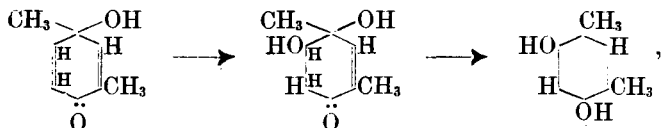


die Anlagerung des Chlorwasserstoffs nach obiger Hypothese sowohl in α, β - wie in β, α -Stellung stattfindet? Warum lagert sich Xylochinol unter dem Einfluß wäßriger Schwefelsäure nicht auch in Xylorcin um:



da doch alkoholische Säure Mono- und Diäther dieses Phenols aus Xylochinol erzeugt? Warum findet sich in dem unter bestimmten Bedingungen aus Xylochinol entstehenden Gemisch von Xylorcin- und Hydrochinonäthern das Hydrochinon stets als Mono-, das Xylorcin aber stets als Diäther vor?

Obwohl ich nicht in der Lage bin, derartigen Einwendungen genügend zu begegnen, hoffe ich doch, daß die von mir vorgeschlagenen Erklärungsversuche wenigstens den Wert von »Arbeitshypothesen« haben und als solche nicht ganz nutzlos sind.

Die Bemerkungen beziehen sich selbstverständlich nur auf die Umlagerungen der Chinole in Hydrochinone, Resorcine und die Äther dieser beiden Körperklassen. Die Umwandlung der Arylhydroxylamine in Iminochinole und Chinole (mittels wäßriger Schwefelsäure), sowie in Iminochinoläther und Chinoläther (mittels alkoholischer Säure) halte ich auf Grund früherer und besonders der in den nachfolgenden Abhandlungen mitgeteilten Versuche in allen wesentlichen Punkten für aufgeklärt.

Zürich. Analyt.-chem. Laboratorium des Eidgenössischen Polytechnikums. Sommer 1903.

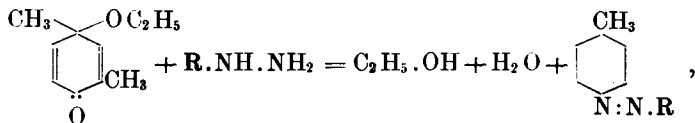
258. Eug. Bamberger: Über die Einwirkung von äthyl- und methylalkoholischer Schwefelsäure auf *as. m*-Xylyl-hydroxylamin. I. Xylochinoläther.

(Eingegangen am 20. März 1907.)

Führt man die in der Überschrift bezeichnete Reaktion auf kochendem Wasserbad aus, so entsteht (abgesehen von reichlichen Harzmengen) als Hauptprodukt ein neutrales Öl von der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Dasselbe ist nichts anderes als der Äthyläther des früher beschriebenen 2,4-Dimethylchinols¹⁾; denn es vereinigt sich mit *p*-Nitrophenylhydrazin

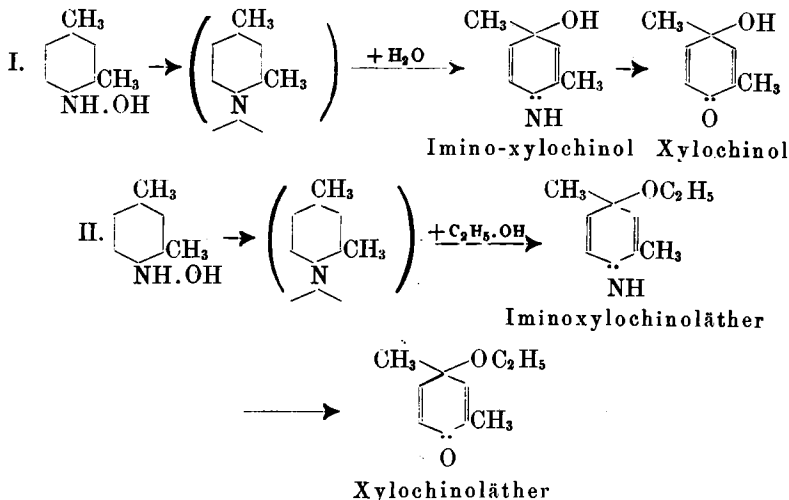
¹⁾ Diese Berichte 33, 3650 [1900].

und mit Semicarbazid unter Abspaltung von Äthylalkohol und von Wasser zu den nämlichen Azokörpern:



welche seinerzeit aus 2.4-Dimethylchinol und den genannten Hydrazinbasen lediglich unter Elimination von Wasser erhalten worden sind¹⁾. Synthetisch läßt sich das Öl $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ durch Äthylierung des Xylochinols darstellen.

Die Bildung des Xylochinoläthers aus Xylylhydroxylamin und alkoholischer Schwefelsäure ist das Analogon zur Bildung des Xylochinols aus Xylylhydroxylamin und wäßriger Schwefelsäure²⁾:



Wie das Iminoxylochinol den Übergang vom Xylylhydroxylamin zum Xylochinol³⁾, so vermittelt der Iminoxylochinoläthyläther denjenigen zwischen der Hydroxylaminbase und dem Xylochinoläther⁴⁾.

Die Überführbarkeit in Chinoläther ist eine Eigentümlichkeit der paraalkylierten Arylhydroxylamine; die übrigen verwandeln sich,

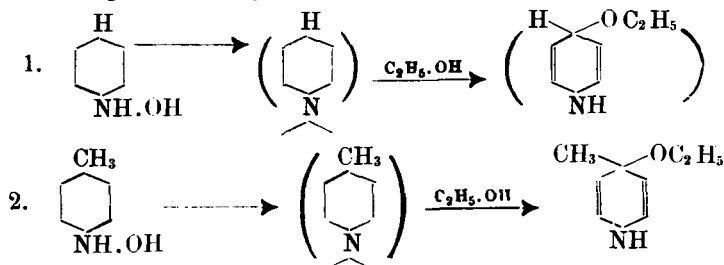
¹⁾ ibid. 3656, 3657 und diese Berichte **35**, 1424 [1902].

²⁾ ibid. 3647, s. a. 3614 und diese Berichte **35**, 3886 [1902]; s. auch die vorangehende Mitteilung.

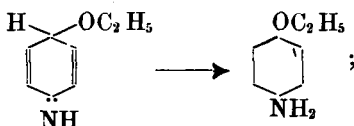
³⁾ ibid. 3657 u. 3615 und bes. diese Berichte **35**, 3886 [1902].

⁴⁾ Vergl. die nachfolgende Mitteilung.

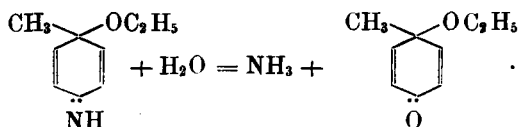
wie ich früher¹⁾ gezeigt habe, unter der Einwirkung alkoholischer Schwefelsäure in Phenetidine. Ohne Zweifel ist der Reaktionsverlauf beider Kategorien von Hydroxylaminbasen anfänglich der gleichartige:



Die Divergenz beginnt erst bei den Endgliedern dieser Reihe, den Iminochinoläthern. Sie ist durch die verschiedene Haftfestigkeit des Wasserstoffatoms und des Methylradikals bedingt: der sekundäre Iminochinoläther ist als solcher nicht fixierbar, da er sich zu rasch in Phenetidin umlagert:



beim tertiären Iminochinoläther dagegen ist die Möglichkeit einer gewissen Existenzdauer vorhanden; er konnte daher auch tatsächlich isoliert werden²⁾. Immerhin erfährt auch er unter den zu seiner Darstellung führenden Bedingungen eine wenigstens teilweise Veränderung, indem er in nicht unerheblichem Grade hydrolytisch in Ammoniak und Chinoläther zerfällt:



Da diese Zersetzung schon unter der Einwirkung kalten, destillierten Wassers stattfindet, kann sie, wie es scheint, unter keinen Umständen ganz verhütet werden³⁾.

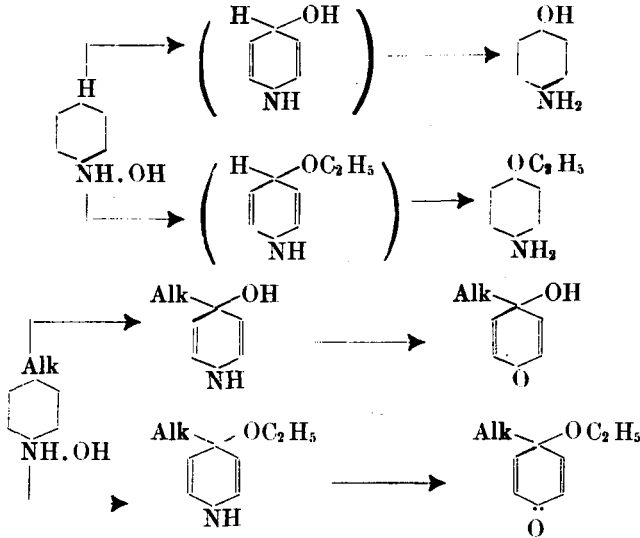
Wer sich der früheren Erörterungen über das Verhalten »gewöhnlicher« und paraalkylierter Hydroxylaminbasen gegen wäßrige Schwefel-

¹⁾ Diese Berichte **31**, 1500 [1898]; **33**, 3602, 3612 [1900]. S. auch F. Haber, Ztschr. f. Elektrochemie [1898].

²⁾ und zwar auch bei Verwendung des im vorliegenden Fall benutzten Gemisches von 1 Vol. konzentrierter Schwefelsäure und 30 Vol. absol. Alkohol; vergl. die folgende Mitteilung.

³⁾ s. die folgende Mitteilung.

säure erinnert¹⁾, erkennt ohne weiteres, daß dasselbe prinzipiell mit demjenigen gegen alkoholische Säure zusammenfällt:



In Worten: Nur die paraalkylierten Arylhydroxylamine sind imstande, Iminochinole und weiter Chinole (mit wäßriger Schwefelsäure) und Iminochinoläther und weiter Chinoläther (mit alkoholischer Säure) zu erzeugen; die übrigen Arylhydroxylamine liefern unter entsprechenden Reaktionsbedingungen *p*-Aminophenole bzw. *p*-Phenetidine.

Daß die Xylochinoläther nicht durch nachträgliche Ätherifizierung primär erzeugter Xylochinole entstehen, ergibt sich aus der voranstehenden und aus der im gleichen Heft befindlichen Mitteilung von Bamberger und Frei (S. 1932).

Neben dem Xylochinoläther entstehen bei der Einwirkung schwefelsäurehaltigen Alkohols auf *asymm. m*-Xylylhydroxylamin noch folgende Stoffe:

- | | | | |
|--|--|--|--|
| 2. <i>m</i> -Xylorcindiäthyl-Äther, | | 4. <i>asymm. m</i> -Xylenol, | |
| 3. <i>m</i> -Xylorcinnmono-äthyläther, | | 5. Azoxyxylyl, Azoxylyl, wenig <i>p</i> -Xylohydrochinon | |

6. Organische Basen, Ammoniak, Substanzen unbekannter Natur.

¹⁾ Diese Berichte **33**, 3605 u. ff. [1900].

In Bezug auf die unter 4. und 5. angeführten Körper sei auf frühere Darlegungen¹⁾ verwiesen. Die beiden Xylorcinäther sind sicherlich Umwandlungsprodukte des Xylochinoläthers, aus welchem diese Xylorcinabkömmlinge nebst anderen Stoffen unter der Einwirkung alkoholischer Schwefelsäure entstehen²⁾. Sehr wahrscheinlich ist es, daß sich auch *p*-Xylohydrochinondiäthyläther unter den Umwandlungsprodukten des Xylylhydroxylamins befindet, obwohl es nicht gelang, es aus den reichlich entstanden Ölen herauszuarbeiten.

Die Gesamtreaktion, welche sich zwischen *asymm. m*-Xylylhydroxylamin und schwefelsäurehaltigem Alkohol unter den im folgenden präzierten Bedingungen abspielt, findet sich in verschiedenen Teilen der voranstehenden Mitteilung, in welcher auch der genetische Zusammenhang aller Reaktionsprodukte theoretisch erörtert ist, durch Formeln dargestellt.

Experimenteller Teil.

100 g *asymm. m*-Xylylhydroxylamin wurden in ein Gemisch von 900 ccm absolutem Alkohol und 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure eingetragen, in welchem sie sich unter Erwärmung lösen, und drei Stunden unter Rückfluß auf kochendem Wasserbad erhitzt. Die Lösung färbte sich bald dunkelbraun, nahm einen eigentümlich scharfen Geruch an und schied allmählich einen weißen, krystallinischen Niederschlag von Ammoniumsulfat aus. Sie wurde nach der angegebenen Zeit³⁾ mit 1500 ccm Wasser versetzt und dann in drei verschiedenen Zuständen erschöpfend ausgeäthert: zunächst im ursprünglichen, dann bei Gegenwart überschüssigen Ätznatrons und schließlich carbalkalisch. Die betreffenden Extrakte seien als I, II, III bezeichnet.

I hinterließ 85.8 g eines dunkelbraunroten, mit wenig Krystallen durchsetzten Öles. Dasselbe wurde in konzentriert-ätherischer Lösung durch Ausschütteln mit normaler Natronlauge von sauren Substanzen (Lauge = Ia) befreit und darauf der abgestuften Dampfdestillation unterworfen. Fraktion 1 enthielt ein leichtbewegliches, schwachgelbes Öl, Fraktion 2 eine Mischung desselben mit weißen Krystallen, Fraktion 3 fast nur atlasglänzende, flache Nadeln und Fraktion 4 neben wenig Festem überwiegend ein braunes, schwer flüchtiges Öl (O). Im Kolben hinterblieben 21.4 g eines schwarzen Öles (Ib). Die krystallisierten Anteile der drei ersten Dampfdestillate wurden

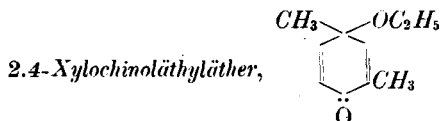
¹⁾ Bezügl. des Azoxyxylols und des Azoxylols diese Berichte **33**, 3645 [1900], des Xylenols *ibid.* 3617 und 3654, des Xylohydrochinons *ibid.* 3645.

²⁾ Vergl. die im gleichen Heft befindliche Mitteilung »Umlagerungen des 2.4-Dimethylchinoläthyläthers« (S. 1956). Theoretisches in der vorangehenden Mitteilung.

³⁾ Sie wurde zufälligerweise erst 2½ Wochen nach beendetem Erhitzen verarbeitet.

auf dem Platinkonus vom Öligen abgesaugt und letzteres wiederum so oft der fraktionierten Dampfdestillation unterworfen, als sich noch feste, auf der Strahlpumpe filtrierbare Partien abscheiden ließen; die jedesmal zu allerletzt übergehenden, schwer flüchtigen Öle kamen zu O.

Auf diese Weise sind isoliert worden: 48.5 g eines angenehm erfrischend riechenden, sehr leicht flüchtigen, 0.8 g eines fast geruchlosen, sehr viel schwerer flüchtigen Öles ¹⁾ O und 5.5 g weißer, atlasglänzender Nadeln.



Jene 48.5 g wurden zunächst mit dreifachnormaler Salzsäure, dann mit gleich starker Natronlauge (nur die letztere nahm Spuren auf) durchgeschüttelt und dann bei 13 mm Druck rektifiziert.

	(Sdp. unkor.)	Gewicht
A	97—98°	9 g
B	98—101°	8.2 »
C	101—102°	9.8 »
D	102—107°	10.2 »

Der Kolbenrückstand schied beim Erkalten 0.7 g Krystalle ab. Die davon abgesaugte Flüssigkeit (6.2 g) ließ sich durch wiederholt fortgesetzte, fraktionierte Dampfdestillation in weitere Anteile der nämlichen Krystalle, welche sämtlich mit den oben erwähnten 5.5 g vereinigt wurden, und ölige Partien a zerlegen.

A, B, C, D ergaben bei nochmaligem Fraktionieren mit einem Zinckeschen Thermometer:

A	Sdp.	Druck	Gewicht	B	Sdp.	Druck	Gewicht
1	98°	15 mm	1.3 g	4	99°	15 mm	3.2 g
2	98.5—99°	»	1.7 »	5	99.5—100°	15 »	4.0 »
3	99—100.5°	»	3.5 »	C 6	97°	13 »	9.4 »

D	Sdp.	Druck	Gewicht
7	97—97.5°	13 mm	6.1 g
8	98—101.5°	13—16 »	3.0 »
9	104°	16 »	1.7 »

¹⁾ Sie wurden mit dem später zu erwähnenden Öl O₁ vereinigt.

Der nicht mit überdestillierte Rest von D wurde wieder durch abgestufte Dampfdestillation in Krystalle (vereinigt mit obigen 5.5 g) und Öl (vereinigt mit a) zerlegt.

1, 2, 4, 6, 7 wurden zu A₁ und 3, 5, 8, 9 zu B₁ vereinigt und diese beiden zum Schluß einer nochmaligen Vakuumdestillation bei 13 mm Druck unterworfen, wodurch reiner Xylochinoläther erhalten wurde:

$$A_1 \left\{ \begin{array}{l} 18.4 \text{ g} - 96^\circ \\ \end{array} \right. \quad B_1 \left\{ \begin{array}{l} \text{I. } 10.1 \text{ g} - 97^\circ \\ \text{II. } 0.7 \text{ g} - 97 - 97.5^\circ \end{array} \right.$$

Der nicht übergegangene Destillationsrest von B₁ ergab, nachdem er mit Öl a vereinigt war, bei der Destillation unter 13 mm Druck:

$$1.7 \text{ g, Sdp. } 98.5 - 100^\circ \quad 1.1 \text{ g, Sdp. } 100 - 102^\circ \quad 2 \text{ g, Sdp. } 102 - 106^\circ.$$

Der Kolbenrückstand (2.2 g) lieferte bei der abgestuften Dampfdestillation außer 1.8 g Öl nochmals 0.4 g der öfter erwähnten weißen Krystallnadeln, von welchen außer den zuerst abgeschiedenen 5.5 g noch 2 g — insgesamt also 7.5 g — gesammelt wurden.

Über die Natur der höher als 97.5° siedenden Öle kann ich nichts bestimmtes aussagen, vermute aber, daß darin der (durch Beimengungen an der Krystallisation verhinderte) *p*-Xylohydrochinondiäthyläther¹⁾ in nicht unerheblicher Menge vorhanden ist.

2.4-Xylochinoläthyläther, von welchem etwa 30 g in analysenreiner Form isoliert werden konnten, bildet ein leicht bewegliches, unschwer mit Wasserdampf flüchtiges²⁾, selbst bei andauernder, strenger Winterkälte nicht erstarrendes, fast farbloses Öl vom Sdp. 94—94.5° bei 12 mm Druck. Vermutlich wird es auch bei gewöhnlichem Barometerstand unzersetzt destillieren. Es ist durch einen charakteristischen, erfrischend angenehmen, etwas an Menthol erinnernden Geruch ausgezeichnet. In Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform äußerst leicht, in Wasser schwierig — aber immerhin merkbar — löslich. Seine pyknometrisch bestimmte Dichte beträgt bei 17°, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur, 0.9957.

0.1401 g Sbst.: 0.3700 g CO₂, 0.1078 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₂. Ber. C 72.29, H 8.43.

Gef. » 72.03, » 8.55.

Die Synthese dieses Äthers ist im Anhang beschrieben.

Mit einer wäßrigen Lösung der äquivalenten Menge von salzsaurem Semicarbazid auf der Maschine durchgeschüttelt, verwandelt er sich unter gleichzeitiger Abspaltung von Äthylalkohol mit nahezu quantitativer Ausbeute in atlasglänzende, orangerote Nadeln von reinem

p-Xylylazocarbonamid, $\text{H}_3\text{C} \cdot \langle \text{Cyclopentane ring} \rangle \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CONH}_2$, welches durch den

¹⁾ Vergl. die Mitteilung über 2.4-Dimethylchinoläthyläther im gleichen Heft.

²⁾ Mit 180 ccm Wasser gehen ca. 23 g Xylochinoläther über.

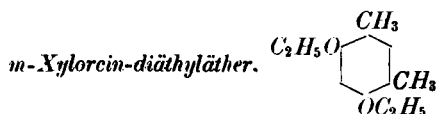
Schmelzpunkt¹⁾ von 135—136° (Bad 120°) und alle übrigen Eigenschaften mit dem früher²⁾ aus Xylochinol und Semicarbazid erhaltenen Azokörper identifiziert wurde. In analoger Weise erzeugt *p*-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat aus dem Xylochinoläther das *p*-Nitrophenyl-

azoxylyl, $\text{CH}_3 \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ vom Schmp. 128.5—129.5°³⁾.

0.0909 g Sbst.: 13.9 ccm N (20°, 720 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. N 16.47. Gef. N 16.53.

Der gleichzeitig abgespaltene Äthylalkohol ließ sich mit aller Schärfe nachweisen.



Die oben erwähnten Krystalle (7.5 g), die durch fraktionierte Dampfdestillation vom Xylochinoläther abgetrennt werden konnten, schmolzen direkt bei 65—70°, einmal aus kochendem Alkohol umgelöst konstant bei 75°, und erwiesen sich als der in der Überschrift bezeichnete Äther, welcher auch aus Xylochinol und aus Xylochinoläther mittels alkoholischer Schwefelsäure erhalten wird⁴⁾. Dieser Vergleich der zwei auf verschiedenen Wegen dargestellten Präparate ergab völlige Übereinstimmung.

Azoxyxytol, [$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$]₂N₂O und *Azoxytol*⁵⁾, [$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$]₂N₂.

Das früher erwähnte »Ib« (21.4 g), mittels Äther von der wäßrigen Schicht getrennt und von 0.1 g eines schwarzen amorphen Pulvers filtriert, bildete ein dunkles, zähes, bis auf 4.4 g eines glänzend schwarzen Pechs in Petroläther lösliches Öl. Nachdem sich gezeigt hatte, daß der Rückstand der petrolätherischen Lösung bei 15 mm Druck nicht ohne Zersetzung destillierbar ist, unterwarf man ihn der fraktionierten Destillation mit überhitztem Wasserdampf. Zuerst ging ein braunes Öl, dann eine Mischung desselben mit Krystallen, zuletzt wieder ein bei längerem Stehen größtenteils erstarrendes Öl über.

¹⁾ Sämtliche Schmelzpunkte beziehen sich auf abgekürzte Thermometer.

²⁾ Diese Berichte **33**, 3657 [1900] und **35**, 1425 [1902].

³⁾ *ibid.* **33**, 3656 [1900] und **35**, 1425 [1902].

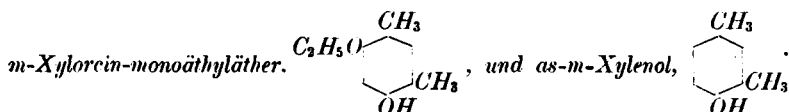
⁴⁾ s. die Mitteilung im gleichen Heft von Bamberger und Frei und von Bamberger.

⁵⁾ s. d. folgenden Mitteilungen im gleichen Heft.

Die festen, schön rot gefärbten Krystalle wurden von den flüssigen auf der Pumpe getrennt, auf Ton vollends trocken gesaugt und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Auf diese Weise erhielt man reines *Azoxyxytol* mit allen früher¹⁾ angegebenen Eigenschaften (ca. 4 g).

Das auf einem Naßfilter gesammelte Öl der ersten Dampfaktion schied nach kurzer Zeit rote, bei 110—115° schmelzende Nadeln aus, deren Schmelzpunkt nach mehrmaliger Krystallisation aus heißem Alkohol bei 129° stehen blieb. Ein direkter Vergleich mit einem Sammlungspräparat ergab die Identität mit *Azoxytol*.

Alle noch verbleibenden flüssigen Anteile (O₁) wurden mit dem früher erhaltenen O vereinigt und der Destillation mit gewöhnlichem Dampf unterworfen. Das im Kolben Verbleibende erstarrte beim Abkühlen und stellte, einmal aus heißem Alkohol umkrystallisiert, reines *Azoxyxytol* (0.2 g, Schmp. 76—76.5°) dar. Durch Wiederholung des gleichen Verfahrens ließen sich aus den im Destillat gesammelten Ölen weitere Mengen dieses Körpers isolieren; die flüssig bleibenden Anteile dürften zur Hauptsache aus einem Gemisch von Azo- und Azoxyxytol bestanden haben.

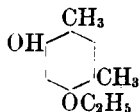


Die Lauge Ia (s. oben) wurde angesäuert, von einer kleinen Menge eines schwarzen, amorphen Pulvers abfiltriert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand — 2 g einer dunklen, stark nach Xylenol riechenden Flüssigkeit — lieferte bei abgestufter Dampfdestillation erst gelbliche Öltropfen, dann eine milchige Emulsion, aus welcher sich bald weiße Blätter absonderten. Im Kolben blieb die Hauptmenge als glänzend schwarzes Harz, dessen Filtrat auf Zusatz von Eisenchlorid intensiven Xylochinongeruch entwickelte und offenbar *p*-Xylohydrochinon enthielt.

Dem außer nach Xylenol auch nach Xylochinon riechenden Öl ließen sich durch nochmalige Dampfdestillation weitere Mengen jener Blättchen entziehen, während ein Teil (F) flüssig blieb. Zur Beseitigung beigemengten *p*-Xylochinons folgte eine dritte Dampfdestillation, diesmal unter Zusatz schwefliger Säure. Das Chinon blieb dabei fast vollständig als (mit Dampf nur sehr schwer flüchtiges) Xylohydrochinon zurück; es ließ sich sowohl mit Eisenchlorid, wie mit Natronlauge und Luft scharf nachweisen.

¹⁾ Diese Berichte 33, 3644 [1900].

Die weißen, alkalilöslichen Blättchen (ca. 0.15 g) schmolzen direkt bei 70—73°, nach mehrmaliger Krystallisation aus kochendem Ligroin konstant bei 86°. Aus letzterem erscheinen sie beim Erkalten reichlich in atlasglänzenden, flachen, spielend in Alkohol und Äther löslichen Nadeln. Durch kochende Jodwasserstoffsäure ($D = 1.7$) werden sie in Jodäthyl und reines *m*-Xylorcin (weiße, konstant bei 124—125° schmelzende Nadeln mit charakteristischer Eisenreaktion) zerlegt; sie können daher nichts anderes als der *Monoäthyläther des Xylorcins*



sein. Dies wurde durch die Synthese bestätigt, denn

man erhält eine mit obiger identische, auf Grund ihrer Alkalilöslichkeit leicht rein darstellbare Substanz, wenn man die alkoholische Lösung von 1 Mol. Natriumäthylat allmählich zu einer auf kochendem Wasserbad befindlichen, in Alkohol gelösten Mischung von je 1 Molekül *m*-Xylorcin und 1 Molekül Jodäthyl hinzutropfen läßt. Das monoäthylierte Xylorcin wurde mit Dampf abgeblasen, aus dem Destillat abfiltriert, in Lauge aufgenommen, mit Säure gefällt und umkrystallisiert¹⁾.

Die flüssig bleibenden Anteile des Dampfdestillats (F) (ca. 0.2 g), schon durch ihren Geruch als *as-m*-Xylenol gekennzeichnet, lieferten, in Eisessiglösung mit konzentrierter Salpetersäure erwärmt, glänzende, gelbe, leicht mit Wasserdampf flüchtige Nadeln eines Nitrokörpers, welcher durch seinen Schmelzpunkt und durch direkten Vergleich mit

einem Kontrollpräparat als Nitro-*m*-xylenol²⁾, $\text{CH}_3 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{array} \text{OH}$, identifiziert wurde. Möglicherweise befanden sich beim rohen Xylenol geringe Mengen *p*-Xylohydrochinonmonoäthyläther.

Extrakt II (siehe den Anfang des experimentellen Teils) hinterließ einen Rückstand von 5 g, von welchen nur 2.7 g in doppelt normale Säure übergingen, während der Rest in Form eines schwarzen Harzes zurückblieb. Aus jenen 2.7 g Basen ließ sich trotz vieler Bemühungen kein einheitlicher Körper, weder als solcher, noch in Form eines Acetylderivates isolieren; der sichere Nachweis von *as-m*-Xylidin, dessen Geruch deutlich hervortrat, oder von Di-

methylphenetidn $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{NH}_2$ wollte nicht gelingen.

¹⁾ Die andern Äthylierungsprodukte — außer Zusammenhang mit dieser Untersuchung — wurden nicht berücksichtigt.

²⁾ Lako, Ann. d. Chem. 182, 32.

Extrakt III ergab nur 0.2 g harziger Materie, in welcher *p*-Aminophenole nicht anwesend zu sein schienen.

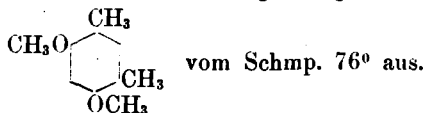
Resultat: Aus 100 g *as-m*-Xylylhydroxylamin wurden erhalten:

- | | |
|--|--|
| 1) 2.4-Dimethylchinoläthyl-
äther 30 g. | 5) Azoxyxylyl ca. 5 g |
| 2) <i>m</i> -Xylorcindiäthyläther 7 g | 6) Azoxylyl ca. 0.1 g. |
| 3) <i>m</i> -Xylorcinnmonoäthyläther
ca. 0.15 g | 7) <i>p</i> -Xylohydrochinon
(ganz wenig) |
| 4) <i>as-m</i> -Xylenol ca. 0.2 g | 8) Basen 2.7 g |

9) viel Harz und (nicht gewogenes) Ammoniak und vielleicht nicht unerhebliche Mengen von *p*-Xylohydrochinondiäthyläther und wenig des zugehörigen Monoäthers.

Die Gewichtsangaben 1—6 beziehen sich auf analysenreine Stoffe; ohne Zweifel sind erheblich größere Mengen entstanden. Mangels quantitativer Trennungsmethoden hat sich der Rest nicht in reinem Zustand zur Abscheidung bringen lassen. Namentlich beim Xylorcindiäthyläther, beim Xylochinoläther und beim Azoxyxylyl dürften die Zahlen obiger Tabelle beträchtlich hinter der Wirklichkeit zurückbleiben.

Erhitzt man 5 g *as-m*-Xylylhydroxylamin mit 70 ccm absolutem Methylalkohol und 2.5 g konzentrierter Schwefelsäure 3—4 Stunden auf dem Wasserbad, so krystallisieren auf Zusatz von 50 ccm Wasser zur erkalteten Lösung 1.7 g reiner *m*-Xylorcindimethyläther



0.1321 g Sbst.: 0.3495 g CO₂, 0.1003 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₂. Ber. C 72.29, H 8.43.

Gef. » 72.16, » 8.44.

Die übrigen Produkte wurden in diesem Falle nicht untersucht. Vermutlich verläuft die Reaktion analog wie bei Anwendung äthylalkoholischer Schwefelsäure (s. oben).

Anhang. Synthese des 2.4-Dimethylchinol-äthyläthers.

3 g Xylochinol wurden mit 3.4 g Jodäthyl in ganz wenig absolutem Alkohol gelöst und auf kochendem Wasserbad innerhalb zwei Stunden mit der Lösung von 0.5 g Natrium in 20 ccm absolutem Alkohol versetzt. Nach einer halben Stunde weiteren Erhitzens wurde der größte Teil des Alkohols abdestilliert und dann ein Dampfstrom

durch die Flüssigkeit getrieben. Der Rückstand, vollkommen verharzt, ergab keine definierbaren Substanzen.

Im Destillat schieden sich etwa 0.05 g weiße Krystallflocken ab, welche direkt bei 100—103°, nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol konstant bei 106—107° schmolzen, bei der Behandlung mit siedender Jodwasserstoffsäure ($D = 1.7$) *p*-Xylohydrochinon gaben und daher nur der Diäthyläther des letzteren sein konnten: in der Tat ergab sich bei direktem Vergleich mit *p*-Xylohydrochinondiäthyläther¹⁾ kein Unterschied. Wahrscheinlich wird er aus Xylohydrochinon und dieses durch die umlagernde Wirkung des Äthylats resp. der Hydroxylionen erzeugt²⁾.

Das Filtrat der 0.05 g Krystallflocken gab an Äther 2—3 Tropfen eines schwach gelblichen Öles ab, welches sich schon durch seinen charakteristischen Geruch als Xylochinoläthyläther verriet. Zwecks sicherer Befreiung von etwaigem Xylochinol wurde es nochmals mit wenig Wasser übergetrieben, mit Äther gesammelt und nach Entfernung des letzteren noch gründlich mit Wasser ausgewaschen. Das so gereinigte Öl wurde, außer durch seine physikalischen Eigenschaften, auch dadurch als 2.4-Dimethylchinoläther gekennzeichnet, daß es mit salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin in reines *p*-Nitrophenylazoxylyl (orangerote, konstant bei 128.5—129.5° schmelzende Nadeln, identisch mit einem Typ) übergeführt wurde.

Trotz der geringen Ausbeute ist der Zweck des Versuchs — Identifizierung des aus Xylylhydroxylamin und des aus Xylochinol erhaltenen Äthers — erreicht worden.

Ein Versuch, diesen Äther aus Xylochinol, Natriumalkoholat, Silbernitrat und Jodäthyl darzustellen, verlief ergebnislos. Ebenso wenig ließ er sich mittels alkoholischer Schwefelsäure erhalten³⁾.

¹⁾ Städel und Hölz, diese Berichte **18**, 2923 [1885].

²⁾ Vergl. *ibid.* **33**, 3641 und 3652 [1900].

³⁾ Vergl. die Abhandlung von Bamberger und Frei im gleichen Heft.