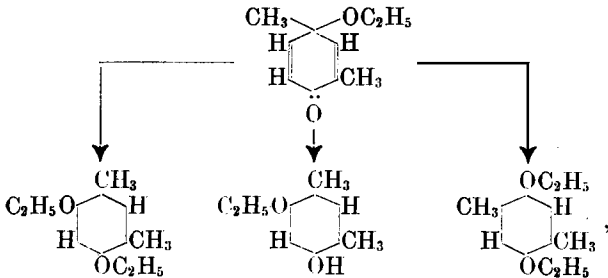


262. Eug. Bamberger: Umlagerungen des 2.4-Dimethylchinol-äthyläthers.

(Eingegangen am 30. März 1907.)

Der aus *as-m*-Xylylhydroxylamin und alkoholischer Schwefelsäure leicht erhaltliche 2.4-Dimethylchinoläthyläther ¹⁾ verwandelt sich, wenn er mit letzterem Agens hinreichend lange Zeit in Berührung ist, unter gleichzeitiger Translokation der Methyl- und der Alkoxygruppe in ein Gemisch von *m*-Xylorcindiäthyläther, *m*-Xylorcinoäthyläther und *p*-Xylohydrochinondiäthyläther:



unter welchen der erstgenannte bei den nachher angegebenen Versuchsbedingungen weitaus vorherrscht. Es ist schon in einer Abhandlung theoretischen Inhalts ²⁾ auf die Möglichkeit hingewiesen worden, daß der Xylochinoläther diese eigentümlichen Umlagerungen nicht als solcher, sondern in Form von Alkoholaten und Hydraten erfährt,



welche in wäßriger bzw. alkoholischer Lösung (reversibel) neben dem Xylochinol bestehen dürften.

Experimentelles.

12 g 2.4-Dimethylchinoläthyläther wurden vier Stunden lang mit 180 ccm kochendem, absolutem, mit 6 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetztem Alkohol in Berührung gelassen. Die allmählich braun gewordene Lösung schied beim Erkalten 5.7 g langer, farbloser Nadeln vom Schmp. 75° ³⁾ ab — reinen *m*-Xylorcino-diäthyläther. in jeder Be-

¹⁾ S. die Mitteilungen im gleichen Heft.

²⁾ S. meine erste Mitteilung im gleichen Heft (S. 2893).

³⁾ Alle Schmelzpunkte sind am abgekürzten Thermometer bestimmt.

ziehung identisch mit einem Kontrollpräparat, das von früheren Untersuchungen übrig geblieben war. Aus der Mutterlauge krystallisierten nach Zusatz von 8—10 ccm Wasser weitere 1.2 g derselben Substanz von gleichem Reinheitsgrade. Der aus dem Filtrat beim Verdünnen auf das doppelte Volumen ausfallende, nicht mehr tadellos weiße Krystallniederschlag (dessen Lauge C heißen möge) wog, nachdem er mit verdünnter Natronlauge¹⁾ verrieben und nochmals filtriert und ausgewaschen war, 3.75 g und schmolz bei 65°. Aus ziemlich viel kochendem Alkohol umkrystallisiert, lieferte er, wenn die noch nicht vollständig erkaltete Lösung rechtzeitig abgesaugt wurde, zunächst lange Nadeln reinen *m*-Xylorcindiäthyläthers, dann aber ein Gemisch von Nadeln und kleinen Blättchen, aus welchen durch fortgesetzte Krystallisation weitere Mengen der Nadeln gewonnen werden konnten; im ganzen ließen sich auf diese Weise (abgesehen von den zuerst ausgeschiedenen 6.9 g) nochmals 1.8 g reiner Xylorcindiäthyläther sammeln. Außer diesen wurde ein durch weitere Krystallisation ebenso wenig wie durch fraktionierte Dampfdestillation zerlegbares, in Alkalien unlösliches, anscheinend konstant bei 66° schmelzendes Krystallgemisch erhalten, von welchem 1.5 g zum Zweck der Strukturauflklärung mit 15 ccm siedender Jodwasserstoffsäure (D. = 1.7) entäthylirt wurden. Das Verseifungsprodukt (1 g) ließ sich durch ganz wenig kaltes Wasser in einen darin schwer und einen darin sehr leicht löslichen Teil zerlegen. Ersteres krystallisierte aus siedendem, mit etwas Schwefeldioxyd versetztem Wasser in weißen, bei 212° (unkorr.) schmelzenden Nadeln und erwies sich dadurch sowie durch sein Verhalten gegen Eisenchlorid und gegen lufthaltige Lauge als *p*-Xylohydrochinon; der andere Bestandteil des Verseifungsprodukts wurde dem wäßrigen Filtrat des Xylohydrochinons durch Äther entzogen und einmal aus siedendem Benzol umkrystallisiert; er schmolz dann konstant bei 124—125° und zeigte auch im übrigen die Eigenschaften reinen *m*-Xylorcins. Jenes bei 66° schmelzende Krystallgemisch bestand also aus *p*-Xylohydrochinon- und *m*-Xylorcin-diäthyläther, und zwar zu etwa gleichen Teilen, wie die Mengenverhältnisse der Verseifungsprodukte zeigten. Eine aus beiden Bestandteilen hergestellte Mischung schmolz ebenfalls bei etwa 66°.

Das oben erwähnte Filtrat C wurde mit Wasser auf ein Liter aufgefüllt, ausgeäthert und der Rückstand des Extrakts (2.7 g) mit verdünnter Natronlauge verrieben, wobei ungefähr die Hälfte als braunes Öl (wohl zur Hauptsache ein Gemenge von *p*-Xylohydrochinon- und *m*-Xylorcindiäthyläther) zurückblieb. Die durch Ansäuern und Aus-

¹⁾ Dieser Auszug wurde angesäuert und unbekümmert um die entstehende Trübung mit C vereinigt.

äthern gesammelten sauren Substanzen entwickelten beim Erwärmen mit Eisenchlorid deutlichen Xylochinongeruch, dürften deshalb etwas *p*-Xylohydrochinon-monoäthyläther enthalten haben. Bei mehrfacher, anfangs unter Zuhilfenahme von Tierkohle ausgeführter Krystallisation aus siedendem Ligroin verwandelten sie sich in weiße, atlasglänzende, flache, konstant bei 86° schmelzende, mit Eisenchlorid keinen Chinongeruch entwickelnde Nadeln, welche durch siedende Jodwasserstoffsäure in Äthyljodid und *m*-Xylorcin (Schmp. 124—125°) zerlegt wurden, demnach nur *m*-Xylorcin-monoäthyläther sein konnten. Direkter Vergleich mit einem Kontrollpräparat¹⁾ ergab in der Tat durchgängige Übereinstimmung.

Resultat: 12 g Xylochinoläther lieferten bei Einwirkung alkoholischer Schwefelsäure:

fast 10 g *m*-Xylorciniäthyläther,
 etwa 1.7 g *p*-Xylohydrochinondiäthyläther (indirekt nachgewiesen),
 etwa 0.5 g *m*-Xylorcinmonoäthyläther,
 Spuren von *p*-Xylohydrochinonmonoäthyläther (?),
 wenig Harz.

Auch bei dieser Untersuchung wurde ich von Hrn. Dr. Johannes Frei in ausgezeichnete Weise unterstützt.

Zürich, Analyt.-chem. Laboratorium d. Eidgenöss. Polytechnikums,
 Oktober 1901.

263. Otto Hauser: Über das 2:1-Ferroferrioxyd.

(Eingegangen am 2. April 1907.)

Vor einiger Zeit²⁾ habe ich an dieser Stelle ein Ferroferriammoniumcarbonat beschrieben, das dadurch bemerkenswert ist, daß es zwei Eisenatome im zweiwertigen und eins im dreiwertigen Zustand enthält. Die damals gemachten Angaben möchte ich durch einige Bemerkungen über das jenem Salze zugrunde liegende Oxyd ergänzen. Als Ausgangsmaterial diente das Ferroferricarbonat, $\text{Fe}_2(\text{NH}_4) \cdot (\text{CO}_3)_2 \overset{\text{III}}{\text{Fe}}\text{O}, \text{H}_2\text{O}$, das nach der l. c. gegebenen Vorschrift dargestellt war. Seine Zusammensetzung wurde bei jedem Versuche kontrolliert, indem das Salz sofort nach dem Auswaschen in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Permanganat das Eisenoxydul und

¹⁾ S. die Abhandlung im gleichen Heft »Einwirkung von äthyl- und methylalkoholischer Schwefelsäure auf *as*-*m*-Xylylhydroxylamin. I. Xylochinoläther«.

²⁾ Diese Berichte 38, 2707 [1905].