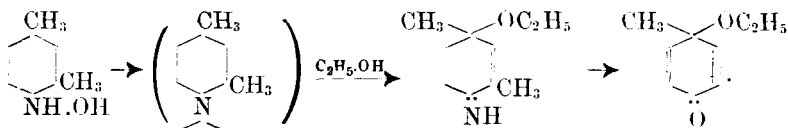


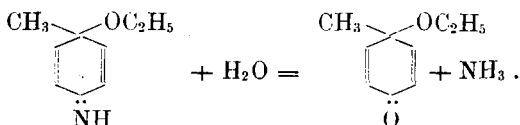
259. Eug. Bamberger: Über die Einwirkung äthyl- und methylalkoholischer Schwefelsäure auf *as-m*-Xylylhydroxylamin. II: Imino-xylochinoläther.

(Eingegangen am 20. März 1907.)

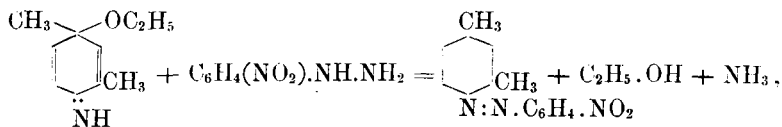
Im Folgenden wird experimentell bewiesen¹⁾, daß der Weg vom *as-m*-Xylylhydroxylamin zum 2.4-Dimethylchinoläthyläther über den Imino-2.4-dimethylchinoläther führt:



Die Reaktion läßt sich bei dieser Zwischenphase aufhalten, wenn sie unter Anwendung einer Mischung von englischer und rauchender Schwefelsäure bei niederer Temperatur durchgeführt und rechtzeitig unterbrochen wird. Iminoxylochinoläther ist ein leicht in Säuren lösliches und durch Alkalien unverändert wieder fällbares, im Vakuum unzersetzt destillierendes Öl, welches schon durch destilliertes Wasser in verhältnismäßig kurzer Zeit in Ammoniak und Xylochinoläther zerlegt wird:



Wie der letztere¹⁾, so verwandelt sich auch der Iminoäther, wenn man ihn mit einer wäßrigen Lösung von salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin durchschüttelt, in *p*-Nitrophenylazoxylyl:



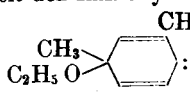
eine Reaktion, welche sich indes — bemerkenswerter Weise — mit auffallend größerer Geschwindigkeit vollzieht als die analoge¹⁾ des Xylochinoläthers und des Xylochinols²⁾.

Zum Nachweis der Iminogruppe diente sowohl Benzoylchlorid, welches ein Derivat von der Formel $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ | \\ \text{N} \end{array} \cdot \text{CO C}_6\text{H}_5$, erzeugt,

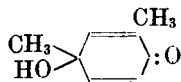
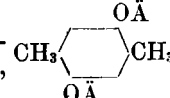
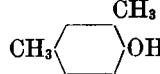
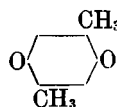
¹⁾ vergl. die vorangehende und die erste Mitteilung im gleichen Heft (S. 1893 ff.) von E. Bamberger.

²⁾ Diese Berichte **33**, 3656 [1900]; **35**, 1424 [1902].

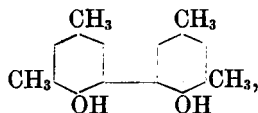
als auch Chlorkalk; letzterer verwandelt den Iminoxylochinoläther in ein

prächtig krystallisierendes Chlorimid :NCl mit den diese Körperklasse kennzeichnenden Eigenschaften (chlorkalkähnlicher Geruch, Dampflichkeit, Bläuung von Jodkaliumstärke).

Die leichte Hydrolysierbarkeit des Iminoxylochinoläthers macht es begreiflich, daß er — aus *asymm. m*-Xylylhydroxylamin und alkoholischer Schwefelsäure entstehend — von beträchtlichen Mengen Xylochinoläther begleitet wird. Außer diesen beiden Substanzen findet man unter den Produkten der in der Überschrift bezeichneten Reaktion, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt wird, noch die folgenden Stoffe:

- | | |
|--|--|
| 3. Xylochinol,  | 6. <i>p</i> -Xylohydrochiondiäthyläther,  |
| 4. <i>asymm. m</i> -Xylenol,  | 7. <i>asymm. m</i> -Azoxyxylo,
[C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂]N ₂ O |
| 5. <i>asymm. m</i> -Dixylenol,
[C ₆ H ₂ (CH ₃) ₂ .OH] ₂ | 8. <i>p</i> -Xylochinon,  |
| 9. <i>asymm. m</i> -Xylidin, | |
| 10. Harz, Ammoniak, Substanzen unaufgeklärter Natur. | |

Daß sich Xylochinol, Xylochinon, Azoxyxylo, Xylidin und Xylenol aus *asymm. m*-Xylylhydroxylamin bilden, bedarf nach der Veröffentlichung früherer Untersuchungen ¹⁾ keiner Erörterung mehr. Auch die Entstehung des Dixylenols,

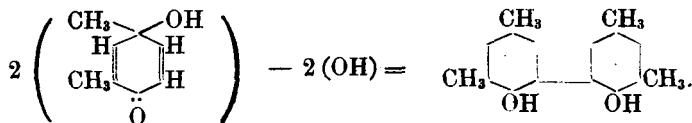


ist ohne weiteres verständlich, nachdem von Bamberger und Brun gezeigt wurde ²⁾, daß dieser Körper bei der Einwirkung (konzentrierter) alkoholischer Schwefelsäure auf *asymm. m*-Xylochinol entsteht; als

¹⁾ Diese Berichte **33**, 3642 ff. u. 3617 [1900].

²⁾ Siehe die Mitteilung in diesem Heft (S. 1949) — speziell auch das dort über die Formel Gesagte.

reduzierendes Agens mag in unserem Fall das noch unveränderte Xylylhydroxylamin in Betracht kommen:



Wie das Dixylenol ist ohne Zweifel auch der *p*-Xylohydrochinondiäthyläther¹⁾ ein sekundäres Reaktionsprodukt, wohl durch die umlagernde Wirkung der alkoholischen Schwefelsäure aus zunächst erzeugtem Xylochinoläthyläther²⁾ hervorgegangen.

Daß der größte Teil des Xylochinoläthers in unserem Fall der verändernden Wirkung des Alkohols und der Säure widersteht, liegt wesentlich an der niederen Versuchstemperatur und an der Kürze der Reaktionsdauer.

Die Einwirkung des Methylalkohols auf *asymm. m*-Xylylhydroxylamin bei Gegenwart sehr konzentrierter Schwefelsäure verläuft analog derjenigen des Äthylalkohols. Auch hier entstehen die entsprechenden Äther sowohl des Iminoxylochinols wie des Xylochinols.

Der Iminoxylochinolmethyläther ist ein dem analogen Äthyläther in chemischer und physikalischer Beziehung sehr ähnliches Öl; der Xylochinolmethyläther bildet prächtige, durch campher- und zugleich pfefferminzartige Geruch ausgezeichnete, äußerst flüchtige Krystalle.

Experimenteller Teil.

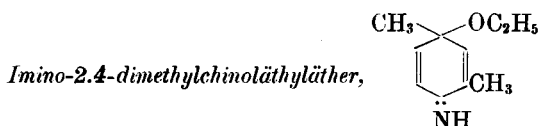
Versuch I: *as. m*-Xylylhydroxylamin, Äthylalkohol und sehr konzentrierte Schwefelsäure.

101 g *as. m*-Xylylhydroxylamin wurden unter Schütteln und unter Wasserkühlung in ein kaltes Gemisch von einem Liter absolutem Alkohol und 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure eingetragen; letztere war aus 10 g 47-prozentigem Oleum durch Verdünnen mit englischer Säure auf 30 ccm hergestellt. Nach 14-stündigem Stehen bei durchschnittlich 17° zeigte die inzwischen dunkelbraun gewordene Flüssigkeit nicht mehr die Reaktion des Xylylhydroxylamins; am Boden befand sich ein krystallinischer Satz von Ammoniumsulfat.

¹⁾ Er entsteht in ganz geringer Menge auch aus Xylochinol und (konzentrierter) alkoholischer Schwefelsäure. Siehe die Mitteilung von Bamberger und Brun in diesem Heft.

²⁾ Siehe die Mitteilungen von E. Bamberger im gleichen Heft: »Umlagerungen des 2.4-Dimethylchinoläthyläthers« (S. 1956) und »Beiträge zur Kenntnis der Umlagerungen auf dem Gebiet der Arylhydroxylamine und der Chinole« (S. 1893).

Nach der angegebenen Zeit wurde die Lösung unter Kühlung mit zwei Liter Wasser und 150 ccm doppelnormaler Schwefelsäure versetzt und systematisch in der aus der vorangehenden Arbeit ersichtlichen Weise ausgeäthert; die entsprechenden Extrakte seien wieder mit I, II, III bezeichnet. Abweichungen gegen das frühere Verfahren bestanden in folgendem: Auszug I wurde, um ihm sicher allfälligen Iminochinoläther zu entziehen, mit 50 ccm doppelnormaler Schwefelsäure durchgeschüttelt und letztere dann der übrigen wäßrig-sauren Schicht hinzugefügt, bevor das Ausäthern fortgesetzt wurde. Sowohl die Natronlauge, als die sauren Lösungen waren — um etwaige Hydrolyse des Iminoxylochinoläthers nach Möglichkeit zu vermeiden — stark vorgekühlt und mit kleinen Eisstückchen durchsetzt; die Ausschüttlung mit Äther erfolgte äußerst rasch, desgleichen die Trocknung des letzteren mit geglühtem Natriumsulfat. Damit die Hauptmenge des Iminoäthers (welcher, je länger die Operation dauerte, um so mehr in Ammoniak und Chinoläther zerfiel) möglichst wenig durch letzteren verunreinigt wurde, kamen die drei ersten Ausschüttlungen (IIa) und sämtliche folgenden (IIb) getrennt zur Verarbeitung.



Der stark nach Ammoniak riechende, ölige Rückstand von IIa wurde im Vakuum über Schwefelsäure von seinem Alkoholgehalt befreit, in 600 ccm scharf gekühlte, normale Schwefelsäure gegossen (der größte Teil ging in Lösung), sofort fünfmal ausgeäthert und das Extrakt mit I vereinigt. Dann wurde die 0° kalte, mit Eisstückchen versetzte, saure Schicht mit stark vorgekühlter Lauge alkalisiert und augenblicklich mit Äther ausgeschüttelt.

Die ersten drei Auszüge (die folgenden kamen zu IIb), schnelligst mit Natriumsulfat getrocknet, gaben als Rückstand ein dunkles, etwas stechend riechendes Öl II α , welches — bei 11 mm Druck destilliert — unter Hinterlassung eines zähflüssigen, bis 125° nicht übergelenden, schwarzen Öles (II β , 6.2 g) in folgende Fraktionen zerfiel:

I: 97°	II: 97—97.5°	III: 97.5—98°	IV: 98—99°	V: 99—100.5°
1.6 g	9.0 g	7.8 g	3.95 g	2.85 g.

Die vereinigten Fraktionen II und III ergaben bei nochmaliger Destillation unter 11 mm Druck unter Anwendung eines Bredt'schen Aufsatzes fast reinen Iminoxylochinoläther:

A: 97°	B: 97—98°	C: 98°
1.05 g	6.25 g	7.0 g.

Zusammensetzung von B:

0.1264 g Sbst.: 0.3296 g CO₂, 0.1050 g H₂O. — 0.1437 g Sbst.: 0.3743 g CO₂, 0.1142 g H₂O. — 0.1047 g Sbst.: 7.8 ccm N (18°, 716 mm).

C₁₀H₁₅NO. Ber. C 72.72, H 9.09, N 8.49.

Gef. » 71.12, 71.03, » 9.23, 8.83, » 8.08.

Zusammensetzung von C:

0.1664 g Sbst.: 0.4333 g CO₂, 0.1349 g H₂O. — 0.1312 g Sbst.: 10.5 ccm N (18°, 721 mm).

C₁₀H₁₅NO. Ber. C 72.72, H 9.09, N 8.49.

Gef. » 71.02, » 9.01, » 8.74.

Da die Analysen zeigten, daß dem Iminoxylochinoläther eine geringe, durch fraktionierte Destillation nicht entfernbare Beimengung anhaftete, wurde die ganze Operation mit 119 g Xylylhydroxylamin wiederholt; sie blieben diesmal mit 1190 ccm absolutem Alkohol und 36 ccm Schwefelsäure 22 Stunden in Berührung; die Säure war durch Mischung von 12 g Oleum von 60—70% Anhydridgehalt mit englischer Schwefelsäure hergestellt worden. Bei gleichartiger Verarbeitungsweise wie vorher erhielt man ein Öl II^a) im Gewicht von 49.5 g, das durch Vakuumdestillation in folgende Fraktionen zerlegt wurde:

Fraktion	Temperatur	Druck mm	Bad-Temp	Gewicht g
I	98—98.3	11.5	120	11.70
II	98.3—98.5	11	121	13.75
III	98.5—99	11	123	7.55
IV	99—99.5	11	160	2.40
V	99.5—105	11	170	1.18
				36.58

In Kolben verblieb ein zähes, schwarzes Harz (9.8 g).

Fraktion I, III und IV waren fast reiner, Fraktion II ganz reiner Iminoxylochinoläther, wie folgende Analyse zeigt:

0.1448 g Sbst.: 0.3833 g CO₂, 0.1175 g H₂O. — 0.0764 g Sbst.: 6.2 ccm N (18°, 713 mm).

C₁₀H₁₅NO. Ber. C 72.72, H 9.09, N 8.49.

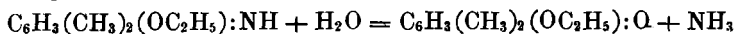
Gef. » 72.19, » 9.01, » 8.77.

Iminoxylochinoläthyläther ist ein ganz schwach gelbliches, fast farbloses Öl vom Sdp. 98—98.5° bei 11 mm Druck, dessen Geruch an den des Xylochinoläthyläthers erinnert, aber etwas stechend und basisch und daher weniger angenehm ist. In Wasser ist der Iminoäther wenig, in den üblichen organischen Mitteln sehr leicht löslich; Mineralsäuren nehmen ihn glatt auf und scheiden ihn bei sofortiger Neutralisation unverändert wieder aus. Erwärmt man die klare, salzsaure Lösung, so wird sie plötzlich emulsionsartig trüb infolge der Abscheidung von Xylochinoläther; letzterer wird durch die Säure in später zu erörternder Weise weiter verändert.

Die durch Säuren so schnell herbeigeführte Hydrolyse findet schon unter dem Einfluß des Wassers — langsam bei gewöhnlicher

¹⁾ Bezeichnung wie oben.

Temperatur, rasch auf kochendem Wasserbad — statt; daher riecht der Iminoäther nach kurzem Verweilen an feuchter Luft nach Ammoniak. Behufs quantitativer Verfolgung dieses Vorganges wurde 1 g (der Fraktion C¹⁾) zwei Stunden im geschlossenen Rohr mit 40 ccm Wasser auf 100° erhitzt; das in Freiheit gesetzte Ammoniak, titrimetrisch ermittelt, betrug 0.0978 g statt der berechneten Menge von 0.103 g; es sind also 95 % der nach der Gleichung



zu erwartenden Ammoniakmenge abgespalten worden. Da der aus dem ersten Versuch stammende Iminoxylochinoläther nach dem Ergebnis der Analyse nicht absolut rein war, so darf wohl behauptet werden, daß die Hydrolyse quantitativ erfolgt.

Der neben dem Ammoniak erzeugte Xylochinoläther (fast 0.9 g), schon an seinem erfrischenden Geruch als solcher erkennbar, wurde, außer durch seine physikalischen Eigenschaften, dadurch identifiziert, daß er mit salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin die zu erwartende Menge von reinem *p*-Nitrophenylazoxylyl²⁾ (Schmp. 128.5—129.5°) lieferte. Bei einer zweiten, in größerem Maßstab ausgeführten Hydrolyse wurde der neben Ammoniak erzeugte Xylochinoläther im Vakuum destilliert und durch seinen Siedepunkt identifiziert.

p-Nitrophenylazoxylyl entsteht unter gleichzeitiger Bildung von *Salmiak*, wenn man den Iminoxylochinoläther mit der wäßrigen Lösung von salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin durchschüttelt; der Azokörper scheidet sich in diesem Fall augenblicklich als roter Krystallbrei aus und nach 5—10 Minutem langem Schütteln ist die Reaktion (bei Anwendung von 0.5 g Iminoäther) beendet. Der Xylochinoläther reagiert bei gleichartiger Behandlungsweise³⁾ sehr viel langsamer, da er den Farbstoff in krystallisierter Form erst nach 1½—2-stündigem Schütteln absondert; zur Beendigung erfordert die Reaktion noch viel längere Zeit.

2.4-Dimethylchinoläthyläther-Chlorimid,



3.3 g Iminoxylochinoläther wurden in 400 ccm eiskalter, gesättigter Chlorkalklösung eingetragen und mit derselben durchgeschüttelt. Das basische Öl verlor augenblicklich seinen eigentümlichen Geruch und

¹⁾ Des ersten, mit 101 g Xylylhydroxylamin ausgeführten Versuchs.

²⁾ Diese Berichte **33**, 3656 [1900]; **35**, 1424 [1902]. Sämtliche Schmelz- und Siedepunkte beziehen sich auf abgekürzte Thermometer.

³⁾ Vergl. die vorangehende Mitteilung.

erstarre im Verlauf einiger Minuten zu gelblichen Krystallen; dieselben wurden nach Zusatz von noch etwas Chlorkalk und nach kurzem Schütteln abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und durch porösen Ton von anhaftendem Öl befreit. Bei nun folgender Dampfdestillation ging das Chlorimid sehr rasch in farblose, zu weißen Krystallen (2.5 g) erstarrende Öltröpfchen über; sie waren rein, da der Schmelzpunkt auch beim Umkrystallisieren aus Petroläther der gleiche blieb; im Kolben fand sich etwas schwarzes Harz.

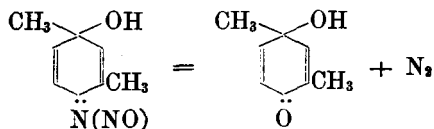
Das Chlorimid bildet weiße, glänzende, flache Nadeln oder, wenn es langsam aus dem Schmelzfluß erstarrt, kompakte Prismen vom Schmp. 31.5°; es riecht chlorkalkähnlich, löst sich in Wasser sehr wenig, in organischen Solventien (einschließlich Petroläther) schon in der Kälte leicht auf, ist äußerst rasch mit Dampf flüchtig, und oxydiert Jodkalium in essigsaurer Lösung zu Jod.

0.2274 g Sbst.: 0.1643 g AgCl, 0.0406 g Cl.

$C_{10}H_{14}ClNO$. Ber. Cl 17.80. Gef. Cl 17.85.

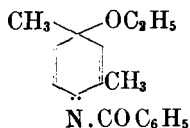
Nitrosamin des Imino-2.4-dimethylchinoläthers.

Versetzt man die Lösung des Iminoäthers in verdünnter Schwefelsäure unter Abkühlung mit einer Natriumnitritlösung, so scheidet sich — zum Teil fest an der Gefäßwand haftend — eine ölig-harzige Trübung aus, welche, nachdem sie in ätherischer Lösung gründlich mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und in bekannter Weise isoliert ist, die Liebermannsche Reaktion sehr scharf zeigt. Sie ist durch einen stechend penetranten Geruch gekennzeichnet, der sich beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure augenblicklich in den angenehm erfrischenden, mentholartigen des Xylochinoläthyläthers verwandelt. Wahrscheinlich vollzieht sich die der Gleichung:



entsprechende Reaktion. Zu näherer Untersuchung reichte die verfügbare Menge des (schwer zugänglichen) Nitrosamins nicht aus.

Benzoylderivat des Imino-2.4-dimethylchinoläthyläthers,



1 g Iminoxylochinoläthyläther ergab bei der Behandlung mit Schotten-Baumanns Reagens 1.7 g eines festen, bei etwa 67°

schmelzenden Benzoylprodukts, welches sich durch öfters wiederholte Behandlung mit ungenügenden Mengen warmen Petroläthers in einen darin schwerlöslichen, hochschmelzenden und einen leichter löslichen Anteil zerlegen ließ. Letzterer krystallisiert aus erkaltendem Alkohol oder Benzol in feinen, seideglänzenden, farblosen Nadelchen, deren bei 79—80° liegender Schmelzpunkt sich bei weiterer Krystallisation aus Ligroin nicht änderte.

0.1324 g Stbst.: 0.3698 g CO₂, 0.0866 g H₂O. — 0.1021 g 5.2 ccm N (17°, 714 mm).

C₁₇H₁₉NO₂. Ber. C 75.83, H 7.06, N 5.21.

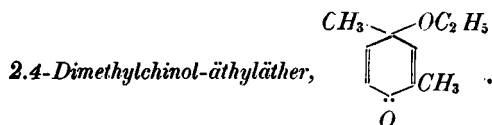
Gef. » 76.16, » 7.26, » 5.53.

Der in Benzol schwerer lösliche Begleiter des benzoilylierten Iminoxylochinoläthers läßt sich durch Umlösen aus kochendem Benzol leicht reinigen und krystallisiert in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 192—192.5° (Bad 182°). Er löst sich leicht schon in kaltem Alkohol und siedendem Benzol, schwer in kaltem Benzol.

0.1163 g Stbst.: 0.3423 g CO₂, 0.0720 g H₂O.

Gef. C 80.27, H 6.88.

Zur vollständigen Analyse reichte die verfügbare Substanzmenge nicht aus.



Der Auszug IIb¹⁾ hinterließ 23.3 g eines nach Xylochinol- und Iminoxylochinoläther riechenden Öles; statt letzteres in Form seines Chlorhydrats aus ätherischer Lösung mit Salzsäuregas auszufällen (was vielleicht angängig gewesen wäre²⁾), wurde das Gemisch beider Äther eine halbe Stunde unter Rückflußkühlung mit Wasser gekocht, wobei sich der Iminokörper unter reichlicher Ammoniakentwicklung in den Xylochinoläthyläther verwandelte. Dieser wurde in einer Menge von 13.3 g durch Dampfdestillation als fast farbloses Öl erhalten, welches alle in der vorangehenden Mitteilung angegebenen Eigenschaften besaß; nach ihm ging ganz wenig eines mit Wasserdampf sehr schwer flüchtigen Öles über. Geringe Mengen gleichzeitig mitdestillierenden *as-m*-Xylidins konnten leicht mittels verdünnter Schwefelsäure abgetrennt werden. Im Kolben hinterblieb ein zähes,

¹⁾ s. den Anfang des experimentellen Teils. Diese und alle folgenden Angaben beziehen sich auf den ersten, mit 101 g Xylylhydroxylamin ausgeführten Versuch.

²⁾ Diese Berichte 33, 3644 [1900].

schwarzes Harz und — im Filtrat desselben — etwas *Xylochinol*, an seinen charakteristischen Reaktionen leicht erkennbar.

as-m-Azoxyxytol, *p-Xylochinon*¹⁾ und *p-Xylohydrochinon-diäthyläther*¹⁾.

Aus dem Rückstand von I, einem alkoholhaltigen, schwarzen Öl, krystallisierten im Verlauf mehrtägigen Stehens im verschlossenen Gefäß orangerothe, glasglänzende Prismen (7—8 g), welche direkt bei 74—75°, einmal aus Alkohol krystallisiert, konstant bei 76—76.5° schmolzen und sich dadurch als das früher beschriebene²⁾ *as-m-Azoxyxytol* kennzeichneten.

0.1469 g Sbst.: 0.4073 g CO₂, 0.0933 g H₂O. — 0.1067 g Sbst.: 11.06 ccm N (16°, 714 mm).

[C₆H₃(CH₃)₂]N₂O. Ber. C 75.60, H 7.09, N 11.02.

Gef. » 75.61, » 7.06, » 11.32.

Das Filtrat setzte innerhalb mehrwöchentlichen Verweilens im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure eine geringe Menge stark verharzter Krystalle ab, welche von der Mutterlauge M auf der Pumpe abgesaugt und der fraktionierten Dampfdestillation unterworfen wurden. Zuerst gingen gelbe Nadeln von reinem *p-Xylochinon* (0.15 g, Schmp. 123.5°), dann weiße Nadeln von *p-Xylohydrochinon-diäthyläther* (0.1 g) über; letztere schmolzen nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol bleibend bei 106—107°. Sie wurden mit einem Vergleichspräparat unzweifelhaft identifiziert.

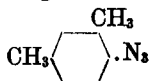
as-m-Xylenol, *as-m-Dixylenol*.

M, eine ölige, schwarze Harzmasse, verminderte ihr Gewicht von 19 g um 3.2 g, als sie mit normaler Natronlauge verrieben und unter Zuhilfenahme von wenig Äther von letzterer getrennt wurde. (Ätherschicht L.) Das alkalische Extrakt schied beim Ansäuern ein dunkles, halbfestes Pech ab, welches durch abgestufte Dampfdestillation gereinigt wurde. Das erste Kondensat enthielt intensiv nach *as-m-Xylenol* riechende Öltropfen (0.1 g); sie wurden mit Äther gesammelt

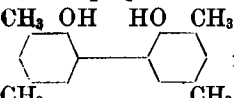
und durch Überführung in reines Nitroxyleneol $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)\text{OH}$ identi-

¹⁾ Obwohl ich es für belanglos halte, will ich nicht unerwähnt lassen, daß diese zwei Körper bei einem zweiten Versuch erhalten wurden, bei welchem 97 g Xylylhydroxylamin, 1 L Alkohol und 33 ccm engl. Schwefelsäure zwei Tage lang bei 18° reagierten. Iminochinoläther und Chinoläther wurden auch in diesem Fall als Hauptprodukte isoliert.

²⁾ Diese Berichte 33, 3644 [1900].

fiziert. Dann folgten langsam sehr viel schwerer flüchtige, weiße Krystallflocken, aus deren Filtrat durch Ausäthern und nachfolgende Dampfdestillation weitere 0.4 g Xylenol isolierbar waren. Die Krystalle selbst (0.2 g vom unscharfen Schmp. 130°) ließen sich durch Umlösen aus verdünntem Alkohol in die Form weißer, konstant bei 137.5—138° schmelzender, in Wasser äußerst wenig löslicher Nadelchen bringen, die durch direkten Vergleich mit einem aus Xylochinol¹⁾ und einem aus *as-m*-Azidoxylool,  erhaltenen²⁾

Kontrollpräparat und durch die folgende Analyse als *as-m-Dixylenol*

 identifiziert wurden.

0.0885 g Sbst.: 0.2573 g CO₂, 0.0586 g H₂O.

C₁₆H₁₈O₂. Ber. C 79.34, H 7.43.

Gef. » 79.29, » 7.35.

Äther L hinterließ ein zähes, schwarzes Öl; durch Dampfdestillation konnten ihm 8 g reiner, konstant bei 96—97° (13 mm) siedender *2.4-Dimethylchinoläthyläther* entzogen werden; nach ihm ging wieder das bereits erwähnte, schwer flüchtige Öl (0.1 g) über. Das im Rückstand befindliche Harz gab bei 150° an einen überhitzten Dampfstrom 6 g eines teilweise krystallinisch erstarrenden Öles ab, aus dem 2.5 g reines, bei 75.5—76° schmelzendes *as-m*-Azoxyxylool isoliert wurden; das flüssig Bleibende dürfte im wesentlichen aus demselben Körper bestanden haben.

Dem früher erwähnten Destillationsrückstand II β konnte nichts Definierbares entnommen werden. Aus dem halb krystallinischen, halb öligen Rückstand von III^{*)} ließen sich, nachdem er einige Zeit in einer Kältemischung gestanden hatte, direkt an der Pumpe 1 g reines *2.4-Dimethylchinol* vom Schmp. 73—73.5° absaugen. Das Filtrat lieferte durch Dampfdestillation 1.5 g Xylochinoläthyläther, während dem harzigen Kolbenrückstand noch 0.2 g reines Xylochinol entzogen werden konnten.

Bei der Schwierigkeit, welche die Trennung der verschiedenen Reaktionsprodukte macht, soll durchaus nicht geleugnet werden, daß noch andere, unserer Beobachtung entgangene Stoffe entstanden sind — zumal wir unser Augenmerk in diesem Fall in erster Linie der Isolierung des Iminoxylochinoläthers zuwendeten. Daß keine derjenigen Substanzen, welche bei der Einwirkung von alkoholischer Schwefel-

¹⁾ Siehe die Mitteilung von Bamberger und Brun im gleichen Heft (S. 1949).

²⁾ Über diese Untersuchung wird später berichtet werden. Die Resultate sind in der Dissertation von Josef Brun (Zürich 1902) niedergelegt.

³⁾ Siehe den Anfang des experimentellen Teils.

säure auf Xylochinol entstehen¹⁾ aufgefunden wurden, liegt wohl in erster Linie daran, daß der Versuch abgebrochen wurde, sobald kein Xylylhydroxylamin mehr nachweisbar war.

Versuch II: *as-m*-Xylyl-hydroxylamin, Methylalkohol und sehr konzentrierte Schwefelsäure.

(Bearbeitet von Adolf Hartmann.)

15 g Oleum von 25% Schwefeltrioxydgehalt werden mit reinster englischer Schwefelsäure auf 45 ccm verdünnt, mit 1400 ccm wasserfreiem, auf 0° abgekühltem Methylalkohol vermischt und unmittelbar darauf 141 g *as-m*-Xylylhydroxylamin portionenweis unter Eiskühlung und fortwährendem Umschütteln eingetragen. Nach 42-stündigem Stehen bei Winterkälte wurden zwei Drittel der Säure mit Magnesia unter Vermeidung jeglicher Erwärmung neutralisiert und etwa zwei Drittel des Alkohols auf dem Wasserbad im luftverdünnten Raum bei einer Temperatur von 20–25° abdestilliert. Die zurückbleibende Flüssigkeit wurde unter Wasserkühlung und Umrühren in 1 L normale Schwefelsäure gegossen und dann wie im Versuch I behandelt, so daß man wieder die Extrakte I, IIa und IIb erhielt. Von der Herstellung des Extrakts III ist in diesem Fall abgesehen worden.

Der Rückstand von IIa — 66 g ammoniakalisch riechendes, dunkles Öl — löste sich zum größten Teil in einer gekühlten Mischung von 500 ccm doppelnormaler Schwefelsäure + 250 ccm Wasser auf. Man ätherte die saure Lösung unverzüglich bei niedriger Temperatur 5-mal aus (Extrakt I α), brachte sie auf 0°, alkalisierete die mit Eisstücken versetzte Flüssigkeit mit stark vorgekühlter Natronlauge und extrahierte bei Winterkälte möglichst rasch erst dreimal (Extrakt II α), dann achtmal (II β) mit Äther. Die zurückbleibende alkalische Lösung wurde der Dampfdestillation unterworfen und das Kondensat ebenfalls ausgeäthert (II γ).



Das aus II σ erhaltene Öl (9.6 g) ließ sich durch Destillation bei 12 mm Druck in folgende Anteile zerlegen:

I. Sdp. 91–93° (Bad 125°) 1 g. — II. Sdp. 93–94.5° (Bad 130) 2.6 g.
— III. Sdp. 94.5–100° (Bad 130°) 1.7 g.

Der Kolbenrückstand wog 4.2 g und war von pechartiger Konsistenz.

Die Destillate wurden, mit den entsprechend erhaltenen basischen Ölen eines anderen Versuchs vereinigt, einer systematischen Fraktionierung bei 13 mm Druck unterworfen, so erhielt man

I. Sdp. 93–94° (Bad 120°) 0.25 g. — II. Sdp. 94–95° (Bad 125°) 4.5 g. — III. Sdp. 95–97° (Bad 130°) 1 g; Rückstand: Harz.

¹⁾ Siehe die Mitteilung vom Bamberger und Frei im gleichen Heft.

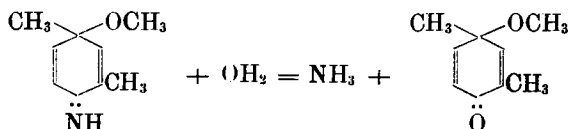
Die zweite Fraktion erwies sich als fast reiner Iminoxylochinolmethyläther:

0.1602 g Sbst.: 0.4218 g CO₂, 0.1270 g H₂O. — 0.1374 g Sbst.: 11 ccm N (17°, 718 mm).

C₉H₁₃NO. Ber. C 71.52, H 8.61, N 9.27.

Gef. » 71.81, » 8.80, » 8.75.

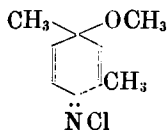
Iminoxylochinolmethyläther ist ein schwach gelbliches, leicht bewegliches, auch in einer Eis-Kochsalz-Mischung nicht erstarrendes Öl von ähnlichem Geruch wie der zuvor beschriebene Äthyläther. Er siedet bei 94—95° (Druck 13 mm) und ist in Wasser wenig, in den üblichen organischen Mitteln leicht löslich. Mineralsäuren, auch stark verdünnte, nehmen ihn augenblicklich restlos auf; erwärmt man die klare, saure Lösung, so entsteht plötzlich eine wolkenartige Trübung, indem sich Xylochinol-methyläther ausscheidet:



Das zugleich erzeugte Ammoniak wurde mit Sicherheit nachgewiesen. Die nämliche Hydrolyse wird durch destilliertes Wasser — allmählich schon in der Kälte, viel rascher beim Erhitzen — herbeigeführt.

Der Iminoxylochinolmethyläther läßt sich (nach Schotten-Baumanns Methode) benzoylieren, ferner auch nitrosieren.

Imino-2.4-dimethylchinolmethyläther-chlorimid,



1 g des Iminoäthers wurde auf ein Mal in 25 ccm einer durch zweieinhalbstündiges Erwärmen von 15 g Chlorkalk und 60 ccm Wasser auf 30—35° hergestellten und dann abgekühlten Lösung eingetragen; das Chlorimid schied sich sofort aus und wurde nach viertelstündigem, kräftigem Durchschütteln der Flüssigkeit abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. 0.95 g vom Schmp. 56°. Reinigung durch Dampfdestillation und nachfolgende Krystallisation aus warmem Petroläther.

Glänzende, farblose, äußerst leicht mit Dampf flüchtige Prismen von chlorkalkähnlichem Geruch; Schmp. 62.5—63.5°. Leicht in den üblichen Medien außer Wasser, ziemlich schwer in kaltem, ganz leicht

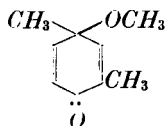
in heißem Petroläther löslich. Oxydiert essigsäure Jodkaliumlösung zu Jod.

0.1637 g Subst.: 0.1244 g AgCl.

$C_9H_{12}NOCl$. Ber. Cl 19.09. Gef. Cl 18.79.

Der zuvor erwähnte, pechartige Rückstand der Vakuumdestillation des Iminochinoläthers (4.2 g) wurde zum Zweck der Hydrolyse des letzteren eine Stunde unter Rückfluß mit Wasser erhitzt und dann mit Dampf behandelt; das von einigen Flöckchen abfiltrierte Destillat gab an Äther ein Gemisch von 2.4-Dimethylchinolmethyläther und ganz wenig *as-m-Xylidin* ab, welches durch öfters wiederholte Behandlung mit dreifach normaler Schwefelsäure und Äther getrennt wurde. Der Chinoläther erstarrte bis auf geringe, durch Ton absorbierbare Ölmengen.

2.4-Dimethylchinol-methyläther



Der Rückstand von II β bildete ein gelbes, bei Winterkälte (eventuell nach dem Einimpfen) fast vollständig erstarrendes Öl. Die auf gekühltem Ton abgesaugten Krystalle vom Schmp. 39° betrug 34.5 g und waren fast reiner Xylochinolmethyläther. Die Tonstücke wurden mit dem Ätherextrakt II γ (s. Anfang von Versuch II) ausgezogen, dann der Äther abdestilliert und das rückständige Öl durch Einsaat eines Kryställchens zum Erstarren gebracht; so erhielt man weitere, gleichfalls bei 39° schmelzende 10.5 g Chinoläther.

Auch der Rückstand vom Extrakt I α (4.1 g) ergab noch 0.9 g desselben Körpers vom Schmp. 37°, als er stark gekühlt, abgesaugt und dann auf Ton gestrichen wurde; das im Filtrat befindliche und vom Ton absorbierte Öl (3.1 g) wurde mit O₂ (s. unten) vereinigt.

Äther II β (s. Anfang von Versuch II) hinterließ ein auch beim Einimpfen nicht zur Krystallisation zu bringendes Öl (13.1 g); da es ein Gemisch von Xylochinol und Iminoxylochinolmethyläther zu sein schien, wurde es einige Zeit unter Rückflußkühlung mit siedendem Wasser behandelt, wieder mit Äther gesammelt und durch Impfen zu teilweisem Erstarren gebracht; auf Ton ließ es 8.9 g Xylochinolmethyläther vom Schmp. 39° zurück. Die flüchtig bleibenden Anteile lieferten weitere 2.6 g desselben Methyläthers (Schmp. 36—37°), als sie in oben besprochener Weise des öfteren mit Äther und dreifach normaler Schwefelsäure behandelt wurden; die Säure nahm wenig *as-m-Xylidin* auf.

Der Rückstand von Äther I bildete ein schwarzes, nach Xylochinolmethyläther riechendes Öl im Gewicht von 46 g. Es wurde durch starke Abkühlung zu teilweisem Erstarren gebracht, dann bei Winterkälte an der Pumpe abge-

saugt und diese Operation so oft wiederholt, als sich dem Flüssigen noch Krystalle abgewinnen ließen. Auf diese Weise erhielt man 17.35 g feste Partien vom Schmp. 26—45°, 21.8 g Öl (O₂) und das nach dem Aufstreichen der filtrierten Krystalle in den Ton Eingedrungene (6.6 g). Letzteres schied, nachdem es mit Äther gesammelt und getrocknet war, bei starker Abkühlung 2.7 g Xylochinoläther vom Schmp. 38° ab; der flüssig bleibende Rest kam zu O₂.

Die festen Anteile (17.35 g) bestanden zur Hauptsache aus *as-m-Azoxyxylo* C₆H₃(CH₃)₂.N₂O.C₆H₃(CH₃)₂ und Xylochinolmethyläther, welche durch fraktionierte Dampfdestillation in ziemlich befriedigender Weise getrennt werden können; der Azoxykörper (rein isoliert 6 g) blieb zur Hauptsache im Rückstand; aus dem Destillat wurden 9.5 g bei 37° schmelzender Xylochinoläther gewonnen.

Das Öl O₂ — zusammen mit den dazugegebenen Ölen 28.5 g — bestand aus wenig phenolartigen, durch Natronlauge abtrennbaren Stoffen (wahrscheinlich *as-m-Xylenol* und *as-m-Dixylenol*, s. Versuch I) und 26.8 g einer neutralen, zunächst nicht krystallisierbaren Flüssigkeit. Sie wurde der fraktionierten Dampfdestillation unterworfen; das erste Destillat schied 6.8 g bei 39° schmelzenden Xylochinoläther, die folgenden rötliche Flocken (1.1 g) ab. Annähernd 7 g blieben im Kondenswasser gelöst und wurden mit Äther ausgezogen; 5.5 g erstarrten bei öfters wiederholter, starker Abkühlung und erwiesen sich als Xylochinolmethyläther. Der flüssige Rest wurde mit sämtlichen, neben krystallisiertem Xylochinoläther erhaltenen, teilweise von Ton absorbierten Ölen und dem bei der zweiten Vakuumdestillation des Iminoxylochinoläthers (s. oben) hinterbliebenen Harz vereinigt und mit strömendem Dampf behandelt; so erhielt man nochmals etwa 1 g Xylochinolmethyläther vom Schmp. 38°. Gesamtausbeute an letzterem 83—84 g.

2.4-Dimethylchinolmethyläther bildet farblose, glasglänzende, feine, bei 40—40.5° schmelzende Prismen von sehr charakteristischem, an Campher und zugleich an Pfefferminz erinnerndem Geruch; er ist so flüchtig, daß etwa 0.1 g auf einem Uhrglas verteilte Krystalle nach drei- bis vierstündigem Verweilen im geheizten Zimmer verschwunden waren; auch mit Wasserdampf ist der Äther äußerst leicht flüchtig. In den organischen Mitteln (einschließlich Petroläther, besonders heißem) ist er leicht und in Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht löslich. Natronlauge salzt ihn als ein beim Animpfen sofort erstarrendes Öl aus. Er entfärbt sodahaltiges Permanganat augenblicklich.

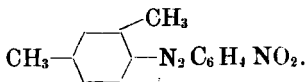
Zum Zweck der Analyse wurde er aus siedendem Petroläther umkrystallisiert.

0.1290 g Sbst.: 0.3375 g CO₂. — 0.0937 g H₂O.

C₉H₁₂O₂. Ber. C 71.05, H 7.90.

Gef. » 71.35, » 8.07.

Schüttelt man eine wäßrige Lösung von salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin mit Xylochinoläther, so entsteht das bei 128.5—129.5° schmelzende *p*-Nitrophenylazoxylyl¹⁾



Ob noch weitere Produkte entstehen, wurde nicht festgestellt.

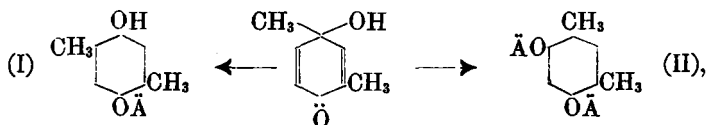
Bei dieser und bei der voranstehenden Untersuchung hatte ich mich der ausgezeichneten Assistenz des Herrn Dr. Johannes Frei zu erfreuen.

Zürich. Analyt.-chem. Labor. des Eidgenöss. Polytechnikums.
1900—1901.

260. Eug. Bamberger und Johannes Frei: Über die Einwirkung von Fettalkoholen auf 2,4-Dimethylchinol bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure.

(Eingegangen am 30. März 1907.)

Während wäßrige Schwefelsäure *as-m*-Xylochinol lediglich in *p*-Xylohydrochinon umlagert, bewirkt Äthylalkohol in Gegenwart geringer Mengen konzentrierter Schwefelsäure die gleichzeitige »Wanderung« von Methyl und Hydroxyl bezw. Äthoxyl. Man erhält²⁾ aus 2,4-Dimethylchinol sowohl den sauren Äther des *p*-Xylohydrochinons als den Neutraläther des *m*-Xylorcins:



deren Mengenverhältnis von äußeren Umständen, z. B. von der Temperatur, abhängig ist.

Da beide Äther zu Beginn unserer Untersuchung unbekannt waren, mußte zunächst der Beweis ihrer Konstitution erbracht werden; dies geschah:

1. auf analytischem Wege, indem I mittels Jodwasserstoffsäure zu *p*-Xylohydrochinon, II zu *m*-Xylorcin verseift wurde;

¹⁾ Diese Berichte **33**, 3656 [1900] und **35**, 1425 [1902].

²⁾ Kurz erwähnt diese Berichte **33**, 3610 und 3619 [1900].