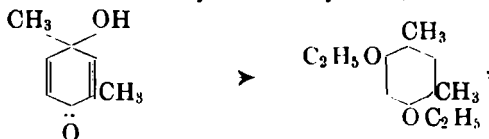


Die Annahme, dass secundäre Imidochinole nicht nur zu Paramidophenolen umgelagert, sondern gleichzeitig auch hydrolytisch in Ammoniak und Chinole zerlegt werden, wird also durch die bisherigen Beobachtungen nicht mit Nothwendigkeit gefordert — womit natürlich die Möglichkeit einer derartigen Hydrolyse nicht in Abrede gestellt werden soll.

8. Nach 4. isomerisiren sich die tertiären Chinole unter der Einwirkung wässriger Schwefelsäure zu Hydrochinonen. Die in dieser Umlagerung sich bethätigende Tendenz zur Rückbildung des »echten«



kommt auch bei der Einwirkung alkoholischer Schwefelsäure zur Geltung, indem Diäthyläther von Resorcinen entstehen. Das Xylochinol z. B. verwandelt sich in Berührung mit Alkohol und Schwefelsäure in *m*-Xylorcindiäthyläther,



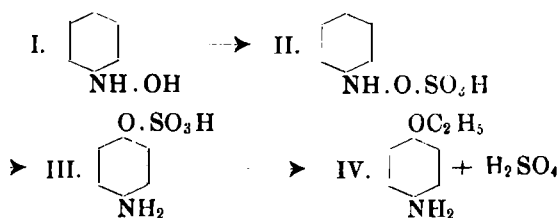
indem in diesem Fall das Hydroxylradical, um die Restitution des Benzoltypus zu ermöglichen, seinen Platz räumt. (Dass mit diesem Ortswechsel gleichzeitige Aetherbildung verknüpft ist, kommt für die vorliegende Frage nicht in Betracht.)

Es ist also sowohl das Alkyl wie das Hydroxyl der Chinole zur intramolekularen Atomwanderung befähigt. So erklärt<sup>1)</sup> sich die eigenartige Thatsache, dass sich paraalkyirte Hydroxylaminbasen durch (wässrige oder alkoholische) Schwefelsäure in Aether sowohl von Hydrochinonen wie von Resorcinen umwandeln lassen.

## II.

Die in Abschnitt I entwickelte Hypothese der Arylimide, Imidochinole und Chinole ist geeignet, auch über eine weitere, unter V in Capitel A besprochene, eigenthümliche Reaction einiges Licht zu verbreiten; dort ist berichtet, dass Arylhydroxylamine unter der Einwirkung von äthyl- oder methyl-alkoholischer Schwefelsäure in Phenetidine, bezw. Anisidine übergehen.

Die nächstliegende Erklärung dieses gleichzeitigen Alkylierungs- und Isomerisations-Processes, dahin gehend, dass primär Amidophenole entstehen und diese nachträglich durch die alkoholische Säure ätherificirt werden, ist auf Grund einiger, diese Hypothese controlirender, aber negativ ausgefallener Versuche zu verwerfen. Aus gleicher Ursache muss eine andere, in der Formelreihe



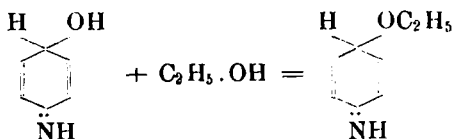
wiedergegebene Annahme zurückgewiesen werden, der zu Folge *p*-Amidophenylschwefelsäure (III) — aus zunächst erzeugter Phenylhydroxylaminschwefelsäure (II) hervorgegangen — alkoholytisch in Schwefelsäure und Phenetidin zerlegt wird. Wäre dem so, dann sollte wohl auch Phenylschwefelsäure unter analogen Versuchsbedingungen in Phenetol,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5$ , und Schwefelsäure spaltbar sein; nach Versuchen von Hrn. Jacob Grob ist dies aber nicht der Fall: man erhält aus Phenylschwefelsäure auch bei der Hydrolyse mit alkoholischer Säure lediglich Phenol, nicht dessen Aethyläther.

<sup>1)</sup> Ueber eine (eventuelle) unerhebliche Modification dieser Erklärung siehe später bei C,  $\gamma$  (Fussnote).

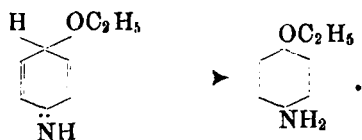
Eine befriedigende Erklärungsweise <sup>1)</sup> für den Uebergang der Arylhydroxylamine in Phenetidine ergibt sich wieder aus den obigen Hypothesen B, I, 1 und 2:

Erste und zweite Phase: Umlagerung über das Arylimid zum Imidochinol.

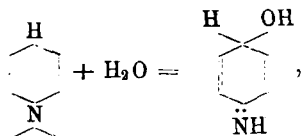
Dritte Phase: Veresterung des Letzteren durch die alkoholische Schwefelsäure:



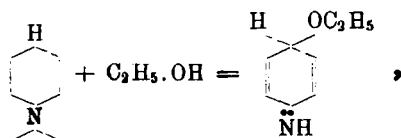
Vierte Phase: Isomerisation des Imidochinoläthers zum Phenetidid:



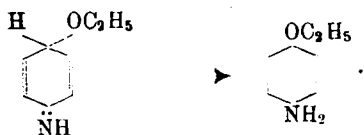
<sup>1)</sup> Man kann übrigens eben so gut annehmen, dass die Phenetidine nicht aus der zweiten Phase, den Imidochinolen, sondern aus der ersten Phase, den Arylimiden, entstehen. Gerade so, wie diese unter der Einwirkung wässriger Schwefelsäure die Elemente des Wassers aufnehmen unter Bildung von Imidochinolen



so könnten sie sich in Berührung mit alkoholischer Schwefelsäure mit den Bestandtheilen der Alkohole zu Imidochinoläthern vereinigen,



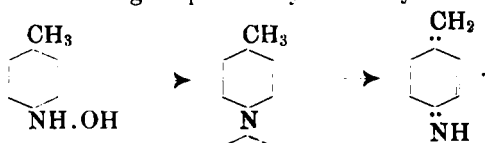
welche sich dann in Phenetidine umlagern:



Zwischen dieser und der im Text gegebenen Hypothese lässt sich vorerst keine Entscheidung treffen.

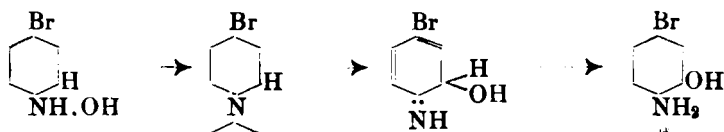
## III.

Die unter A, XI besprochene Thatsache, dass paramethylirte Hydroxylaminbasen durch concentrirte Schwefelsäure in (polymere) Benzylenimide bezw. deren Hydrate verwandelt werden, lässt sich wohl am einfachsten auf eine intramolekulare Atomwanderung innerhalb des zunächst erzeugten paramethylirten Arylimids zurückführen:

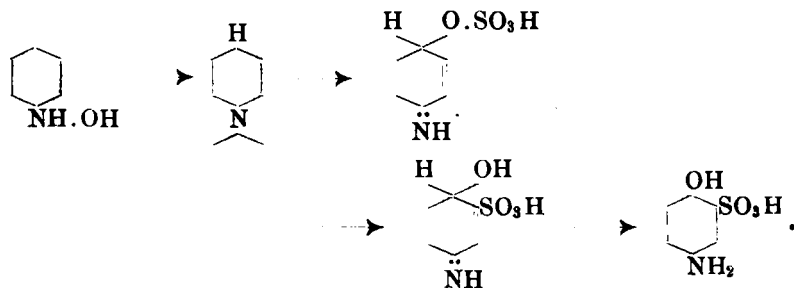


## IV.

Auf die unter A II und III behandelte Isomerisation der Arylhydroxylamine zu Orthoamidophenolen ist natürlich dasselbe Erklärungsprincip anwendbar, welches für die Paramidophenolbildung benutzt wurde, z. B.:



Dasselbe gilt für die Thatsache A IV (Entstehung von *p*-Amidophenolsulfosäure). Besondere, mit verdünnter Schwefelsäure angestellte Versuche lehrten, dass die Sulfirung während des Umlagerungsvorgangs (d. h. nicht am fertigen Amidophenol) vor sich geht. Vielleicht ist sie folgendermaassen darstellbar<sup>1)</sup>:



## V.

Das bei der Einwirkung von Schwefelsäure (oder Alaunlösung) auf Arylhydroxylamine öfters beobachtete Auftreten kleiner Mengen von *p*-Amidodiphenylaminen und *p*-Oxydiphenylaminen (vgl. A VI

<sup>1)</sup> Vgl. die bald folgende Mittheilung II.

und VII) ist wohl auf partielle (thatsächlich beobachtete) Umwandlung des Hydroxylamins in das entsprechende Amin, bezw. Phenol,  $\text{Ar.NH.OH}$



zurückzuführen, welches dann<sup>1)</sup> mit noch unveränderten Hydroxylaminmolekeln in später (Mittheil. II) zu besprechender Weise in Reaction tritt.

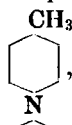
Was endlich die durch Schwefelsäure erreichbare Umwandlung des Phenylhydroxylamins in Benzidin betrifft (A, VIII), so beruht dieselbe höchstwahrscheinlich ebenfalls auf intermediärer Bildung von Anilin; wie sich dieses mit Phenylhydroxylamin zu Benzidin<sup>2)</sup> vereinigen kann, wird ebenfalls in einer späteren Mittheilung auseinandergesetzt werden.

### Capitel C.

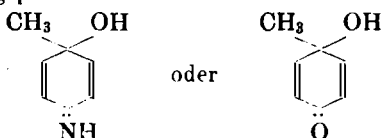
Experimentelle Begründung der unter B gegebenen hypothetischen Erklärungen.

Nach den bisherigen Annahmen beginnt die Isomerisation der Arylhydroxylamine mit der Arylimidbildung, setzt sich dann durch die Imidochinolstufe fort, um bei der Entstehung der Amidophenole ihren Abschluss zu finden. Da diese Phasen bei nicht paramethyirten Untersuchungsobjecten nach obigen Erörterungen unmessbar schnell auf einander folgen, so wird jeder Versuch ihres directen experimentellen Nachweises von vornherein aussichtslos sein.

Anders bei den paraalkyirten Hydroxylaminbasen. Hier ist zwar

die erste Phase, , ebenfalls nur transitorisch, dagegen sollte sich

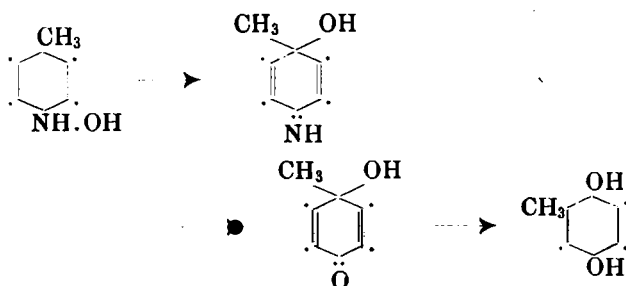
nach den bisherigen Darlegungen die zweite Phase, bezw. ihr hydrolytisches Spaltungsproduct



festhalten lassen. Der Versuch hat ergeben, dass dies in der That möglich ist.

<sup>1)</sup> Vgl. Bamberger und Laguff, diese Berichte 31, 1500. Ueber die Frage, wie sich aus Arylhydroxylaminen und Schwefelsäure zunächst Phenole bilden können, vgl. unten Schluss von C,  $\beta$ . Ueber die Bildung von Aminen aus Arylhydroxylaminen und Schwefelsäure s. die Fussnote bei A, XI und den Schluss von C,  $\beta$ .

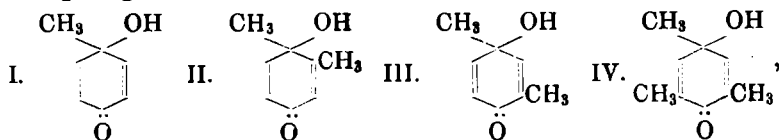
Wir verlassen daher mit der nun folgenden Besprechung paramethylirter Hydroxylamine das Gebiet der Vermuthungen und betreten den Boden der Wirklichkeit, denn hier sind sämmtliche Stadien der bisher nur hypothetischen Reihe



isolirbar.

Ueberlässt man ein paramethylirtes Arylhydroxylamin (nicht allzulange) der Einwirkung verdünnter, kalter, wässriger Schwefelsäure oder Alaunlösung, so entsteht ein Imidochinol; bei längerer Reaktionsdauer spaltet sich dasselbe in Ammoniak und das zugehörige Chinol; endlich — wenn die Säure in der Hitze zur Einwirkung kommt — verschwindet auch dieses und an seine Stelle tritt das mit ihm isomere Hydrochinon.

Die erste Phase, das Imidochinol, geht (wenigstens nach den bisherigen Erfahrungen) so leicht in die zweite, das Chinol, über, dass die Reindarstellung von Imidochinolen noch nicht geglückt ist<sup>1)</sup>; immerhin lassen die bisherigen Versuche keinen Zweifel über ihre Existenzfähigkeit. Die Chinole dagegen sind verhältnissmässig leicht isolirbare, wohlkrystallisirte Substanzen. Da über die Formelbeziehungen zwischen ihnen und den Imidochinolen völlige Klarheit herrscht, so ist es erlaubt, den Constitutionsbeweis auf eine von beiden Körperklassen zu beschränken; ich werde ihn für die Chinole und damit indirect zugleich für die Imidochinole liefern. Von den vier<sup>2)</sup> bislang dargestellten Vertretern,



<sup>1)</sup> Aus Mesitylhydroxylamin z. B. entsteht schon unter der Einwirkung kalten, destillirten Wassers Mesitylchinol und Ammoniak. Vgl. die Mittheilung von Bamberger und Rising im gleichen Heft (S. 3623).

<sup>2)</sup> Die beiden ersten sind bisher nur in minimalen Mengen hergestellt worden. Es wurde nur festgestellt, dass sie wirklich existenzfähig sind und die Chinolreactionen in typischer Weise zeigen.



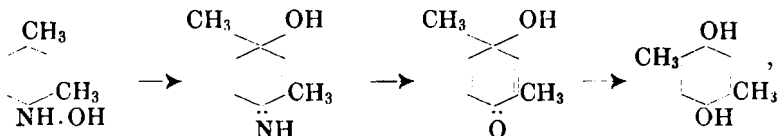
sei der metadimethylirte III — als bestuntersuchter — zum Gegenstand der Beweisführung gewählt:

α.

Dimethylchinol enthält ein Hydroxyl, denn es hat (schwach) saure Eigenschaften; es löst sich in Aetzlaugen erheblich reichlicher als in Wasser und ist durch Säurezusatz wieder fällbar. In Uebereinstimmung damit lässt es sich (z. B. nach Schotten-Baumann) in ein alkaliumlösliches Monobenzoylderivat umwandeln.

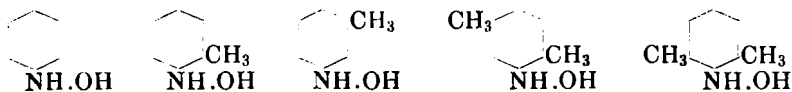
β.

Die beiden Methylgruppen des Dimethylchinols nehmen die nämliche Stelle im Molekül ein wie diejenigen des *m*-Xylylhydroxylamins, aus welchem das Chinol unter der Einwirkung von Schwefelsäure entsteht — mit anderen Worten: wenn sich Xylylhydroxylamin successiv in Dimethylimidochinol, Dimethylchinol und schliesslich Xylohydrochinon verwandelt, so findet der Platzwechsel der einen Methylgruppe erst zwischen der vorletzten und letzten Phase dieser Reactionsreihe,

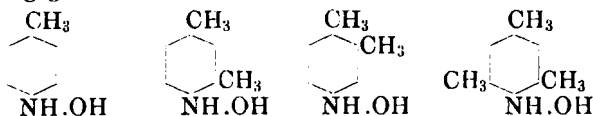


nicht aber auf dem Wege zum Chinol statt.

Der Beweis, dass sich eine Methylgruppe im Chinolmolekül in *p*-Stellung zum Carbonyl befindet, wurde zunächst (indirect) in der Thatsache gefunden, dass sich Chinole nur aus paraalkyilirten Hydroxylaminen darstellen lassen. Hr. Friedrich Brady behandelte die Basen



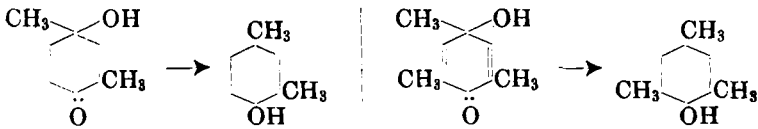
unter verschiedenen Bedingungen mit Schwefelsäure oder mit Alaunlösung, ohne in irgend einem Falle auch nur Andeutungen der Chinolbildung zu erhalten. Aus den vier paramethylirten Hydroxylaminen dagegen



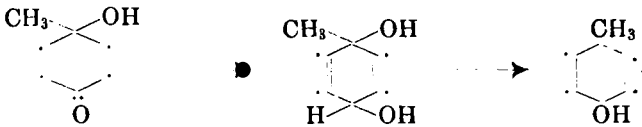
liessen sich die entsprechenden Chinole sowohl mit Alaunlösung wie mit Schwefelsäure herstellen.

Der directe Beweis für die *p*-Stellung des Methyls liegt in der Reducirbarkeit der Chinole zu paramethylirten, einatomigen Phenolen. Nicht nur mittels Zink und Salmiak oder schwefliger Säure, sondern sogar schon durch Ferrosulfat und Soda lässt sich Dimethyl-

chinol zu 1.3-Dimethyl-4-phenol und unter gleichen Umständen Mesitylchinol zu Mesitol reduciren:



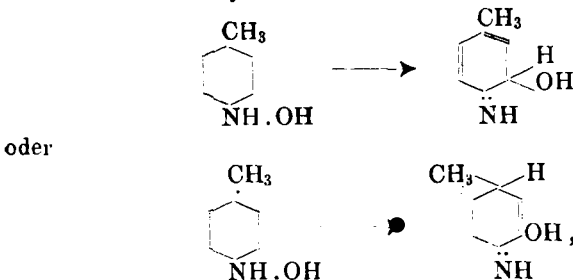
Die Ursache für die überraschend leicht vor sich gehende Sauerstoffelimination ist ohne Zweifel in dem Umstand zu suchen, dass in erster Linie das Keton zum secundären Alkohol hydrirt wird und dieses alicyclische System nun unter Einbusse einer Molekel Wasser in das »rechte« Benzolderivat übergeht:



Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Arylhydroxylamine bilden sich bisweilen (in äusserst geringer Menge) die entsprechenden Phenole: aus *p*-Tolyhydroxylamin *p*-Kresol, aus Mesitylhydroxylamin Mesitol. Es liegt nahe, diesen Befund auf die reducirende Wirkung zurückzuführen, welche das noch intacte Arylhydroxylamin auf bereits erzeugtes Chinol ausübt. In analoger Weise könnten die bei der nämlichen Reaction auftretenden Arylamine (wenigstens zum Theil) aus den Imidochinolen hervorgehen.

γ.

Ausser einer Methylgruppe befindet sich auch das Hydroxylradical in *p*-Stellung zum Carbonyl. Nach zahlreichen Erfahrungen kommen bei der Umlagerung der Arylhydroxylamine wohl überhaupt nur para- oder ortho-ständige Wasserstoffatome als Austauschobjecte für das Hydroxyl der Hydroxylaminogruppe ( $\text{NH}\cdot\text{OH}$ ) in Frage. Dass aber die orthoständigen dabei unbetheiligt sind, ergibt sich aus der Thatsache, dass nur paraalkylirte Hydroxylaminbasen zur Umwandlung in Imidochinole (bezw. Chinole) befähigt sind. Entspreche die Isomerisation den Symbolen:



so bliebe die in Bezug auf Imidochinolbildung exceptionelle Stellung der paraalkylierten Hydroxylaminbasen unverständlich; es wäre nicht einzusehen, warum beispielsweise nicht auch aus Phenylhydroxylamin oder *o*-Tolylhydroxylamin Imidochinole bezw. Chinole erhalten werden können.

Das nämliche Argument steht auch der a priori unwahrscheinlichen Annahme entgegen, dass die Hydroxylgruppe der Arylhydroxylamine in die *m*-Stellung wandert.

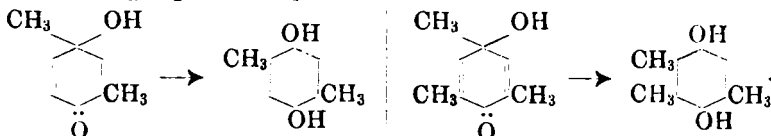
Mit dem Postulat, dass in den Imidochinolen und Chinolen die Atomgruppe  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \end{array}$  parastandig in Bezug auf  $\begin{array}{c} \text{C} \\ \vdots \\ \text{NH} \end{array}$ ; oder



, ist, steht nicht nur der sogleich unter  $\delta$ . zu besprechende Uebergang der Chinolhydrazone in bicyclische Anhydride, sondern auch folgende, an verschiedenen Beispielen experimentell festgestellte Thatsache in befriedigender Uebereinstimmung:

Die Chinole vom Typus  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{H} \\ \vdots \\ \text{O} \end{array}$  werden durch Wasserstoff

— oder noch besser durch Hydroxylionen — in Homologe des Hydrochinons umgelagert. Beispiele:



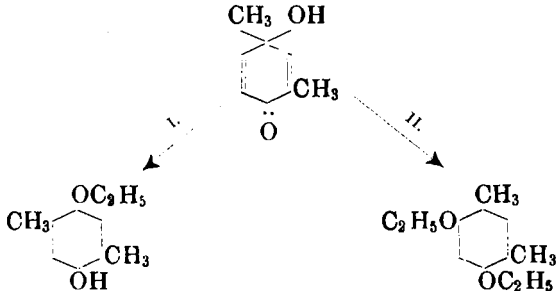
Die Tendenz zur Rückbildung der »echten« Benzolderivate ist so stark ausgeprägt, dass die zum Carbonyl in *p*-Stellung befindliche Methylgruppe ihren Platz verlässt und das orthoständige Wasserstoffatom<sup>1)</sup> verdrängt, das nun zur Hydrirung des Ketoradicals verfügbar wird.

Mit der Auffindung der Chinole und der ihnen eigenthümlichen Fähigkeit zur Umlagerung in Hydrochinone ist der oben (Kapitel B unter I) vermuthungsweise mitgetheilten Interpretation des Ueberganges der Arylhydroxylamine in Ammoniak und Hydrochinone eine sichere, experimentelle Grundlage gegeben.

Die Neigung der Chinole zur Rückbildung des »echten« Benzoltypus bethätigt sich auch dann, wenn man sie der Einwirkung alko-

<sup>1)</sup> Ueber Wanderung von Methylgruppen nach der *o*-Stellung; vergl. auch Baeyer und Villiger, diese Berichte 32, 2499, sowie Brunner, Monatshefte f. Chem. 1900, 179.

holischer Schwefelsäure überlässt; sie verwandeln sich dann in ein Gemisch von monoäthylirten Hydrochinonen und diäthylirten Resorcinen, wie am Beispiel des Xylochinols festgestellt wurde:

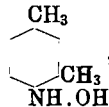


Dass die aus Xylochinol und alkoholischer Schwefelsäure erhaltenen Körper den bisher unbekanntem *p*-Xylohydrochinonmonoäthyläther, bezw. den ebenfalls unbekanntem *m*-Xylorcindiäthyläther darstellen, bewies ich, indem ich I zum *p*-Xylohydrochinon, II zum *m*-Xylorcin abbaute. Zum Ueberfluss wurden die beiden Aether auch noch aus diesen zwei Dioxyxylolen synthetisch hergestellt und mit den aus Xylochinol erhaltenen Präparaten identificirt.

Damit ist bewiesen, dass nicht nur das Alkylradical, sondern auch die Hydroxylgruppe der Chinole zur intramolekularen Atomwanderung befähigt ist; zugleich ergiebt sich, dass der durch alkoholische Schwefelsäure vermittelte Uebergang der Arylhydroxylamine in alkylirte Resorcine, von welchem oben die Rede war, durch die Zwischenstufe der Chinole hindurchführt, dass also die vorher unter (B, I, 8) gegebene Erklärung im Wesentlichen zutreffend ist<sup>1)</sup>.

Holzgeistige Schwefelsäure verwandelt das Xylochinol in die entsprechenden Methyläther des *p*-Xylohydrochinons bezw. des *m*-Xyl-

<sup>1)</sup> Während das fertige Dimethylchinol sich unter der Einwirkung alkoholischer Schwefelsäure (unter gleichzeitiger Translocation von Methyl und Hydroxyl) in ein Gemenge von *m*-Xylorcindiäthyläther und *p*-Xylohydrochinonmonoäthyläther verwandelt (s. Text), erhält man aus dem entsprechenden Dimethylhydroxylamin,



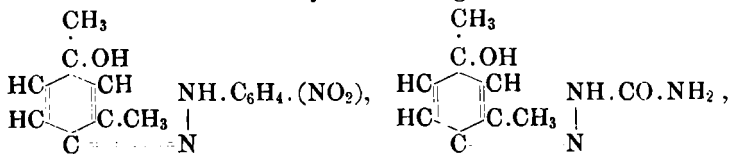
bei analoger Behandlung nur den *m*-Xylorcindiäthyläther. Das mag davon herrühren, dass sich das nascente Chinol etwas anders verhält als das fertige; spielen doch bei Letzterem in Bezug auf das Mengenverhältniss der beiden (Hydrochinon- und Xylorcin-) Aether äussere Verhältnisse (wie die Temperatur) eine wesentliche Rolle!

Möglicherweise ist aber die Abweichung im Verhalten des Xylylhydroxylamins und des Xylochinols darauf zurückzuführen, dass Ersteres unter der

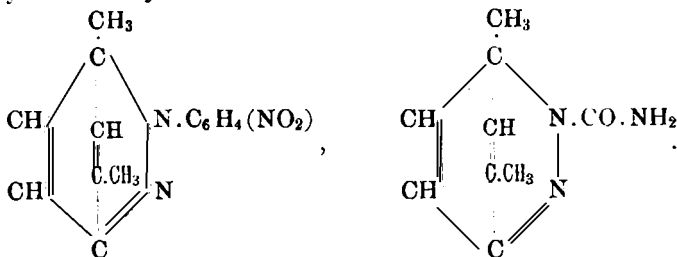
orcins. Das Mengenverhältniss, in welchem die beiden alkylirten Dihydroxyxylene stehen, ist ganz verschieden, je nachdem methylalkoholische oder aber äthylalkoholische Säure zur Einwirkung auf das Xylochinol gelangt; gewisse Beobachtungen, auf welche ich bei späterer Gelegenheit näher einzugehen beabsichtige, deuten darauf hin, dass es von der Beschaffenheit des in der alkoholischen Schwefelsäure enthaltenen Alkylradicals abhängt, ob die Atomwanderung innerhalb der Chinolmolekel vorzugsweise im Sinne der Bildung von Hydrochinonäthern (Alkylwanderung) oder aber von Resorcinäthern (Hydroxylwanderung) verläuft.

δ.

Function und Stellung des einen (der Alkoholgruppe angehörigen) Sauerstoffatoms der Chinole ergibt sich aus Abschnitt α und γ, die des zweiten documentirt sich im Verhalten der Chinole gegenüber Hydrazinbasen. Dimethylchinol wird durch *p*-Nitrophenylhydrazin und durch Semicarbazid in Hydrazone umgewandelt:

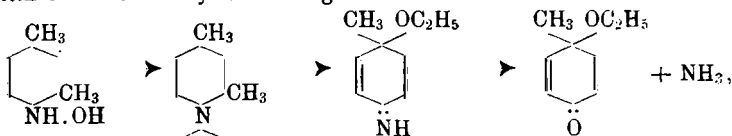


welche indess nicht isolirbar sind, da sie sich spontan zu bicyclischen Ringsystemen anhydrisiren:



Diese im Gegensatz zu den farblosen und alkalilöslichen Chinolen durch eine intensive Färbung und durch Alkaliunlöslichkeit ausge-

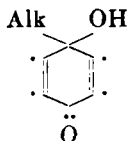
Einwirkung der alkoholischen Säure garnicht erst in Xylochinol, sondern sogleich in dessen Aethyläther übergeht:



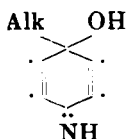
und dass dieser unter der weiteren Einwirkung der alkoholischen Schwefelsäure nur den Xylorindiäthyläther, das Xylochinol dagegen neben diesem zugleich den Xylohydrochinonmonoäthyläther liefert. Durch diese Annahme würde die Texterklärung (B, I, 8) nur unwesentlich modificirt.

zeichneten Anhydride, welche auch als sechsgliedrige, eine »Parabrücke« aufweisende Ringsysteme ein gewisses Interesse beanspruchen, sind sprechende Beweise für die Ketonnatur der Chinole. Dass die Letzteren keine Aldehyde sind, ergibt sich aus der Gesamtheit ihrer Eigenschaften mit so zwingender Nothwendigkeit, dass eine derartige Annahme nicht ernsthaft discutirt zu werden braucht.

Durch die im Kapitel C unter  $\alpha$  bis  $\delta$  aufgeführten Thatsachen dürfte zur Genüge bewiesen sein, dass die Chinole alicyclische Ketonalkohole von der Formel

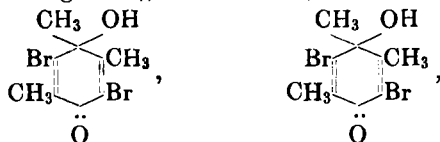


und demgemäss die Imidochinole die analogen Imidoketonalkohole



sind. Ich hoffe, dass die im Vorhergehenden mitgetheilten Erklärungen für die Uebergänge der Arylhydroxylamine in Amidophenole, Hydrochinone, Resorcinäther etc. hinreichend experimentell begründet sind und — wenn auch vielleicht in unwesentlichen Einzelheiten modificationsbedürftig — im Grossen und Ganzen sich als zutreffend erweisen werden.

Von Zincke und Auwers sind im Laufe der letzten Jahre eine Reihe »alkalilunlöslicher Oxydationsproducte« aus Phenolen und Phenolbromiden erhalten worden, deren Verhalten gewissen Reagentien gegenüber sehr eigenartig ist. Sollten sich die in letzter Zeit von den Entdeckern vorgeschlagenen Formeln, z. B.:



bewahrheiten, so wäre damit die constitutionelle Zusammengehörigkeit der Zincke-Auwers'schen Körper einerseits und der Chinole andererseits erwiesen. Hoffentlich wird das eingehendere Studium der letzteren (mit welchem ich beschäftigt bin) auch zur Aufklärung jener interessanten Phenolabkömmlinge einiges beitragen.

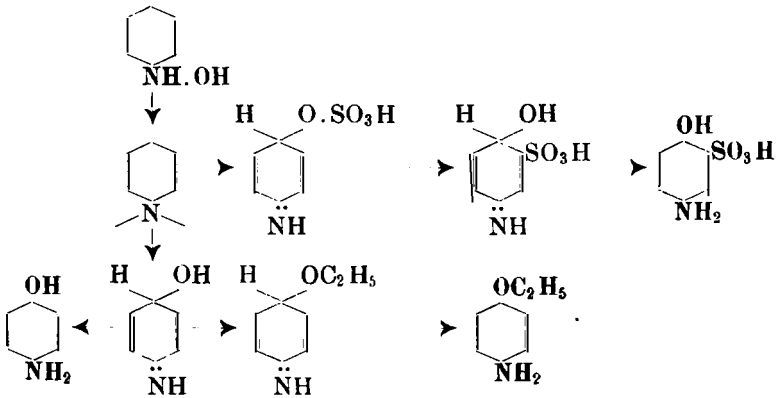
Zum Schluss noch eine diagrammatische Zusammenstellung der wichtigeren, aus Arylhydroxylaminen und wässriger oder alkoholischer

<sup>1)</sup> Zincke, Journ. f. prakt. Chem. 56, 157 und 59, 242; Auwers, diese Berichte 32, 3440.

Schwefelsäure erhaltenen Reaktionsproducte nebst ihren hypothetischen Generatoren; die thatsächlich isolirten Substanzen sind durch fetten Druck kenntlich gemacht:

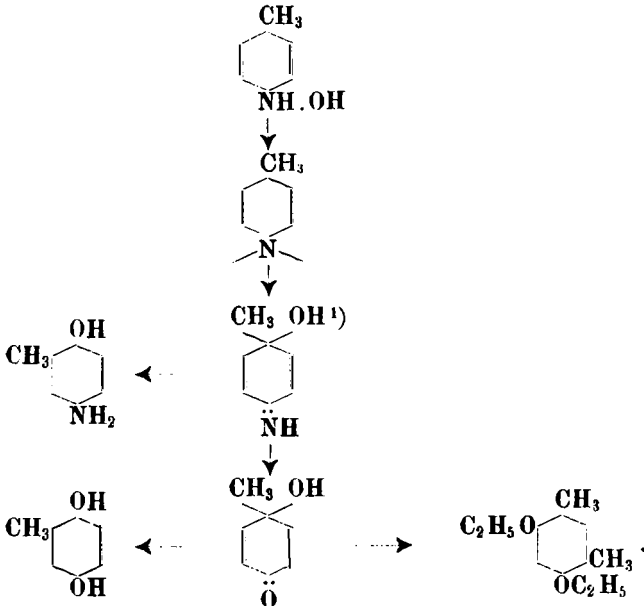
## I.

## Nicht paraalkylirte Arylhydroxylamine.



## II.

## Paraalkylirte Arylhydroxylamine.



Zürich, Analyt.-chemisches Laboratorium des eidgenössischen Polytechnicums.

<sup>1)</sup> Bisher nicht in reinem Zustand isolirt.