

halten die Ueberhitzungsproducte des Methylanthranils auch Indoxyl, denn man erhält beim Ausziehen des abgekühlten Reagensglasinhalts mit kalter, verdünnter Salzsäure eine gelbliche Lösung, welche auf Zusatz von Alkalien alsbald blaue Häutchen von Indigo abscheidet. Da der unanfechtbare Nachweis des Indoxyls von theoretischer Bedeutung ist, haben wir den Ueberhitzungsversuch mit je einem Tropfen Methylanthranil (insgesammt mit 2.2 g) 20 Mal ausgeführt und die vereinigten salzsauren Extracte, nachdem die Hauptmenge der Mineralsäure durch Natriumacetat abgestumpft war, mit Diazoniumchlorid versetzt. Die sofort ausfallenden rothbraunen Krystallflocken liessen sich durch Umlösen aus kochendem Alkohol leicht in die Form bräunlich orangefarbiger Nadeln mit grünem Oberflächenschimmer bringen, welche constant bei 242.5° (Bad 227°, Quecksilber bis 225° im Bad) schmolzen, genau wie ein aus notorischem Indoxyl dargestelltes Präparat von Phenylazoindoxyl und wie eine Mischung beider Präparate. Auch im Uebrigen ergab sich völlige Uebereinstimmung. Der von Baeyer¹⁾ angegebene Schmp. 236° ist wahrscheinlich uncorrectirt.

Der in verdünnter Salzsäure unlösliche Theil wurde durch KrySTALLISATION aus heissem Nitrobenzol in die für Indigo charakteristischen kupferglänzenden Nadeln verwandelt und mit einem Vergleichspräparat von Indigotin identificirt.

Die Untersuchung über Methylanthranil wird fortgesetzt.

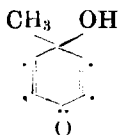
Zürich. Analyt.-chem. Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums.

294. Eug. Bamberger u. Louis Blangey: Synthese der Chinole.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen 11. Mai 1903.)

Frühere Untersuchungen²⁾ haben gezeigt, dass die Structur der aus paramethylirten Arylhydroxylaminen unter der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure entstehenden Chinole durch das Symbol



auszudrücken ist. Dieses Ergebniss stimmt mit den Versuchsergebnissen von Zincke³⁾ und Auwers⁴⁾ überein, welche für ihre aus Phenolen

¹⁾ Diese Berichte 16, 2190 [1883].

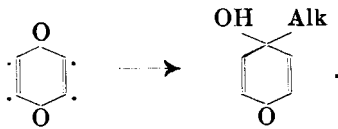
²⁾ Bamberger, diese Berichte 33, 3600 [1900]; 35, 1429 [1902].

³⁾ Diese Berichte 34, 253 [1901] und die dortigen Citate.

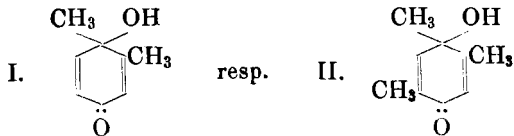
⁴⁾ Diese Berichte 35, 425 [1902].

dargestellten (halogenirten) Chinole — auf ganz anderem Wege wie Bamberger — die nämliche Strukturformel abgeleitet haben.

Obwohl die Letztere demnach hinlänglich begründet ist, schien uns eine *synthetische* Probe auf ihre Richtigkeit schon deshalb nicht überflüssig zu sein, weil sich damit möglicherweise die Eröffnung eines neuen, praktisch brauchbaren Weges der Chinoldarstellung verbinden liess. Die Ausführung der Synthese ergab sich von selbst: man hatte von einem *p*-Chinon auszugehen und durch Anlagerung der Elemente eines Paraffins (Wasserstoff + Alkyl) eine seiner Carbonylgruppen in den Atomcomplex $C \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{Alk} \end{matrix}$ zu verwandeln:

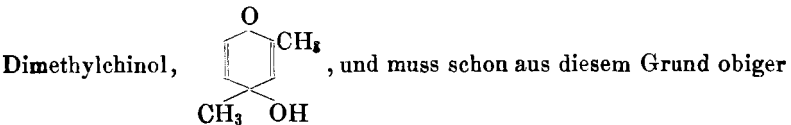


Wir benutzten als Paraffin das Methan und zwar in Form seines Jodmagnesiumsalzes $\text{CH}_3 \cdot \text{MgJ}$; als Chinone kamen nacheinander Benzochinon, Toluchinon und *p*-Xylochinon zur Verwendung. Die Versuche mit Benzochinon hatten nicht den gewünschten Erfolg; die Homologen dagegen liessen sich unter Benutzung des Grignard'schen Reagens in die Chinole

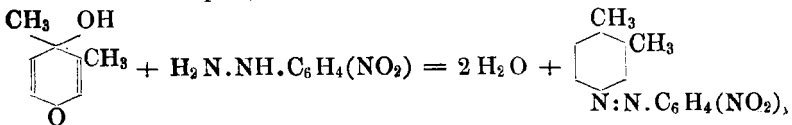


überführen. Beide waren bisher unbekannt.

Das Product der Addition von Methan an Toluchinon erwies sich (gegen unsere Erwartung) nicht identisch, sondern isomer mit dem von Bamberger und Brady¹⁾ aus *m*-Xylylhydroxylamin erhaltenen



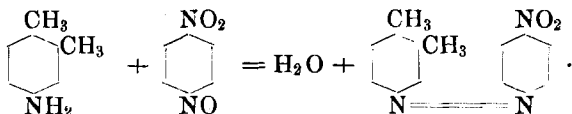
Formel I entsprechen. Wir bewiesen dieselbe unmittelbar, indem wir das Chinol aus Toluchinon mittels *p*-Nitrophenylhydrazin in den betreffenden Azokörper²⁾ verwandelten:



¹⁾ Diese Berichte 33, 3647 [1900].

²⁾ Bamberger, diese Berichte 35, 1424 [1902].

und diesen durch directen Vergleich mit einem Präparat identificirten, das durch Combination von 1.2-Dimethyl-4-Anilin mit *p*-Nitronitrosobenzol erzeugt wurde und demnach seiner Constitution nach eindeutig bestimmt ist:

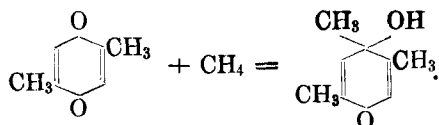


Der Azokörper bildet hellorangerothe, verfilzte, diamantglänzende Nadelchen vom Schmp. 135.5° (Bad 122°).

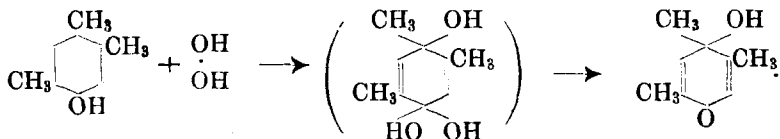
C₁₄H₁₃O₂N₃. Ber. N 16.46. Gef. N 16.66, 16.54.

Die erste Analyse bezieht sich auf ein aus Toluchinon, die zweite auf ein aus Orthoxylydin stammendes Material.

Die Formel des aus *p*-Xylochinon und Magnesiummethyljodid erhaltenen Trimethylchinols ergibt sich ohne Weiteres aus der Synthese:



Zur Bestätigung dieses Symbols kann angeführt werden, dass das nämliche Chinol auch durch Oxydation von ψ -Cumenol mit Sulfomono-persäure darstellbar ist¹⁾:



Es stellt glasglänzende, radial angeordnete, harte Nadeln vom Schmp. 116—116.5° dar. Analyse des Präparats aus ψ -Cumenol:

C₉H₁₂O₂. Ber. C 71.05, H 7.89.
Gef. » 70.94, » 7.94.

Analyse des Präparats aus *p*-Xylochinon:

C₉H₁₂O₂. Ber. C 71.05, H 7.89.
Gef. » 70.96, » 7.84.

Die an unsere Versuche ursprünglich geknüpft Hoffung, dass sich die Synthese der Chinole aus Chinonen und Paraffinsalzen zu einer Methode der Chinoldarstellung ausbilden lassen würde, ist nicht in Erfüllung gegangen, denn die Ausbeute an Chinolen ist ganz ausserordentlich gering.

¹⁾ Unveröffentlichte Versuche von Bamberger.

Ein beträchtlicher Theil des Ausgangsmaterials bleibt unverändert oder wird zu dem entsprechenden Hydrochinon reducirt, ein anderer Theil geht in amorphe, unflüchtige Säuren oder in dampfflüchtige Phenole oder sonstige Stoffe über. Da die Versuche zur Aufklärung dieser verschiedenen Körper voraussichtlich noch geraume Zeit in Anspruch nehmen werden, haben wir uns zur vorläufigen Veröffentlichung der bisherigen Resultate entschlossen — in der Erwartung, die Untersuchung über die Einwirkung von Magnesiumalkylhaloïden auf Chinone und Chinoïde noch einige Zeit ungestört fortsetzen zu können¹⁾.

Zürich. Analyt.-chemisches Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums.

295. August Klages: Synthesen von Benzolkohlenwasserstoffen durch Reduction sauerstoffhaltiger Reste. (I.)

(Eingegangen am 11. Mai 1903.)

Der Aufbau aromatischer Kohlenwasserstoffe aus dem Benzol und seinen Homologen erfolgt im Wesentlichen nach zwei Methoden.

1. Direct, durch Einführung von Kohlenwasserstoffresten in das Benzol: nach der Methode von Fittig und von Friedel-Crafts; durch Condensationsvorgänge zwischen Alkoholen, Aldehyden und Benzolkohlenwasserstoffen; durch Addition ungesättigter Kohlenwasserstoffe an Benzole; durch Einwirkung von Zinkalkylen auf halogensubstituirte Benzole; und

2. indirect, durch Einführung sauerstoffhaltiger Reste in den Benzolkern und Reduction derselben.

Während die sub 1) skizzirten Reactionen, insbesondere die von Fittig und Friedel-Crafts eingehend studirt worden sind und fortwährend durch neues Material ergänzt werden, ist die zweite Methode²⁾ nur in vereinzelt Fällen zur Herstellung von Benzolkohlenwasserstoffen benutzt worden.

¹⁾ Hr. Prof. Werner theilt uns mit, dass er die Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf Phenanthrenchinon bereits untersucht hat.

²⁾ Gelegentlich hat man das Auftreten gesättigter Kohlenwasserstoffe auch bei der Reduction aromatischer Aldehyde, Carbinole und Ketone beobachtet. Diese Berichte 10, 1473 [1877]; 12, 434 [1879]; Jahresber. 1867, 346; Ann. d. Chem. 194, 307; 192, 224.