

intensiven Geruch des Mesitols zur Auffindung selbst winziger Mengen von Mesitylchinol vorzüglich geeignet ist.

Nachdem 0.7 g des Letzteren mit 0.5 g Chlorammonium, 2 g Zinkstaub und 20 ccm Wasser 20—30 Minuten erwärmt waren, erhielt man aus der erkalteten Lösung beim Ausäthern 0.5 g direct fast reines, bei 68—69° schmelzendes Mesitol. Einmal mit Dampf destillirt, schmolz es constant bei 70°. Eine Analyse war überflüssig, da es mit einem Sammlungspräparat scharf identificirt wurde.

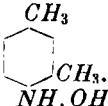
Das Mesitylchinol ist so schwer zugänglich, dass wir die Untersuchung desselben an diesem Punkt abgebrochen haben.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. d. eidgenöss. Polytechnicums.

### 612. Eug. Bamberger und F. Brady: Ueber 2.4-Dimethylphenylhydroxylamin und über 2.4-Dimethylchinol.

(Eingegangen am 22. December.)

Die Darstellung der in der Ueberschrift bezeichneten Hydroxylaminbase erfordert, wenn man auf einigermaassen befriedigende Ausbeute rechnen will, die peinlichste Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen, auf deren Ermittlung wir wochenlange Arbeit verwenden mussten; anscheinend ganz geringfügige Aenderungen in der Arbeitsweise können die Ausbeute um 50 pCt. (oder noch mehr) des normalen Werthes herabdrücken.

Darstellung des 2.4-Dimethylphenylhydroxylamins, 

Die Lösung von 10 g ganz reinem, asymmetrischem *m*-Nitroxylol in 25 ccm gewöhnlichem Alkohol wird mit 10 ccm doppelt-normaler wässriger Salmiaklösung versetzt und auf 65—70° erhitzt. Darauf entfernt man die Flamme und fügt ohne äussere Wärmezufuhr unter *möglichst heftigem, ununterbrochenem* Schütteln 16 g Zinkstaub in Portionen von 1.5—2 g im Verlauf von 14 Minuten hinzu; ein den Kork des Schüttelgefässes durchsetzendes Thermometer erlaubt es, den Process so zu reguliren, dass die Temperatur von selbst andauernd auf 65—70° bleibt. Sollte diese Grenze einmal überschritten werden, so kühle man *sehr vorsichtig* mit einigen Tropfen kalten Wassers; es ist nicht ganz leicht, die einmal zu stark abgeschwächte Reaction wieder in den richtigen Gang zu bringen. Sobald die Temperatur auf 65° gesunken ist, beuge man durch rechtzeitigen Zinkzusatz oder auch durch gesteigerte Energie des Schüttelns einem weiteren Temperaturabfall vor.

Nach beendigtem Metalleintragen wird noch zwei Minuten bei 65 — 70° umgeschwenkt, dann rasch an der Pumpe gekühlt, auf einer Porcellannutsche von Zinkschlamm scharf abgesaugt und mit wenig warmem Alkohol nachgewaschen. Das Filtrat scheidet, unter flüssigem Umrühren in ein 100 g betragendes Gemisch von Eis und Wasser gegossen, das Xylylhydroxylamin als ein beim Reiben schnell krystallinisch erstarrendes Oel aus. Nach viertelstündigem Stehen werden die gelblichen Krystalle abgesaugt, mit Eiswasser ausgewaschen, auf Thonplatten getrocknet, mit etwas warmem Petroläther gründlich verrieben und nach dem Erkalten nochmals abgenutscht; die Behandlung mit Petroläther ist nöthigenfalls zu wiederholen. Das zurückbleibende Xylylhydroxylamin ist schneeweiss und zeigt den richtigen Schmelzpunkt. Gewicht 3.5—4 g.

Leichter ist die Reduction grösserer Mengen Nitroxylol, da man in diesem Fall die Temperaturregulirung mehr in der Gewalt hat. Vorschrift für 50 g:

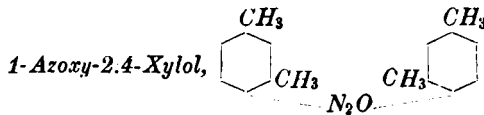
Man löse sie in 100 ccm Alkohol, füge 50 ccm doppelnormaler wässriger Salmiaklösung hinzu, erwärme auf 60—65°, trage ohne weitere Wärmezufuhr unter den oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln innerhalb 25 Minuten 65 g Zinkstaub ein und schüttele nachher noch 5 Minuten weiter. Die Temperatur bleibe andauernd innerhalb der genannten Grenzen. Nachdem der Zinkbrei zunächst mit etwas warmem Alkohol gewaschen ist, wird er gründlich mit Aether ausgelaut; der besonders aufgefangene ätherische Ablauf wird grösstentheils durch Destillation vom Lösungsmittel befreit und dann mit dem Hauptfiltrat vereinigt. Letzteres ist in 400 g Eis + Wasser einzurühren und nach obigen Angaben weiter zu verarbeiten. Ausbeute 15 — 20 g reines Product <sup>1)</sup>.

Bei der Reduction von 100 g Nitroxylol wird unter Verwendung der doppelten Menge sämtlicher Materialien ebenso verfahren, wie bei der Verarbeitung von 50 g, nur betrage die Zeit des Zinkeintragens 35 Minuten; diejenige des nachherigen Weiterschüttelns ist wiederum 5 Minuten. Ausbeute an reinem Xylylhydroxylamin 39 g <sup>1)</sup>. Will man es umkrystallisiren, so versetze man seine recht concentrirte Benzollösung mit Petroläther oder man löse es in der vierfachen Menge siedenden Ligroins auf; beim Erkalten scheidet es sich sehr reichlich aus.

Als Nebenproducte entstehen *as. m.*-Xylidin und das gleich zu beschreibende Azoxyxylol.

<sup>1)</sup> Man wird die Ausbeute zweifellos noch erheblich verbessern können; wir haben von entsprechenden Versuchen aber zunächst Abstand genommen, da wir zur Ausarbeitung der im Text empfohlenen Methode bereits unverhältnissmässig viel Zeit aufgewendet hatten.

Asymmetrisches Metaxylylhydroxylamin bildet weisse, glänzende Blättchen, welche in einem auf 50° vorgeheiztem Bad bei 64.5°<sup>1)</sup> schmelzen, in den üblichen organischen Solventien, ausser Petroläther und Ligroin, schon in der Kälte leicht löslich sind und die allgemeinen Eigenschaften der Xylylhydroxylamine zeigen.



entsteht zugleich mit Wasserstoffsperoxyd und sehr geringen Mengen asymmetrischen Xylidins zu etwa 82 pCt. der theoretischen Ausbeute bei andauerndem Luftdurchleiten durch eine Lösung bezw. Suspension von 2.4-Dimethylphenylhydroxylamin (8 g) in Wasser (800 ccm). Bildet sich ferner sehr rasch beim Vermischen warmer alkoholischer Lösungen des genannten Hydroxylamins und des 2.4-Dimethylnitrosobenzols,  $C_6H_3.(CH_3)_2(CH_3)(NO)$ .

Stark glänzende, hellgelbe, bei 76—76.5° schmelzende Nadeln oder (aus verdunstendem Aether) wasserhelle, intensiv glasglänzende, dicke Krystallplatten. In Aether, Aceton, Benzol spielend, in heissem Alkohol und Petroläther sehr leicht, in kaltem Alkohol ziemlich schwierig und in kaltem Petroläther ziemlich leicht löslich.

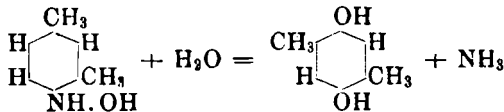
Concentrirte Schwefelsäure nimmt die Krystalle mit dunkelbraunrother, auf Zusatz von etwas Wasser in schmutziges und trübes Braunviolet übergehender Farbe auf.

0.1597 g Sbst.: 0.4422 g CO<sub>2</sub>, 0.1052 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 75.59, H 7.08.  
Gef. » 75.52, » 7.32.

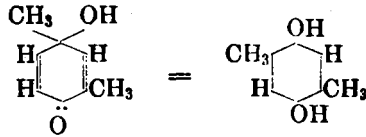
*Die Einwirkung heisser verdünnter Schwefelsäure auf 2.4-Dimethyl-Phenylhydroxylamin*

verläuft zur Hauptsache — von der reichlichen Harzbildung abgesehen — unter Bildung von Paraxylohydrochinon,



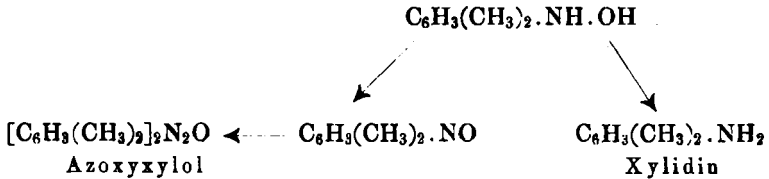
<sup>1)</sup> v. Pechmann und Nold (diese Berichte 31, 560) fanden 66°. Die von ihnen angegebene (auch von uns einmal benutzte) Darstellungsmethode ist nicht genau genug ausgearbeitet, um in Bezug auf quantitativ befriedigende Ausbeute einen sicheren Erfolg zu garantiren. Gerade bei der Darstellung des 2.4-Dimethylphenylhydroxylamins kommt es auf die unscheinbarsten Kleinigkeiten an, daher die Ausführlichkeit unserer Textvorschrift.

welches, wie der unten folgende Versuch zeigt, durch Isomerisation zunächst erzeugten 2.4-Dimethylchinols <sup>1)</sup> entsteht:

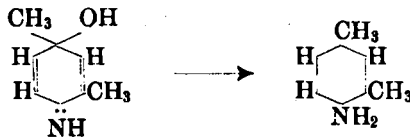


Neben dem Xylohydrochinon finden sich kleinere Mengen asymmetrisches *m*-Xylidin,  $C_6H_3(CH_3)_2(NH_2)$ , wenig Azoxyxylo (dem vielleicht etwas Azoxylo beigemischt ist), geringe Quantitäten eines mit Dampf kaum flüchtigen, basischen Oeles und Spuren von 2.4-Dimethylchinol und Amidoxylenol,  $C_6H_2(CH_3)_2(NH_2)(OH)$ .

Das Xylidin dürfte zum Theil der Reaction



entstammen, zum Theil aber als Product der Reduction intermediär erzeugten Dimethylimidochinols <sup>1)</sup> anzufassen sein:



10 g asymmetrisches *m*-Xylylhydroxylamin wurden mit 200 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:10 Vol.) 20 Min. auf kochendem Wasserbad digerirt; bereits nach 10 Minuten war kein Hydroxylamin mehr nachweisbar. Die kochende Lösung wurde vom dunkelbraunen Oel abfiltrirt und mit dem zum Auswaschen des Letzteren verwendeten heissen Wasser vereinigt. Rückstand O.

Die erkalteten, mit 35 ccm doppelnormaler Schwefelsäure stärker angesäuerten Filtrate gaben nach erschöpfendem (12-maligem) Aus-

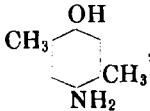
<sup>1)</sup> Vergl. die im gleichen Heft (S. 3600) befindliche Abhandlung: »Mechanismus der Umlagerung von Arylhydroxylaminen in Amidophenole«.

äthern einen Extract, welcher 4 g einer fast ausschliesslich aus Paraxylohydrochinon bestehenden Krystallmasse hinterliess. Durch warmen Petroläther liess sich ihr ein wenig Paraxylochinon (nach einmaliger Krystallisation aus Wasser constant bei 123° schmelzend) und Spuren des sogleich zu beschreibenden Dimethylchinols entziehen; das Xylochinon ist natürlich durch Oxydation des Xylohydrochinons entstanden.

Dieses selbst liess sich, nachdem es aus ganz verdünnter schwefeliger Säure umkrystallisirt war, an der Hand eines Vergleichspräparates durch den Schmelzpunkt von 212° und das Verhalten gegen luftthaltige Aetzlauge so sicher identificiren, dass es nicht analysirt zu werden brauchte.

Die wässrig-schwefelsaure, von der eben erwähnten ätherischen abgetrennte, reichlich Ammoniak enthaltende Schicht, gab — stark mit Natron übersättigt — an Aether 1.5 g eines basischen Oeles ab, welches deutliche Chinolreaction zeigte (s. unten) und daher nochmals in Salzsäure gelöst wurde, damit durch Ausäthern dieser sauren Lösung zunächst die sehr kleinen Chinolmengen weggeschafft werden konnten. Nach dieser Operation wieder regenerirt, erwies sich das Oel als ein Gemisch einer mit Dampf nicht flüchtigen und einer leichtflüchtigen Base; erstere (0.2 g) musste wegen Substanzmangel ununtersucht bleiben, letztere liess sich in Form der schön krystallisirenden Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 129 — 130° leicht als asymmetrisches Metaxyloidin agnosciren.

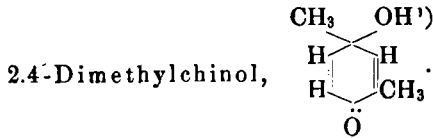
In der wässrig-alkalischen, nach Entfernung der beiden Basen hinterbliebenen Schicht fand sich 2.5-Dimethyl-Paraamidophenol,



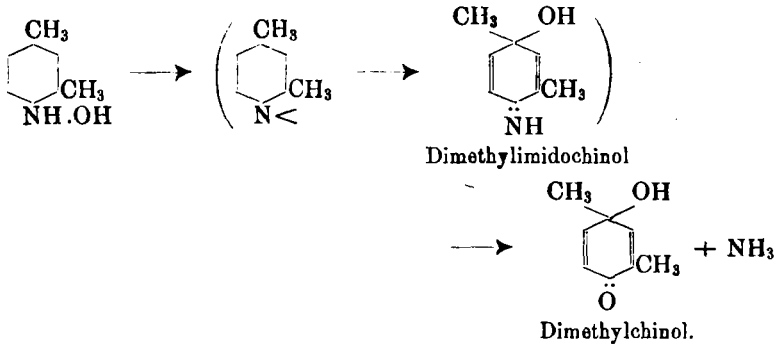
zu wenig, um rein isolirt werden zu können, aber immerhin an seinen Farbreactionen und der Fähigkeit zur Bildung von Xylochinon scharf erkennbar; es wurde der alkalischen Lösung durch Aether entzogen, nachdem dieselbe schwach angesäuert und wieder mit Soda alkalisirt war. Ein ganz geringer Theil des Amidoxylenols war übrigens auch in das oben erwähnte »basische Oel, 1.5 g« übergegangen.

Der Filtrerrückstand O bestand überwiegend aus Harz; Petroläther entzog ihm 0.4 g eines krystallinischen Körpers, welcher, durch fractionirte Dampfdestillation gereinigt, annähernd den Schmelzpunkt des Azoxyxylols annahm, mit dessen Eigenschaften er auch im Uebrigen übereinstimmte; dasselbe schien von kleinen Mengen Azoxylool begleitet zu sein.

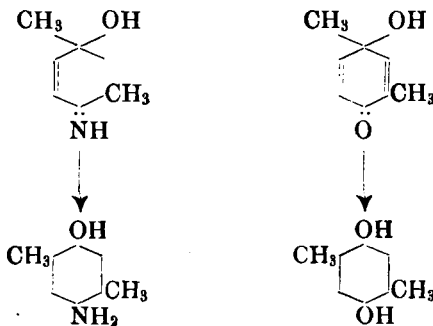
Einwirkung kalter, verdünnter Schwefelsäure auf 2,4-Dimethyl-Phenylhydroxylamin.



Der Vorgang ist im Wesentlichen durch folgende Formelreihe wiederzugeben<sup>2)</sup>:



Beide Substanzen lagern sich bei der Operation, durch welche sie erzeugt werden, in ganz geringem Betrag um, das intermediär entstehende Imidochinol zum Amidoxylenol, das Chinol zum Xylohydrochinon:



Das Amidoxylenol trifft man stets nur spurenweise an; es ist daher besten Falls<sup>3)</sup> an seinen Farb- und Geruchs-Reactionen nachweis-

<sup>1)</sup> Ueber die Bezeichnung vgl. die im gleichen Heft befindliche Mittheilung von Bamberger und Rising über Mesitylhydroxylamin (S. 3624).

<sup>2)</sup> Vgl. die im gleichen Heft befindliche Abhandlung über Umlagerung von Arylhydroxylaminen (S. 3600).

<sup>3)</sup> Oefsters war auch das nicht möglich.

bar; das Xylohydrochinon entsteht zwar in etwas grösserer Menge, oxydirt sich aber (vielleicht erst während des Aufarbeitens) fast vollständig zum Paraxylochinon, sodass es nur in Form des Letzteren isolirt werden kann.

Ausser Dimethylchinol, Spuren von Amidoxylenol und Xylochinon finden sich unter den Producten der Einwirkung von Schwefelsäure auf Xylylhydroxylamin — in dem oben erörterten Sinne entstehend — Azoxy-2.4-Xylo und asymmetrisches Metaxyloidin vor, Letzteres begleitet von winzigen Mengen einer dampfunflüchtigen Base, deren Natur unaufgeklärt blieb.

In gleicher Weise wie verdünnte Schwefelsäure wirkt eine Lösung von Aluminiumsulfat.

Mit beiden Agentien haben wir zur Ermittlung des Optimums der Chinolausbeute zahlreiche vergleichende Versuche ausgeführt, in welchen Temperatur-, Mengen- und Zeit-Verhältnisse in verschiedener Weise variirt wurden; es gelang schliesslich, die anfängliche, nur 18 pCt. betragende Ausbeute an reinem Chinolhydrat auf fast 60 pCt. zu steigern. Dies erreicht man bei folgender Arbeitsweise:

35 g asymmetrisches Metaxylylhydroxylamin werden in eine durch Kohlensäure entlüftete und auf 15° abgekühlte Mischung von 17.5 g concentrirter Schwefelsäure und 350 g Wasser eingetragen und der Wirkung dieser Agentien in einer mit Kohlendioxyd gefüllten und luftdicht verschlossenen Flasche 8—10 Tage bei hoher Zimmerwärme (22—25°) überlassen; die Temperatur ist von grossem Einfluss auf die Reaktionsdauer<sup>1)</sup>, welche beispielsweise bei 0° 4—5 Wochen beträgt. Das Xylylhydroxylamin wird so rasch von der Säure angegriffen, dass es nicht Zeit findet, sich klar aufzulösen und die Flüssigkeit bereits vor dem Zusatz der letzten Portionen in eine durch Azoxyxylobildung bedingte Emulsion verwandelt ist.

Nach der angegebenen Zeit wird die intensiv nach Xylochinon riechende, dunkel gefärbte Lösung von dem krystallinischen, harzdurchsetzten Niederschlag N abfiltrirt, mit dem zum Auslaugen desselben benutzten, kochenden Wasser vereinigt und nach dem Zusatz einer erkalteten Mischung von 4 g englischer Schwefelsäure und 4 g Wasser so oft ausgeäthert (50—60 Mal), bis eine Probe sich durch die Zinkreaction (s. unten) als chinolfrei erweist. Der mit Chlorcalcium getrocknete Extract hinterlässt nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels ein in wenigen Tagen fast vollständig erstarrendes, aus Dimethylchinol und äusserst geringen Mengen Xylochinon be-

<sup>1)</sup> Darunter ist die Dauer der Chinolbildung verstanden; das Xylylhydroxylamin ist, wie die Eisenchloridreaction zeigt, sehr bald zerstört (bei 0° schon nach 18 Stunden oder noch früher), aber der Uebergang des Imidochinols in Chinol erfordert längere Zeit.

stehendes Oel<sup>1)</sup>; zur Entfernung des Letzteren treibt man einige Minuten einen Dampfstrom durch das Gemisch, welcher glänzende, gelbe, constant bei 123° schmelzende Nadeln — reines Paraxylochinon — mit sich führt.

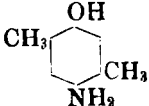
Handelt es sich nur um die Darstellung des Chinols, so ist die Beseitigung des Xylochinons unnöthig; man saugt in solchem Fall den Aetherrückstand von allfällig noch beigemischem Oel ab, nimmt denselben in wenig kochendem Wasser auf, entfärbt (nicht zu kurze Zeit) mit Thierkohle und lässt erkalten; das Chinol — oder richtiger sein Hydrat — krystallisirt alsdann in völlig farblosen, glänzenden Prismen; aus der wässrigen Mutterlauge lassen sich durch systematisches Einengen auf dem Wasserbad und Abkühlenlassen (wobei die Behandlung mit Kohle eventuell zu wiederholen ist) weitere Mengen prächtiger, ganz farbloser Krystalle gewinnen; das allerletzte, nur wenige Cubikcentimeter betragende Filtrat wird zur Trockne gebracht und der Rückstand aus etwas siedendem Ligroin umkrystallisirt. Ausbeute an chemisch reinem Dimethylchinolhydrat 22 g, d. h. nahezu 60 pCt. der Theorie.

Die wässrig-schwefelsaure Lösung, aus welcher das Chinol gewonnen wurde, enthält neben viel Ammoniak asymmetrisches Metaxylidin und sehr geringe Mengen einer bei der Wasserdampfdestillation zurückbleibenden Base. Ersteres — im Betrage von reichlich 6 g — wurde durch den Siedepunkt von 210—213° und in Form seiner wohlkrystallisirten Acetylverbindung vom Schmp. 129—130° identificirt. Analyse der Letzteren:

0.1349 g Sbst.: 0.3627 g CO<sub>2</sub>, 0.0997 g H<sub>2</sub>O. — 0.0532 g Sbst.: 4.22 ccm N (22°, 724 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO. Ber. C 73.62, H 7.98, N 8.58.  
Gef. » 73.33, » 8.27, » 8.48.

In der schliesslich verbleibenden, ätzalkalischen Lösung befinden sich noch Spuren eines Körpers, welcher auf Grund seines Verhaltens gegen alkalisches α-Naphtol und Luft (blaues Indophenol) und wegen des beim Erwärmen mit Eisenchlorid auftretenden intensiven

Chinongeruchs wahrscheinlich als Amidoxylenol, , anzusprechen ist.

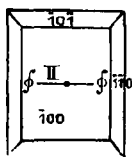
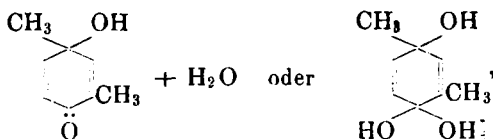
Der ursprünglich abfiltrirte Niederschlag N besteht aus einem Gemisch von etwas Harz, Azoxyxylool und anscheinend wenig Azo-

<sup>1)</sup> Aus welchem durch heisses Wasser noch 0.4 g Dimethylchinol ausgezogen werden konnten.



xylol; in kochender, alkoholischer Lösung einige Zeit mit Thierkohle behandelt, liefert er hellgelbe, glänzende, breite Nadeln, durch ihren Schmelzpunkt von 76—76.5° und alle übrigen Eigenschaften als das oben beschriebene Azoxyxylol,  $C_6H_3(CH_3)(CH_3).N_2O.C_6H_3(CH_3)(CH_3)$ , gekennzeichnet. Seine Menge betrug 2.5 g.

## 2.4-Dimethylchinolhydrat,



krystallisirt in glänzenden, farblosen, rhombischen Prismen vom Schmp. 53—54° (corr.), deren Formen Hr. Prof. Grubenmann in nebenstehender Figur wiedergegeben hat.

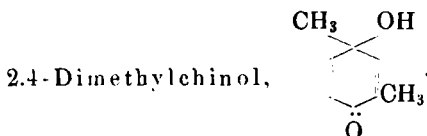
Es ist spielend leicht in kochendem Wasser und ziemlich schwer in kaltem löslich; zum Umkrystallisiren nehme man 3 g des Ersteren auf 1 g Chinol. Fünfmalige Extraction mit Aether, welcher es leicht löst, war ausreichend, um einer Lösung von 0.2 g Chinolhydrat in 100 ccm Wasser alle Substanz zu entziehen.

0.1745 g Stbst.: 0.3929 g  $\text{CO}_2$ , 0.1220 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$ . Ber. C 61.53, H 7.69.

Gef. » 61.40, » 7.76.

Das Chinolhydrat wurde analysirt, nachdem die gepulverten Krystalle trocken gepresst waren und kurze Zeit ( $\frac{1}{2}$  Stunde) an der Luft verweilt hatten.



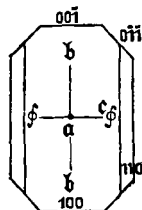
Auf Thon aufbewahrt, verliert das Hydrat — besonders schnell im Vacuum über Schwefelsäure — allmählich ein Molekül Wasser, indem zugleich sein Schmelzpunkt um 20° steigt.

1.3825 g gaben in 24 Vacuumstunden 0.1619 g Wasser ab, um nun gewichtsconstant zu bleiben; dabei ging der Schmelzpunkt von 53—54° auf 73—73.5° hinauf.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  11.71. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  11.54.

Auch beim Umkrystallisiren aus kochendem Ligroin anhydrisirt sich das Chinolhydrat, wie man an der durch Tröpfchenbildung bedingten Trübung des Lösungsmittels und ebenso am Schmelzpunkt

der beim Erkalten anschliessenden Krystalle sehen kann. Vier Tage an der Luft liegend, änderte das Anhydrid weder Schmelzpunkt noch Gewicht; an künstlich feucht gehaltener Luft dagegen zog es unter Erniedrigung des Schmelzpunktes ziemlich rasch Wasser an und zwar viel mehr als einer Molekel entspricht. Chinolhydrat ist also hygroskopisch.



2,4-Dimethylchinol stellt glasglänzende, farblose, bei 73–73.5° (corr.) schmelzende Prismen dar, welche nach Messungen von Hrn. Prof. Grubenmann dem rhombischen System angehören und die aus beifolgender Zeichnung ersichtlichen Flächen zeigen.

Es löst sich spielend in kochendem, ziemlich schwierig in kaltem Wasser, leicht in kochendem, schwer in kaltem Ligroin, leicht in Benzol, Alkohol, Aceton, Aether und schwierig in Petroläther selbst bei Siedetemperatur.

Es ist schon bei 100° merklich flüchtig: 1.56 g verloren während einer Stunde 0.28 g; auch mit Wasserdampf geht es — obwohl nur langsam — über.

0.1124 g Sbst.: 0.2867 g CO<sub>2</sub>, 0.0714 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 69.56, H 7.24.

Gef. » 69.56, » 7.06.

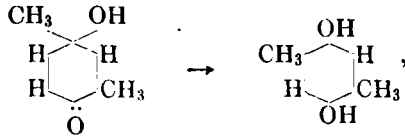
Natronlauge, welche das schwach saure Chinol viel reichlicher aufnimmt als Wasser, färbt seine Lösung in der Kälte bald schwach citronengelb, beim Erwärmen gelbbraun; kühlt man ab, so geht die Farbe (wohl in Folge reichlicheren Luftzutrittes) in Braunroth, später in intensives Violetroth über; Letzteres wird beim Ansäuern durch Gelb ersetzt, um beim Alkalisiren wieder zurückzukehren.

Diese zum Nachweis kleiner Chinolmengen brauchbare, auf der Umlagerung in Xylohydrochinon (s. unten) beruhende Natronreaction wird an Empfindlichkeit weit übertroffen durch das Verhalten des Chinols zu reducirenden Agentien, welche dasselbe in Xylenol verwandeln; eine kleine Probe einer in 5 ccm 0.0005 g Chinol enthaltenden Lösung gab — als sie nach Zusatz einiger Tropfen doppelt-normaler Salmiaklösung mit Zinkstaub erwärmt wurde — noch deutlichen Xylenolgeruch; solcher war selbst bei Verwendung eines Cubikcentimeters einer doppelt so verdünnten Lösung noch (in schwachem Maasse) wahrnehmbar.

Concentrirte Schwefelsäure nimmt Dimethylchinol mit dunkelrother Farbe auf; Wasserzusatz bewirkt Abscheidung bräunlicher Flocken. Eisenchlorid entwickelt in der Chinollösung nach kurzem Kochen den Geruch des Xylochinons. Sodahaltiges Kaliumpermanaganat wird sofort entfärbt.

Die

*Umlagerung des 2,4-Dimethylchinols in Paradimethylhydrochinon,*



erfolgt sowohl unter der Einwirkung von Hydroxyl- wie Wasserstoff-Ionen, anscheinend auch schon bei blosser Belichtung der Chinolkrystalle.

Umlagerung durch Alkalien.

3 g Xylochinol wurden in einer entlüfteten Mischung von 30 ccm doppeltnormaler Natronlauge und 100 ccm Wasser gelöst und unter andauerndem Durchleiten von Wasserstoff anderthalb Stunden auf siedendem Wasserbade erhitzt. Die schwach gelbbraune, harzfreie Lösung wurde im Gasstrom erkalten gelassen und angesäuert; es fiel ein grau gefärbter Niederschlag aus (0.1 g), welcher zur Entfernung von *p*-Xylohydrochinon mit wenig Wasser ausgekocht wurde. Das darin Unlösliche konnte bisher wegen Substanzmangel (es blieb etwa 0.06 g zurück) nicht untersucht werden; es stellt ein schwach graues Pulver dar, welches sich in verdünnter Lauge mit erst grünlicher, dann brauner Farbe auflöst und beim Ansäuern in bräunlich gelben Flocken wieder ausfällt; mit Eisenchlorid gekocht, entwickelt es keinen oder doch einen äusserst schwachen, kaum wahrnehmbaren Chinongeruch.

Das Filtrat jener 0.1 g gab bei erschöpfendem Ausschütteln an Aether 2.8 g einer durch und durch krystallinischen, etwas braun gefärbten, bei 160–180° schmelzenden Substanz ab, welche ganz überwiegend aus *p*-Xylohydrochinon bestand. Um einen etwaigen Gehalt

an Metaxylorcin,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{HO} \text{---} \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ , festzustellen, wurde sie mit etwa

10 ccm kaltem Wasser ausgelaugt (Rückstand B) und dieser Extract auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Den Trockenrückstand kochte man mit wenig Benzol, um das Filtrat des dabei ungelöst Bleibenden (C) auf *m*-Xylorcin zu prüfen; aber weder die wenigen, aus dem erkaltenden Benzol anschiessenden Krystalle (die sich als reines Paraxylohydrochinon erwiesen) noch der Verdampfungsrückstand des Benzolfiltrates enthielten, wie die negativ ausfallende Prüfung mit Eisenchlorid lehrte, nachweisbare Mengen *m*-Xylorcin. Wir haben die Abwesenheit dieses Körpers deswegen mit möglichster Sorgfalt festgestellt, weil sich Xylochinol unter der Einwirkung methylalkoho-

lischer Schwefelsäure nahezu quantitativ in den Dimethyläther des *m*-Xylorcins umwandelt.

B und C erwiesen sich, nachdem sie einmal aus schweflige Säure haltigem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt waren, als reines Paraxylohydrochinon (1.4 g): weisse, glänzende, flache Nadeln vom constanten Schmp. 212—213°, mit Eisenchlorid (und ebenso mit Sauerstoff und Natron) schon in der Kälte intensiven Chinongeruch entwickelnd und mit lufthaltiger Lauge die charakteristische Farbescala<sup>1)</sup> Grünbraun, Hell, Rothviolett durchlaufend. Die Krystalle wurden überdies durch directen Vergleich mit einem Sammlungspräparat identificirt.

0.170 g Sbst.: 0.4340 g CO<sub>2</sub>, 0.1103 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 69.56, H 7.24.

Gef. » 69.59, » 7.21.

Aus der Mutterlauge wurden durch fractionirtes Eindampfen — dabei musste wiederholt von kleinen Harzmengen kochend abfiltrirt werden — eine Reihe von Krystallisaten erzielt, in denen sicherlich noch sehr erhebliche Mengen Paraxylohydrochinon vorhanden sind, welche aber [nach den zu tiefen Schmelzpunkten von 200° (I. Fraction) resp. 180—190° (II. Fraction) zu urtheilen] auch andere Substanzen zu enthalten scheinen. Die Natur derselben festzustellen, war bisher wegen Substanzmangel nicht möglich.

#### Umlagerung durch Säuren.

3 g Xylochinol wurden auf kochendem Wasserbade mit 7.5 g concentrirter Schwefelsäure, welche mit 112 ccm Wasser verdünnt war, anderthalb Stunden lang im Wasserstoffstrom erhitzt. In diesem Fall tritt starke Bräunung und sehr reichliche Harzabscheidung ein. Obwohl die Luft sorgfältig ausgeschlossen wurde, bildet sich etwas *p*-Xylochinon<sup>2)</sup>. Es entsteht so viel Harz, dass nicht mehr als 0.4 g reines Paraxylohydrochinon (Schmp. 212—213°) isolirt werden konnten. Auch in diesem Fall wurde — aber wieder mit negativem Erfolg — die Flüssigkeit nach *m*-Xylorcins durchsucht.

Die Umlagerung wird auch durch Aluminiumsulfatlösung bewirkt — aber so langsam, dass nach zweistündigem Erwärmen der grösste Theil des Chinols noch unverändert war. Harzbildung fand kaum statt.

<sup>1)</sup> Die Farbenercheinung hängt etwas von der Menge der Lauge ab.

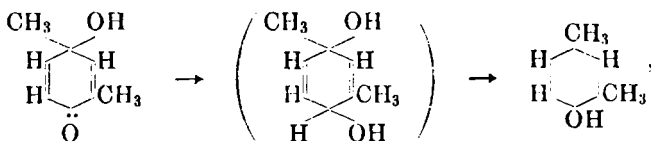
<sup>2)</sup> Vielleicht dadurch entstanden, dass das Xylohydrochinon durch noch unverändertes Chinol zu Xylochinon oxydirt wurde. Vgl. unten über Reducirbarkeit des Xylochinols.

## Umlagerung durch Licht.

1 g feingepulvertes Dimethylchinolhydrat wurde auf dem Dach vom 15. Juni bis 25. September belichtet. Nach dieser Zeit waren die Krystalle in einen braunen, schmierigen, nach Xylenol riechenden Syrup verwandelt, in welchem kein Chinol mehr nachweisbar war. Beim Auskochen mit Wasser blieb fast die ganze Substanz als zähes Harz zurück, während ein geringer Theil in Lösung ging, welcher die Reactionen des Paraxylohydrochinons in so überzeugender Weise zeigte, dass wir an der Identität kaum zweifeln. Immerhin muss der Versuch in grösserem Maassstabe wiederholt werden, damit das Umlagerungsproduct in reinem Zustand isolirt und sicher identificirt werden kann.

Die

*Reduction des 2,4-Dimethylchinols zu 2,4-Xylenol-(1),*



welche wahrscheinlich<sup>1)</sup> in gleichartiger Weise verläuft wie bei den Zincke-Auwers'schen »Oxykörpern«<sup>2)</sup>, wird äusserst leicht durch die verschiedenartigsten Agentien, Zink und Salmiak, schweflige Säure, Ferrosulfat und Soda u. s. w. bewirkt. Wir verfahren beispielsweise folgendermassen:

Eine concentrirte wässrige Lösung von 2.75 g Dimethylchinol wurde mit 40-procentiger Natriumbisulfitsolution<sup>3)</sup> versetzt, welche (aussalzend) die Abscheidung von Chinolkrystallen hervorruft; letztere werden, da die Reduction ziemlich rasch schon in der Kälte eintritt, nach kurzer Zeit ölig, dabei immer stärker den Geruch des Xylenols annehmend. Zur Beschleunigung säuerte man die Lösung mit Schwefelsäure an und erwärmte sie noch eine Stunde auf dem Wasserbade. Durch Aetherextraction liessen sich der erkalteten Flüssigkeit alsdann annähernd 2 g eines Oeles von intensivem Phenolgeruch entziehen, welches sich klar in Aetzlaugen löste, bei 211.4° (corr.) siedete, in wässriger Lösung durch Eisenchlorid schwach blau, in alkoholischer grün gefärbt wurde — kurz alle Eigenschaften des 2,4-Xylenols-(1) besass<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Vgl. die im gleichen Heft (S. 3600) befindliche Abhandlung über Umlagerung von Arylhydroxylaminen.

<sup>2)</sup> Auwers, diese Berichte 32, 3443.

<sup>3)</sup> Eine Verbindung des Dimethylchinols mit dem Bisulfit herzustellen, gelang nicht.

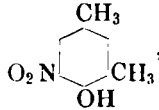
<sup>4)</sup> Jacobsen, diese Berichte 11, 25 und Städel, ibid. 18, 2919.

0.1482 g Sbst.: 0.4255 g CO<sub>2</sub>, 0.1146 g H<sub>2</sub>O.

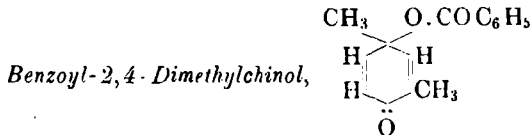
C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O. Ber. C 78.69, H 8.20.

Gef. » 78.31, » 8.59.

Zum Zweck sichererer Identificirung verwandelten wir das Phenol in eisessigsaurer Lösung bei 0° mittels concentrirter Salpetersäure in sein Nitroderivat, welches erst durch Dampfdestillation, dann durch Krystallisation aus Petroläther gereinigt, gelbe Nadeln vom constanten Schmp. 71–72° bildete, genau wie es für das 6-Nitro-2,4-Xylen-1-ol,



angegeben ist<sup>1)</sup>.



Da es nicht rathsam ist, Dimethylchinol mit viel überschüssiger Lauge einige Zeit in Berührung zu lassen, wandten wir die Schotten-Baumann'schen Methode in folgender Weise an:

1 g Chinol wurde in 20 ccm Wasser gelöst, mit 10 Tropfen doppeltnormalem Natron und 2 Tropfen Benzoylchlorid versetzt und bis zum Verschwinden des stechenden Geruchs durchgeschüttelt (das Ende der Reaction ist auch daran erkennbar, dass sich das Benzoat zu Boden setzt); dann wurden die gleichen Mengen Lauge und Chlorid abermals hinzugefügt, wieder geschüttelt und diese Operation so oft wiederholt, bis die klare Lösung bei abermaliger Benzoylirung nichts mehr ausschied. Die körnig krystallinische Fällung wog 1.1 g.

Man löst sie in kochendem Ligoïn unter Zusatz von Thierkohle: beim Erkalten setzen sich die ersten Ausscheidungen als schweres, gelbliches Oel ab, von welchem die darüber stehende Flüssigkeit jedesmal abgegossen wird; die folgenden Parthien erscheinen direct in prächtigen Krystallen; die öligen Ausscheidungen erstarren sehr bald nachträglich. Bei nochmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Ligoïn erhält man durch Abkühlung unmittelbar krystallisirtes Benzoat.

Langsam anschliessend, bildet dasselbe compacte, glasglänzende, wasserhelle Prismen von starkem Lichtbrechungsvermögen, welche bei 72.5–73.5° schmelzen; in siedendem Alkohol sind sie spielend, in kaltem leicht, in siedendem Ligoïn sehr leicht, in kaltem mässig leicht, in Wasser fast garnicht löslich.

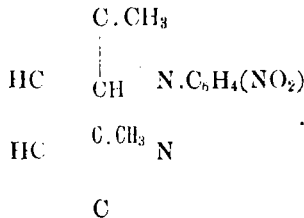
<sup>1)</sup> Lako, Ann. d. Chem. 182, 32.

0.1408 g Sbst.: 0.3819 g CO<sub>2</sub>, 0.0732 g H<sub>2</sub>O. — 0.1720 g Sbst.: 0.4672 g CO<sub>2</sub>, 0.0903 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 74.38, H 5.78.  
Gef. » 73.96, 74.07, » 5.78, 5.81.

Bei Versuchen, das Benzoyldimethylchinol in der Kälte mit wasserhaltigem Eisessig und Zinkstaub oder in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam zu reduciren, liess sich die Abspaltung der Benzoylgruppe in Form von Benzoësäure nicht verhindern.

*Anhydrid des 2,4-Dimethylchinol-Paranitrophenylhydrazons*<sup>1)</sup>,



Eine wässrige Lösung von Dimethylchinol (3 g) scheidet auf Zusatz von (in ganz wenig stark verdünnter Salzsäure gelöstem) Paranitrophenylhydrazin (3.3 g), je nach der Concentration mehr oder minder rasch orangerothe Nadeln (4.6 g) ab, welche den in der Ueberschrift bezeichneten Körper in fast analysenreinem Zustand darstellen; aus der Mutterlauge fallen beim Stehen weitere Mengen (0.2 g) aus. Zum Zweck der Analyse wurde das Präparat, nachdem es erst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen war, aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Prachtvoll diamantglänzende, dunkel orangerothe Nadeln vom Schmp. 126.5 — 127°.

Löslichkeit: Aceton: heiss spielend, kalt leicht. — Benzol: leicht (schon in der Kälte). — Petroläther: heiss ziemlich leicht, kalt schwer. — Ligroin: heiss sehr leicht, kalt viel schwerer. — Alkohol: heiss mässig (etwa 1:40), kalt sehr schwer (etwa 1:500).

0.1184 g Sbst.: 0.2876 g CO<sub>2</sub>, 0.0574 g H<sub>2</sub>O. — 0.1 g Sbst.: 15 ccm N (15°, 716 mm). — 0.081 g Sbst.: 12 ccm N (14.5°, 724 mm).

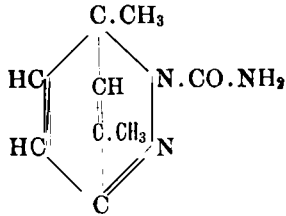
C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 65.89, H 5.10, N 16.47.  
Gef. » 66.14, » 5.38, » 16.44, 16.47.

Im Gegensatz zu vielen *p*-Nitrophenylhydrazonen<sup>2)</sup> ist vorliegendes Anhydrid unlöslich in Aetzlaugen.

<sup>1)</sup> Theoretisches darüber in der im gleichen Heft befindlichen Abhandlung über Arylhydroxylaminumlagerungen (S. 3620).

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 1806.

## Anhydrid des 2,4-Dimethylchinol-Semicarbazons,



Eine wässrige, Natriumacetat enthaltende Lösung von Dimethylchinol (0.75 g) färbt sich auf Zusatz von salzsaurem Semicarbazid (0.7 g) bald gelb und scheidet nach einigem Stehen seidenglänzende, orangerothe Blättchen ab, welche ohne weitere Reinigung constant bei 134—135° (Bad 125°) unter Zersetzung schmelzen. Sie sind kaum in Petroläther, sehr schwer in heissem und äusserst schwer in kaltem Ligroin, sehr leicht in Aceton und siedendem Alkohol, ziemlich leicht in kaltem Alkohol und etwas schwierig in Aether löslich.

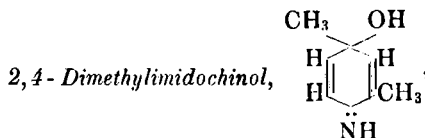
0.1267 g Sbst.: 0.2832 g CO<sub>2</sub>, 0.0720 g H<sub>2</sub>O. — 0.0991 g Sbst.: 21.5 ccm N (15°, 716 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O. Ber. C 61.01, H 6.21, N 23.72.

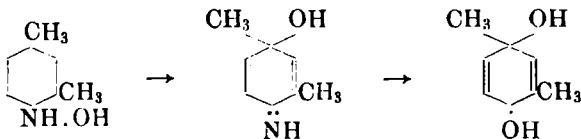
Gef. » 60.97, » 6.31, » 23.89.

Versuche, mittels Phenylcyanat aus Dimethylchinol ein Urethan herzustellen, waren ergebnisslos.

Das



das Bindeglied<sup>1)</sup> zwischen dem Xylylhydroxylamin und dem Chinol:

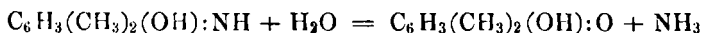


haben wir bisher nur in unreinem Zustand kennen gelernt. Es lässt sich stets nachweisen, wenn die Einwirkung der Schwefelsäure oder des Aluminiumsulfates auf das asymmetrische Metaxylylhydroxylamin nach verhältnissmässig kurzer Zeit unterbrochen wird. Als wir beispielsweise die saure Lösung nach zweitägiger Reaktionsdauer durch erschöpfendes Ausäthern vom Dimethylchinol vollständig befreit hatten,

<sup>1)</sup> Vgl. die Abhandlung über Arylhydroxylaminumlagerungen im gleichen Heft (S. 3600).



erhielten wir neue Mengen desselben nebst Ammoniak, als die Flüssigkeit alkalisirt und in diesem Zustand einige Stunden sich selbst überlassen wurde. Dies deutet darauf hin, dass in der sauren Lösung nach erschöpfender Aetherextraction noch Dimethylimidochinol zurückgeblieben war, welches unter der Einwirkung der Lauge allmählich im Sinne der Gleichung



hydrolytisch zerfiel. In einem besonderen Fall versetzten wir die schwefelsaure Flüssigkeit, welcher nach 14-stündigem Stehen sämtliches Dimethylchinol entzogen war, mit Natronlauge und unterwarfen sie unmittelbar darauf der fractionirten Ausätherung; die allerletzten, sicherlich xylidinfreien Auszüge hinterliessen ein dickes Oel, das höchst wahrscheinlich Dimethylimidochinol enthielt, denn es verwandelte sich beim Erwärmen mit Wasser — sogar schon bei längerem Liegen an feuchter Luft — unter Ammoniakentwicklung in prächtig krystallisirtes Dimethylchinolhydrat vom Schmp. 53—54°. Eine zur Orientirung ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab wenig mehr als die Hälfte des theoretischen Werthes (5.5 statt 10.22 pCt. N); vermuthlich lag ein Gemisch von Imidoxylochinol und Xylochinol vor.

Zürich. Anal.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

### 613. A. Eibner und Georg Purucker:

**Ueberführung von Anilverbindungen des Isovaleraldehyds in die entsprechenden, alkylosubstituirten, A. W. Hofmann'schen Aethylenbasen.**

[Vorläufige Mittheil. aus d. organ.-chem. Labor. d. techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 17. December.)

Die Reduction der Gruppe .C:N gehört, wie bekannt, nicht zu den glatten Reactionen. So geht die Ueberführung der Nitrile in Amine nach Mendius<sup>1)</sup>, wie A. W. Hofmann<sup>2)</sup> gezeigt hat, nicht ohne Nebenreactionen von statten. Aehnliches wurde später bei den Versuchen, die Azomethingruppe im Hydrobenzamid, Benzylidenanilin u. s. w. nach der Ladenburg'schen Methode zu reduciren, von O. Fischer<sup>3)</sup> und dessen Schülern beobachtet, und in neuester Zeit

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 121, 129.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 15, 762; vergl. auch F. Krafft und A. Moyer, diese Berichte 22, 812.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 241, 328; diese Berichte 19, 748; 20, 641 R.