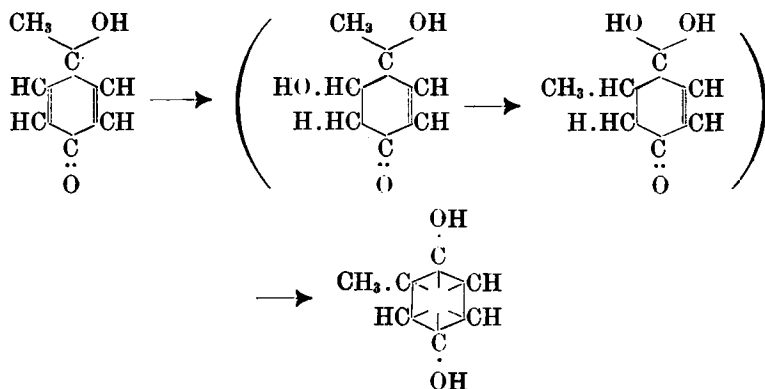


**306. Eug. Bamberger und L. Rudolf: Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf 2,4-Dimethyl-chinol und seine Äther.**

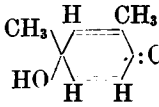
(Eingegangen am 18. April 1907.)

Die den Chinolen eigentümlichen, zur Bildung von Hydrochinon- und Resorcinabkömmlingen führenden Umlagerungserscheinungen lassen sich am ungezwungensten durch die Annahme<sup>1)</sup> deuten, daß eines der beiden, in  $\alpha$ ,  $\beta$ -Stellung zum Chinolcarbonyl befindlichen, doppelt gebundenen Kohlenstoffatompaaire zunächst zwei einwertige Atome der Gruppen (H, OH, OCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> . . .) additiv aufnimmt und daß die in diesem Sinne entstehenden Dihydrobenzolderivate alsdann in früher<sup>1)</sup> besprochener Weise in »echte« Benzolabkömmlinge übergehen. Die einfachste Chinolumlagerung, diejenige des Toluchinols in Toluhydrochinon stellt sich demgemäß folgendermaßen dar:



Zur Stütze dieser Hypothese war es wünschenswert, die Additionsfähigkeit des  $\alpha$ ,  $\beta$ -ständigen Kohlenstoffatompaares der Chinole *direkt* nachzuweisen. Produkte der Wasser- oder Alkoholaddition waren — offenbar wegen ihrer allzugroßen Veränderlichkeit — nicht isolierbar; dagegen ließ sich die Aufnahmefähigkeit der Chinole für Hydroxylamin und für Phenylhydrazin unmittelbar nachweisen und die Struktur der Anlagerungsprodukte einwandfrei feststellen.

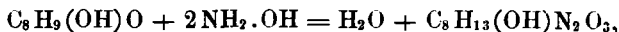
Wir behandeln im folgenden die Einwirkung von Hydroxylamin<sup>2)</sup>

auf 2,4-Dimethylchinol, , sowie dessen Äthyl- und Methyläther.

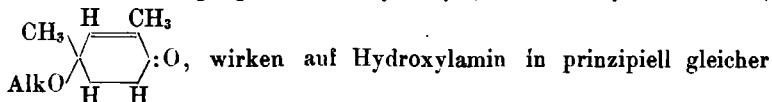
<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 1893 ff. [1907].

<sup>2)</sup> Die Einwirkung von Phenylhydrazin ist Gegenstand der nachfolgenden Mitteilung von Bamberger und Reber.

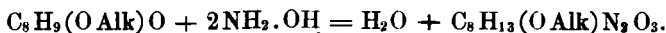
Xylochinol vereinigt sich mit zwei Molekeln Hydroxylamin im Sinne der Gleichung:



ohne aktive Beteiligung des Chinolhydroxyls, denn die Xylochinoläther,



Weise unter Bildung analog zusammengesetzter und analog sich verhaltender Stoffe:

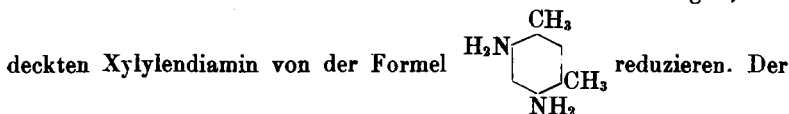


Wenn man berücksichtigt, daß das Produkt der Einwirkung von Hydroxylamin auf Xylochinol den Charakter eines Hydroxylaminokörpers  $R.NH.OH$ , nicht aber denjenigen einer Dihydroxylaminverbindung besitzt, und daß daher die Wirkung der zweiten Hydroxylaminmolekel eine oximierende sein muß, so kann für das fragliche Chinolderivat nur die untenfolgende Formel I (S. 2238) in Frage kommen, mit welcher das gesamte Verhalten in befriedigender Weise übereinstimmt:

1. Es besitzt die typischen Eigenschaften  $\beta$ -substituierter Hydroxylamine; es löst sich (nicht nur in Alkalien, sondern auch) in Mineralsäuren auf, zeigt stark reduzierende Eigenschaften gegenüber Silbernitrat, Quecksilberoxyd, Fehlings Reagens etc., vereinigt sich mit Diazoniumsalzen zu Arylazohydroxyamiden vom Typus  $R.N(OH).N_2.Ar$  und sowohl mit Benzaldehyd (und den drei Nitrobenzaldehyden) wie mit Aceton<sup>1)</sup> zu schön krystallisierten und leicht in die Generatoren zerlegbaren Stoffen. Alle diese Substanzen kondensieren sich mit dem Xylochinolderivat in äquimolekularem Verhältnis. Die Hydroxylaminogruppe  $.NH(OH)$  ist in keinem dieser Derivate mehr nachweisbar.

2. Es gibt ein in Ätzeläugen unlösliches Tribenzoylderivat.

3. Es läßt sich durch Zinnchlorür zu dem von Greving<sup>2)</sup> entdeckten Xylylendiamin von der Formel



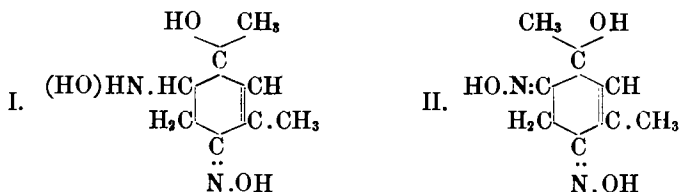
hiermit bewiesenen Strukturformel entspricht die Bezeichnung »Oxim

<sup>1)</sup> Aceton kondensiert sich mit Phenylhydroxylamin ebenfalls in äquimolekularem Verhältnis zu einem schönkrystallisierten Stoff von der Formel  $C_9H_{11}NO$  (unpublizierter Versuch). Schmp. 138.5—139.5°. Vermutlich hat er die Konstitution

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array} > C \begin{array}{l} \text{---} N.C_6H_5 \\ \diagdown \\ O \end{array}$$

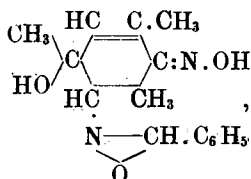
<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 2426 [1884].

des Keto-dimethyl-oxy-hydroxylamino-tetrahydrobenzols\*, welche wir im folgenden meist zu »Hydroxylaminochinloxim« abkürzen.



In seiner Eigenschaft als Hydroxylamin vom Typus (R)(R')CH. NH.OH verliert es unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln leicht zwei Atome Wasserstoff; das als Dioxim des Diketo-dimethyl-oxy-tetrahydrobenzols zu bezeichnende Oxydationsprodukt (Formel II) ist ein nicht mehr basischer, wohl aber ausgesprochen saurer Stoff und gibt mit Benzoylchlorid je nach Umständen ein in Alkalien lösliches Di- oder ein in Alkalien unlösliches Tribenzoylderivat.

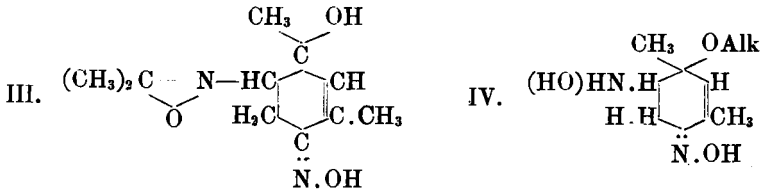
Die Formel des bereits flüchtig erwähnten Kondensationsprodukts aus Keto-dimethyl-oxy-hydroxylamino-tetrahydrobenzol und Aceton ergibt sich mit ziemlicher Sicherheit aus seinen Eigenschaften. Es ist äußerst leicht in seine Generatoren zerlegbar und wird durch Benzaldehyd unter Verdrängung des Acetons in das S. 2237 unter 1. erwähnte Benzyliden-Ketodimethyloxyhydroxylamino-tetrahydrobenzoloxim:



verwandelt. In Ätzlaugen löst es sich leicht, in Salzsäure zwar auch, aber nur unter gleichzeitiger Hydrolyse. Die für die Atomgruppierung NH(OH) charakteristischen Reaktionen fehlen ihm. Eisenchlorid bringt keine bemerkenswerte Färbung hervor. Es erzeugt mit Benzoylchlorid ein alkaliunlösliches Dibenzoylderivat und kondensiert sich nicht mit Phenylhydrazin oder *p*-Nitrophenylhydrazin. Bei Gegenwart von Wasserstoffionen ist es ohne Wirkung auf Diazoniumsalze, in neutraler Lösung dagegen vereinigen sich zwei Molekeln mit einer Molekel des Diazokörpers unter Austritt einer Molekel Wasser, indem es vermutlich in seiner Eigenschaft als Oxim reagiert<sup>1)</sup>. Die Gesamtheit aller

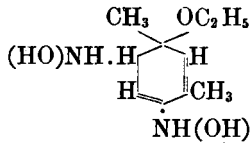
<sup>1)</sup> Mai, diese Berichte **24**, 3418 [1891]; **25**, 1687 [1892]; Bamberger, ibid. **32**, 1546 [1899]; vgl. den experimentellen Teil.

dieser Tatsachen findet in der Formel III einen zweckentsprechenden Ausdruck, welcher implicite die (wohl berechnete) Voraussetzung enthält, daß sich Hydroxylaminochinoloxim in gleichartiger Weise mit Aceton kondensiert, wie Phenylhydroxylamin mit Aldehyden.



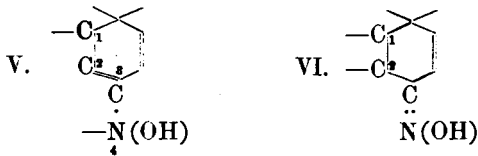
Daß die aus Xylochinoläthern und Hydroxylamin entstehenden Verbindungen eine dem Oxim des Ketodimethoxyhydroxylaminotetrahydrobenzols analoge Konstitution besitzen, also der Formel IV entsprechen, ergibt sich — abgesehen von dem Gesamtbild ihrer Eigenschaften, das in jedem einzelnen Zug an das genannte Hydroxylaminooxim erinnert — aus folgendem:

Der (besonders untersuchte) Äthyläther hat amphoteren Charakter, kann also nicht gemäß der Formel



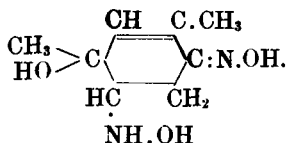
konstituiert sein. Er kondensiert sich mit Benzaldehyd, auch wenn zwei Molekeln des letzteren zugegen sind, in äquimolekularem Verhältnis; das Vereinigungsprodukt löst sich in Ätzalkalien, nicht aber in Mineralsäuren auf, und es fehlt ihm — im Gegensatz zu seinem Stammkörper — die Fähigkeit, Fehlings Reagens zu reduzieren.

Man sieht also, daß sowohl das 2.4-Dimethylchinol wie seine Äther (unter gleichzeitiger Oximierung) die Elemente des Hydroxylamins nicht an den Atomen 1.4 (Formel V), sondern an den Atomen 1.2 (Formel VI) aufnehmen.



## Experimenteller Teil.

## Oxim des Keto dimethyl-oxy-hydroxylamino-tetrahydrobenzols,



Die Lösung von 20 g Hydroxylaminchlorhydrat (4 Mol.) in 150 ccm absolutem Methylalkohol wurde mit einer aus 6.6 g Natrium und 60 ccm Holzgeist hergestellten Natriummethylatlösung vermischt, vom Kochsalzniederschlag abgesaugt, im Vakuum von 11 mm bis auf ein Volumen von 80 ccm eingeeengt, mit 10 g gepulvertem 2.4-Dimethylchinol (1 Mol.) versetzt und im Eisschrank stehen gelassen. Nach 48 Stunden hatten sich farblose, kugelig gruppierte, flache Nadeln ausgeschieden, welche — abgesaugt und mit Methylalkohol gewaschen — 10.7 g wogen und bei 155° schmolzen. Das Filtrat lieferte, im Vakuum eindunstend, einen weiteren Krystallanschluß vom Schmp. 121—124° im Gewicht von 2.6 g; beide Fraktionen wurden durch Krystallisation aus siedendem Alkohol auf den konstanten Schmp. 169° gebracht. Ausbeute an analysenreiner Substanz 10.6 g. Die alkoholischen Mutterlaugen ergaben nur rotbraunes, fadenziehendes Harz.

Das Oxim krystallisiert aus erkaltendem Alkohol etwas langsam — Reiben mit dem Glasstab beschleunigt die Abscheidung — als glänzend weißes, unter dem Mikroskop als Haufwerk glasglänzender, kreuzweis durch einander gewachsener Nadeln erscheinendes Krystallpulver. In ein Bad von 150° getaucht und mäßig rasch weiter erhitzt, schäumt es bei 169°<sup>1)</sup> in die Höhe, nachdem es bereits zwei Grad vorher begonnen hat, zusammenzusintern und sich zu bräunen; der Zersetzungspunkt ist vom Erhitzungstempo abhängig und liegt beispielsweise bei 171.5°, wenn das Schmelzbad auf 163° vorgeheizt und dann rasch weiter erhitzt wird.

0.1317 g Sbst.: 0.2480 g CO<sub>2</sub>, 0.0910 g H<sub>2</sub>O. — 0.1400 g Sbst.: 0.2638 g CO<sub>2</sub>, 0.0953 g H<sub>2</sub>O. — 0.078 g Sbst.: 10.7 ccm N (17.5°, 726 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 51.61, H 7.53, N 15.05.  
Gef. » 51.36, 51.39, » 7.68, 7.57, » 15.14.

Löslichkeit: Wasser: kalt ziemlich leicht, heiß sehr leicht. — Ather und Chloroform: selbst kochend schwer. — Petroläther: sehr schwer. — Alkohol: kalt mäßig leicht, heiß äußerst leicht. — Aceton: schon kalt leicht.

<sup>1)</sup> Sämtliche Schmelzpunkte beziehen sich auf abgekürzte Thermometer.

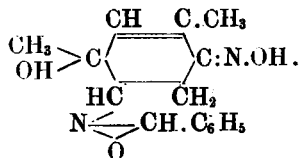
Sowohl Mineralsäuren wie Ätzlaugen lösen das Oxim — in seiner Eigenschaft als amphoteren Elektrolyten — selbst bei starker Verdünnung leicht auf. Die verdünnte wäßrige Lösung reduziert Fehlings Lösung schon bei Zimmertemperatur fast momentan zu Kupferoxydul; bei größerer Konzentration geht der Abscheidung des letzteren eine bald vorübergehende braune, unter Umständen auch braunviolette, Färbung voraus. Ätzalkalische Lösungen des Oxims zersetzen sich (bei Luftzutritt?) ziemlich rasch, wie man an der bald eintretenden Gelbfärbung und am Verhalten gegen Fehlings Reagens verfolgen kann, das bereits nach halbstündiger Einwirkung der Hydroxylionen nicht mehr zu Kupferoxydul reduziert wird.

Erhitzt man die Lösung des Oxims in verdünnter Schwefelsäure, so entwickelt sich ein stechender, an Nitrosobenzol erinnernder Geruch, indem zugleich der Träger desselben als grünes, in Wasser wenig lösliches Öl abdestilliert; die Natur desselben (Nitrosoxylo?) konnte wegen Substanzmangel nicht ermittelt werden. Der braungefärbte Destillationsrückstand riecht nach Chinon.

Neutrales Benzoldiazoniumchlorid fällt aus der wäßrigen Oximlösung gelblichweiße Flocken des entsprechenden »Azohydroxyamids«,  $R \cdot N(OH) \cdot N_2 \cdot C_6H_5$ , aus, dessen alkoholische Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid die bekannte tiefblaue (etwas grünstichige) Färbung annimmt.

Fügt man salzsaures *p*-Nitrophenylhydrazin zur Lösung des Oxims, so fällt freies *p*-Nitrophenylhydrazin aus; das Oxim wirkt in diesem Fall also lediglich als Base.

*Benzylidenderivat  
des Hydroxylaminoxylochinoloxims.*



Die mit 0.7 g Benzaldehyd versetzte Lösung von 0.6 g Oxim in 15 ccm Alkohol schied im Verlauf einstündigen Kochens farblose, glänzende Blättchen aus, welche — nach dem Erkalten abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen — 0.8 g wogen und, wie der Schmp. 218° zeigt, analysenreines Benzylidenprodukt darstellten; die auf dem Wasserbad eingedampfte und mit wenig Alkohol von Benzoesäure und überschüssigem Benzaldehyd befreite Mutterlauge ergab weitere 0.05 g des nämlichen Stoffs.

Farblose, atlasglänzende Blättchen, bei 218° unter starkem Aufschäumen sich verflüssigend (Bad 205°); bei rascherem Erhitzen liegt der Schmelzpunkt höher, z. B. bei 221°.

Löslichkeit: Alkohol: warm ziemlich leicht, kalt sehr schwer. — Benzol und Chloroform: warm schwer, kalt sehr schwer. — Ligroin: selbst warm sehr schwer. — Aceton: warm ziemlich leicht, kalt schwer. — Wasser: auch kochend schwer.

Das Kondensationsprodukt, dem die Eigenschaften eines Alkylhydroxylamins  $R.NH(OH)$  nicht mehr eigen sind, löst sich in Ätzlauge auf — besonders leicht in frisch gefälltem Zustand. Beim Neutralisieren fällt es unverändert als weißer, in überschüssigen Mineralsäuren (als solcher) nicht löslicher Niederschlag wieder aus. Beim Erwärmen löst Salzsäure leicht unter Hydrolyse.

Bei Zimmertemperatur wirken Alkalien allmählich, Salzsäure momentan hydrolytisch spaltend, wie man am Benzaldehydgeruch deutlich merkt.

Die alkalische Lösung reduziert Fehlings Reagens an und für sich gar nicht; erst beim Stehen scheidet sich langsam etwas Kupferoxydul ab, indem die Flüssigkeit gleichzeitig nach Benzaldehyd zu riechen beginnt — ein Zeichen hydrolytischen Zerfalls. Erwärmen beschleunigt beide Vorgänge. Daß die Oxydulabscheidung ziemlich gering ist, beruht darauf, daß das eine Spaltungsprodukt, das Hydroxylaminooxim, durch die Lauge rasch zersetzt wird.

0.1522 g Sbst.: 0.3659 g  $CO_2$ , 0.0893 g  $H_2O$ . — 0.1243 g Sbst.: 11.6 ccm N ( $16^\circ$ , 732 mm).

$C_{15}H_{18}N_2O_3$ . Ber. C 65.69, H 6.57, N 10.22.  
Gef. » 65.56, » 6.52, » 10.45.

*o-Nitrobenzylidenderivat des Hydroxylaminochinoloxims*

durch einstündiges Erwärmen von 0.5 g Oxim, 0.4 g *o*-Nitrobenzaldehyd und 15 ccm Alkohol auf kochendem Wasserbad, oder auch durch längere Digestion bei Zimmertemperatur dargestellt. Ausbeute theoretisch. Bei Verdopplung der Nitrobenzaldehydmenge entsteht die nämliche Substanz.

Farblose, perlmutterglänzende, flache oder moosartig gruppierte Nadeln, im Ölbad von  $50^\circ$  an erhitzt, bei  $239^\circ$  stark aufschäumend und sich bräunend; erhitzt man in einem auf  $238^\circ$  vorgewärmten Bad weiter, so liegt der Zersetzungspunkt bei  $245.5^\circ$ . Die Schmelzpunktsangabe hat daher nur bedingte Gültigkeit.

Löslichkeit: Alkohol: heiß sehr schwer, kalt äußerst schwer. — Chloroform und Benzol: auch heiß recht schwer. — Eisessig: ziemlich leicht mit schwach gelber Farbe, scheidet nach dem Erkalten erst auf Wasserzusatz ( $4-5^\circ$  niedriger schmelzende) Blättchen ab. — Pyridin: kalt ziemlich schwer mit gelber Farbe.

0.1439 g Sbst.: 0.2959 g  $CO_2$ , 0.0732 g  $H_2O$ . — 0.0976 g Sbst.: 12.1 ccm N ( $18^\circ$ , 715 mm).

$C_{15}H_{17}N_3O_5$ . Ber. C 56.43, H 5.33, N 13.16.  
Gef. » 56.09, » 5.65, » 13.42.

*m*-Nitrobenzylidenderivat des Hydroxylaminochinoloxims,  
nach Art des vorigen und in gleicher Ausbeute entstehend.

Glasglänzende, farblose, dicke Krystallplatten (unter dem Mikroskop), welche — von 20° ab erhitzt — bei 216.5° stark aufschäumen und braun werden; ist das Bad auf 215° vorgeheizt, so liegt der Schmelzpunkt 4° höher.

Löslichkeit: Alkohol oder Benzol: heiß schwer, kalt sehr schwer. — Chloroform: selbst heiß recht schwer. — Eisessig: heiß leicht, scheidet nach dem Abkühlen erst auf Wasserzusatz Krystalle (von 4–5° niederem Schmelzpunkt) ab.

0.1116 g Sbst.: 0.2292 g CO<sub>2</sub>, 0.0531 g H<sub>2</sub>O. — 0.1163 g Sbst.: 14.05 ccm N (12.5°, 715 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 56.43, H 5.33, N 13.16.  
Gef. » 56.01, » 5.28, » 13.38.

*p*-Nitrobenzylidenderivat des Hydroxylaminochinoloxims

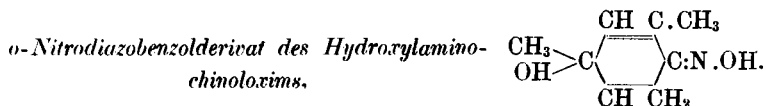
bildet sich bei zweistündigem Erwärmen der Komponenten in alkoholischer Lösung in fast theoretischer Ausbeute.

Citronengelbe, glasglänzende Krystallplatten von quadratischer Form. Aufschäumungspunkt 207° (Bad 20°), 211.5° (Bad 200°).

Löslichkeit: Alkohol: heiß ziemlich leicht, kalt sehr schwer. — Benzol oder Chloroform: auch heiß recht schwer. — Aceton: heiß ziemlich schwer, kalt schwer. — Pyridin: schon kalt leicht; die auf Wasserzusatz ausfallenden Krystallplatten schmelzen 2–3° tiefer wie die aus Alkohol bis zur Schmelzpunktskonstanz umkrystallisierte Substanz.

0.1576 g Sbst.: 0.3244 g CO<sub>2</sub>, 0.0773 g H<sub>2</sub>O. — 0.1104 g Sbst. 13.2 ccm N (11°, 715 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 56.43, H 5.33, N 13.16.  
Gef. » 56.14, » 5.45, » 13.38.



O<sub>2</sub>N · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · N<sub>2</sub> · N · OH

Die Lösung von 1.2 g *o*-Nitrobenzoldiazoniumnitrat in 10 ccm Wasser wurde zur eisgekühlten Lösung<sup>1)</sup> von 0.5 g Hydroxylaminochinoloxim in 20–25 ccm Wasser hinzugefügt. Die sich sofort abscheidenden, orangefelben Flocken des »*o*-Nitrophenylazohydroxyamids« wogen — nach einer halben Stunde abgesaugt und nachgewaschen — 1.1 g, schmolzen bei 124° und erhöhten ihren Schmelzpunkt bei einmaliger Krystallisation aus wenig heißem Alkohol auf 196.5°, bei

<sup>1)</sup> Man erzielt eine solche leicht, wenn man das gepulverte Präparat mit Wasser anrührt und mittels eines Löffels kräftig zerreibt.



welcher Temperatur er konstant blieb. Ausbeute an analysenreinem Präparat 0.95 g. Bei Anwendung von 2 Mol. Diazoniumsalz entsteht dasselbe Produkt.

Hell orangegelbe, stark glänzende Krystalle, unter dem Mikroskop dicke Täfelchen mit rhombischem Querschnitt. Der oben angegebene Schmelz-, richtiger Aufschäumungspunkt bezieht sich auf ein 190° vorgeheiztes Ölbad und rasches Erhitzungstempo; unter anderen Umständen kann er erheblich tiefer (z. B. bei 191°) gefunden werden. Löslichkeit:

Alkohol heiß sehr leicht, kalt schwer — Aceton heiß sehr leicht, kalt leicht — Benzol heiß ziemlich leicht, kalt sehr schwer — Chloroform heiß leicht, kalt schwer — Äther ziemlich leicht — Ligroin heiß schwer, kalt sehr schwer.

Verdünte Natronlauge löst das Arylazohydroxyamid leicht mit tief bordeauxroter Farbe auf und setzt es beim Ansäuern in gelben Flocken wieder ab; Sodalösung nimmt es in der Kälte fast gar nicht, in der Wärme etwas reichlicher mit hellroter Farbe auf; Ammoniak löst es überhaupt kaum merkbar.

Die alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid dunkelgrün, durch Kupferacetat tief braunrot gefärbt.

0.1230 g Sbst.: 22.8 ccm N (18°, 736 mm).

$C_{14}H_{17}N_5O_5$ . Ber. N 20.89. Gef. N 20.70.

*p-Nitrodiazobenzolderivat des Hydroxylaminochinoloxims.*

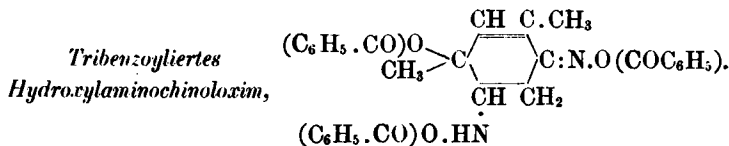
Darstellung wie beim Isomeren angegeben. Die sogleich ausgeschiedenen orangegelben Flocken werden nach 5 Minuten abgesaugt (0.95 g), mit dem aus dem Filtrat durch Zusatz von Kaliumacetat fällbaren Rest (0.1 g) vereinigt und beide, gleichmäßig bei 204—205° schmelzenden Anteile aus wenig kochendem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute an analysenreiner Substanz 0.82 g.

Schwefelgelbe, glänzende Blättchen, deren vom Erhitzungstempo abhängiger Schmelz- bzw. Aufschäumungspunkt bei 220.5° liegt, wenn die Krystalle in ein auf 207° vorgeheiztes Bad getaucht werden. Verdünnte Natronlauge löst mit tieferer Farbe, weniger leicht Ammoniak und am schwierigsten Sodalösung, die in der Kälte fast nichts aufnimmt. Die alkoholische Lösung färbt sich mit wenig Eisenchlorid dunkelgrün und scheidet auf Zusatz von Kupferacetat das Kupfersalz in hellbraunen Flocken ab. Löslichkeit:

Alkohol kalt schwer, heiß leicht — Aceton kalt leicht, heiß sehr leicht — Chloroform kalt sehr schwer, heiß schwer — Äther sehr schwer — Ligroin auch heiß sehr schwer.

0.1534 g Sbst.: 0.2822 g CO<sub>2</sub>, 0.072 g H<sub>2</sub>O. — 0.0915 g Sbst.: 17.2 ccm N (17°, 733 mm).

$C_{14}H_{17}N_3O_5$ . Ber. C 50.15, H 5.08, N 20.89.  
Gef. » 50.17, » 5.21, » 21.00.

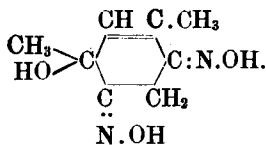


Die Lösung von 0.3 g Oxim in 10 ccm Wasser wurde mit 30 ccm doppeltnormaler Sodalösung und dann tropfenweise unter beständigem Umschütteln und unter Wasserkühlung so lange mit Benzoylchlorid versetzt, bis der Geruch desselben nicht mehr rasch verschwand. Das in der Lösung suspendierte hellgelbe, harzige Öl wurde auf einem Naßfilter gesammelt, gründlich mit Soda und zum Schluß mit Wasser gewaschen und dann unverzüglich<sup>1)</sup> aus wenig kochendem Alkohol rasch umgelöst. Beim Erkalten krystallisierte das Tribenzoat in schneeweißen, glänzenden, feinen Nadeln aus (0.65 g, Schmp. 142°); nochmals aus Alkohol umkrystallisiert, war es analysenrein. Es schmilzt bei 149—150° (Bad 140°), löst sich in Alkohol oder Ligroin heiß ziemlich leicht, kalt schwer, in Benzol heiß leicht, kalt schwer und in Chloroform schon in der Kälte leicht. Es ist in Ätzlaugen unlöslich und zeigt keine Eisenreaktion. Daraus schließen wir, daß auch das Benzoyl der ursprünglichen Hydroxylaminogruppe mit dem Sauerstoffatom<sup>2)</sup> verbunden ist.

0.1387 g Sbst.: 0.3545 g CO<sub>2</sub>, 0.068 g H<sub>2</sub>O. — 0.0964 g Sbst.: 5.2 ccm N (18°, 736 mm).

$C_{29}H_{26}N_2O_6$ . Ber. C 69.88, H 5.22, N 5.63.  
Gef. » 69.71, » 5.45, » 6.02.

### Oxydation des Hydroxylaminochinoloxims zum Dioxim des Diketo-dimethyl-oxy-tetrahydrobenzols,



Die möglichst konzentrierte, wäßrige Lösung von 0.5 g Oxim wurde bei 0° mit 10 ccm scharf neutralisierter Sulfomonopersäure-

<sup>1)</sup> Als das rohe Benzoat eine Nacht auf dem Uhrglas an der Luft gelegen hatte, löste es sich mit rotbrauner Farbe in Alkohol auf und konnte aus der Lösung nicht mehr in krystallisierter Form erhalten werden.

<sup>2)</sup> Acylierte Arylhydroxylamine vom Typus  $C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot \text{Acyl}$  lösen sich in Laugen und geben sehr charakteristische Eisenfärbungen. Siehe Vierteljahrsschrift der Züricher Naturf. Ges. 1896 und Blaskopf, Diss., Zürich 1905.

lösung (= 0.077 g aktivem Sauerstoff) versetzt. Sie färbte sich zuerst grasgrün, um nach einigen Sekunden wieder zu verblassen und bald ein farbloses Krystallpulver abzusondern; letzteres wog, nach 5 Minuten langem Stehen in Eiswasser abgesaugt und nachgewaschen, 0.27 g; die Mutterlauge lieferte nichts krystallisierbares.

Der Schmelzpunkt des Dioxims ist in hohem Grade von äußeren Umständen abhängig; erhitzt man es langsam von 20° an, so bräunt es sich gegen 150°, sintert dann — immer dunkler werdend — allmählich zusammen und schäumt bei 176° auf. Taucht man es aber in ein Bad von 158°, so schäumt es fast momentan, sich zugleich schwärzend, in die Höhe.

1) 0.1480 g Sbst.: 0.2815 g CO<sub>2</sub>, 0.0869 g H<sub>2</sub>O. — 2) 0.072 g Sbst.: 10 ccm N (17°, 721 mm). — 3) 0.1499 g Sbst.: 0.2847 g CO<sub>2</sub>, 0.0904 g H<sub>2</sub>O. — 4) 0.1034 g Sbst.: 14.6 ccm N (16.5°, 713 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 52.17, H 6.52, N 15.21.  
Gef. » 51.87, 51.79, » 6.52, 6.70, » 15.25, 15.36.

Das Analysenmaterial von 1), 2) und von 3), 4) rührt von verschiedenen Ansätzen her.

Das Dioxim löst sich leicht in Ätzlaugen auf und fällt unter geeigneten Konzentrationsverhältnissen beim Ansäuern als farbloses Krystallpulver wieder aus. Alkohol löst es in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte schwer; Äther, Essigäther, Ligroin, Aceton nehmen es auch beim Erwärmen schwer auf, Pyridin dagegen leicht schon in der Kälte.

#### *Dibenzoyliertes Diketodimethyloxytetrahydrobenzoldioxim.*

Eine bei 0° mit 1.3 g Benzoylchlorid versetzte Lösung von 0.5 g Dioxim in 8 ccm Pyridin blieb 24 Stunden im Eisschrank stehen, um alsdann bis zum Verschwinden des Pyridingeruchs erst mit verdünnter und zum Schluß mit konzentrierter Salzsäure unter Kühlung versetzt zu werden. Es fiel ein schwach gelbliches Krystallpulver aus (gewaschen und auf Ton getrocknet 1.1 g), das nach einmaliger Krystallisation aus heißem Alkohol analysenrein war.

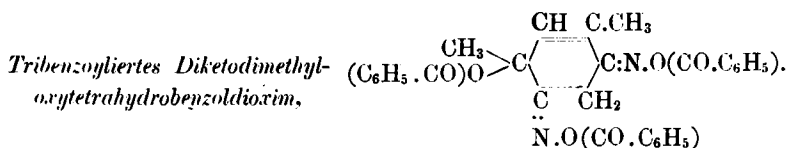
Farblose, seideglänzende, bei 139.5° (Bad 125°) unter schwachem Aufschäumen und Schwärzung schmelzende Nadeln; auch hier hat die Schmelzpunktsangabe nur bedingte Gültigkeit; senkt man die Krystalle z. B. in ein Heizbad von 137°, so schmelzen sie erst bei 141°. Einige Grade vor der Verflüssigung Bräunung. Löslichkeit:

Alkohol heiß ziemlich leicht, kalt schwer — Benzol heiß sehr leicht, kalt ziemlich schwer — Aceton heiß sehr leicht, kalt leicht — Ligroin auch in der Hitze schwer.

Die Anwesenheit einer freien Hydroxylgruppe verrät sich in den schwach sauren Eigenschaften des Dibenzoats; man erkennt sie am besten, wenn man die alkoholische Lösung mit Wasser fällt und zu der Emulsion Natronlauge gibt; es erfolgt vollständige Lösung. Die nur ganz schwach ausgeprägte Acidität spricht dafür, daß die beiden Oximgruppen benzoilyliert worden sind.

0.1505 g Sbst.: 0.3713 g CO<sub>2</sub>, 0.0737 g H<sub>2</sub>O. — 0.1472 g Sbst.: 0.363 g CO<sub>2</sub>, 0.0683 g H<sub>2</sub>O. — 0.1099 g Sbst.: 7.5 ccm N (19°, 718 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 67.34, H 5.10, N 7.14.  
Gef. » 67.29, 67.25, » 5.44, 5.16, » 7.39.



Die Lösung von 1.8 g Dioxim in 25 ccm Pyridin wurde unter Wasserkühlung mit 4.2 g Benzoylchlorid vermischt (schwache Selbsterwärmung) und die himbeerrote Flüssigkeit während 4 Tagen bei Zimmertemperatur (etwa 20°) sich selbst überlassen. Die nun violettrote und mit Krystallen von Pyridinchlorhydrat durchsetzte Lösung schied, erst mit wenig Wasser, dann mit verdünnter und zum Schluß mit konzentrierter Salzsäure versetzt, einen nur schwierig in krystallisierte Form zu bringenden Harzkuchen ab. Als beste, aber nur unter erheblichem Substanzverlust durchführbare Methode erwies es sich, das Harz in Pyridin zu lösen und dann vorsichtig mit Wasser zu verdünnen. Das Tribenzoat krystallisiert unter diesen Umständen in feinen, etwas verfilzten, weißen, leicht auf dem Filter verharzenden Nadelchen aus; der Filterinhalt wurde mit wenig Alkohol verrieben, abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen (1.2 g) und aus diesem Mittel bis zur Schmelzpunktskonstanz umkrystallisiert. So dargestellt, läßt sich das Präparat unbedenklich aufbewahren.

Das nach dieser Methode dargestellte Tribenzoat schmilzt, in ein Bad von 142° getaucht, bei 153° zu einer dunkelroten Flüssigkeit und schäumt unmittelbar darauf in die Höhe; der Schmelzpunkt variiert mit der Erhitzungsart. Krystallisiert man die aus Alkohol konstant bei 153° schmelzende Substanz aus heißem Benzol um, so erhält man beim Abkühlen feine, verfilzte Nadeln, die — in ein Bad von 97° gesenkt — gegen 110° erweichen, bei etwa 115° zähflüssig werden, sich allmählich rotbraun färben und gegen 140° aufschäumen. Vielleicht werden diese Erscheinungen durch Krystallbenzol verursacht. Löslichkeit:

Äther heiß leicht, kalt ziemlich leicht — Alkohol heiß leicht, kalt schwer (krystallisiert erst nach längerem Stehen) — Benzol heiß sehr leicht, kalt leicht — Petroläther sehr schwer — Ligroin heiß leicht, kalt schwer.

Ätzlaugen lösen nicht.

0.1184 g Sbst.: 0.3043 g CO<sub>2</sub>, 0.053 g H<sub>2</sub>O. — 0.1043 g Sbst.: 5.6 ccm N (15.5°, 714 mm).

C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 70.16, H 4.84, N 5.64.  
Gef. » 70.09, » 4.97, » 5.87.

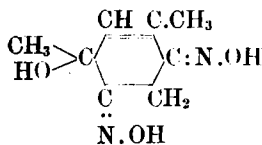
Oxydation des Hydroxylaminochinoloxims mit Eisenchlorid.

Die eisgekühlte Lösung von 0.5 g Chinoloxim in 7 ccm Wasser nahm, als sie tropfenweise und unter Schütteln mit 4.1 ccm einer 21-prozentigen Eisenchloridlösung versetzt wurde, eine zuerst rotbraune, sich bald aufhellende Farbe an und schied im Verlauf halbstündigen Stehens bei 0° ein schwach gelbliches, fast farbloses Krystallpulver (0.3 g) aus. Es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und, da es sich durch Umkrystallisieren nicht reinigen ließ, direkt analysiert:

0.1544 g Sbst.: 0.2910 g CO<sub>2</sub>, 0.0922 g H<sub>2</sub>O. — 0.1058 g Sbst.: 14.6 ccm N (22.5°, 720 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 52.17, H 6.52, N 15.21.  
Gef. » 51.41, » 6.63, » 14.72.

Das Oxydationsprodukt hat also annähernd die gleiche Zusammensetzung wie das aus dem Hydroxylaminochinoloxim mit Sulfomonosäure dargestellte Diketodimethyloxytetrahydrobenzoldioxim



und gibt bei der Benzoylierung das nämliche, oben beschriebene Tribenzoylderivat vom Schmp. 153°. Eigentümlicherweise zersetzt es sich, in ein Bad von 125° getaucht, bereits bei 132° unter Aufschäumen und Schwärzung, während das unter der Einwirkung des Caroschen Reagens entstehende Dioxim sowie die Mischung der zwei Oxydationsprodukte unter gleichen Bedingungen bei 176° schmilzt. Wir halten beide für identisch und vermuten, daß der Schmelzpunkt des mit Eisenchlorid erhaltenen Präparats nur deshalb so niedrig ist, weil es geringe, analytisch kaum nachweisbare Verunreinigungen enthält. Für diese Ansicht spricht die sicher festgestellte Identität der Benzoyl-derivate.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydroxylamino-  
chinoloxim.

Die eisgekühlte Lösung von 1 g Oxim in 20 ccm Wasser wurde tropfenweise mit einer konzentrierten Lösung von 0.4 g Natriumnitrit und mit zwei Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach achtstündigem Stehen im Eisschrank hatten sich 0.5 g und nach weiterem vierstündigem Stehen des mit noch drei Tropfen starker Salzsäure angesäuerten Filtrats weitere 0.35 g farbloser Krystalle abgeschieden. Beide Anschüsse zeigten direkt den dem reifen Nitrosamin zukommenden Schmelzpunkt; die zum Zweck der Analyse ausgeführte Krystallisation aus einem Gemisch gleicher Raumteile Alkohol und Wasser hätte daher unterbleiben können.

Das Nitrosamin erscheint unter dem Mikroskop als glasglänzende Krystalle von rautenförmigem Querschnitt. In ein Bad von 167° getaucht und rasch weiter erhitzt, bräunt es sich gegen 180° und schäumt bei 183.5° auf; der Zersetzungspunkt ist übrigens von der Art des Erhitzens abhängig. Löslichkeit:

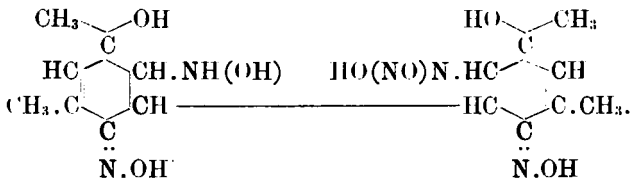
Alkohol: heiß schwer, kalt sehr schwer; viel leichter löst wasserhaltiger Alkohol. — Äther: sehr schwer. — Benzol: heiß schwer, kalt sehr schwer. — Aceton: sehr schwer. — Eisessig: heiß leicht, kalt schwer. — Pyridin: heiß leicht, kalt erheblich schwerer.

1. 0.1443 g Sbst.: 0.2513 g CO<sub>2</sub>, 0.0894 g H<sub>2</sub>O. — 2. 0.1474 g Sbst.: 0.2555 g CO<sub>2</sub>, 0.0899 g H<sub>2</sub>O. — 3. 0.1217 g Sbst.: 0.2146 g CO<sub>2</sub>, 0.0716 g H<sub>2</sub>O. — 4. 0.1048 g Sbst.: 16.7 ccm N (20°, 714 mm). — 5. 0.1140 g Sbst.: 18.6 ccm N (19°, 707 mm). — 6. 0.1071 g Sbst.: 16.4 ccm N (15°, 731 mm). — 7. 0.1349 g Sbst.: 21.2 ccm N (17°, 716 mm).

Analyse 3. ist mit Bleichromat, die übrigen sind mit Kupferoxyd ausgeführt worden.

C 47.49, 47.29, 48.09. H 6.88, 6.78, 6.54. N 17.06, 17.38, 17.20, 17.13.

Diese Zahlen stimmen (besonders die mit Bleichromat erhaltenen) annähernd zur Formel C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub>O<sub>7</sub>, für welche sich berechnet: C 48.12, H 6.27, N 17.54 und welche etwa folgendermaßen aufzulösen wäre:



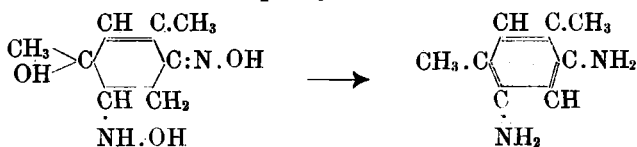
Diese selbstverständlich mit größtem Vorbehalt gegebene Formel bringt die Tatsache zum Ausdruck, daß der in Rede stehende Stoff die Liebermannsche Reaktion zeigt und sowohl basische wie saure Eigenschaften besitzt. Er löst sich nach kurzer Zeit in wenig ver-

dünnter Salzsäure und fällt auf Zusatz von Kaliumacetat in reichlicher Menge wieder aus; auch verdünnte Natronlauge nimmt ihn ganz leicht auf.

Die konzentrierte wäßrige Lösung wird durch einen Tropfen Eisenchlorid hell braunrot gefärbt; beim Erwärmen wird die Farbe intensiver, und zuletzt trübt sich die Flüssigkeit (Abscheidung von Ferrihydroxyd?). Die mit einem Stäubchen Bleisuperoxyd versetzte Eisessiglösung wird beim Erhitzen tief braunrot.

Es soll nicht verschwiegen werden, daß einige in Pyridin ausgeführte, ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen Zahlen ergeben haben (172, 198), welche gar nicht zu obiger Formel stimmen, denn diese verlangt 399. Wir legen aber diesen Bestimmungen keinen großen Wert bei, da uns die Eigenschaften des Nitrosamins auf ein viel größeres Molekulargewicht als das den Werten 172 oder 198 entsprechende hinzudeuten scheinen.

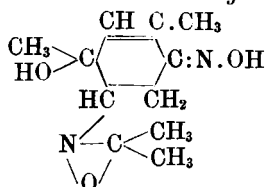
#### Reduktion des Hydroxylaminochinoloxims zum 1.3-Dimethyl-4.6-phenylendiamin.



2 g Oxim wurden in eine mit Zinn geklärte Lösung von 9 g krystallisiertem Stannochlorid in 18 ccm konzentrierter Salzsäure eingetragen und eine Viertelstunde auf 45—50° erwärmt; um diese Temperatur innezuhalten, war zeitweise Kühlung mit Wasser nötig. Nach dem Erkalten hatten sich wenig farblose Nadeln abgeschieden, die mit Natronlauge zersetzt *as-Metaxylydin* (Schmelzpunkt des Acetylderivats 129.5—130°) lieferten. Das salzsaure Filtrat wurde überalkalisiert (Ammoniakgeruch) und erschöpfend ausgeäthert; in der alkalischen Schicht hinterblieb *as-Metaxylol*, aus intermediär entstandenem 2.4-Dimethylchinol stammend. Der Ätherrückstand bildete ein rotbraunes, noch Xylol enthaltendes Öl im Gewicht von 0.8 g; man entzog ihm die basischen Bestandteile mit verdünnter Schwefelsäure, alkalierte das Extrakt und zog die Basen — zuletzt mit Hilfe des Hagemannschen Apparats — bis zur Erschöpfung mit Äther aus (0.45 g). Sie bestanden aus einem durch Wasserdampf leicht zerlegbarem Gemisch von *as-Metaxylydin* und dem in der Überschrift bezeichneten Xylylendiamin; letzteres wurde dem erkalteten und von etwas schwarzem Harz abfiltrierten Kolbenrückstand mit Äther entzogen und blieb als bräunlich gelbes, nach mehrstündigem Stehen vollständig zu schönen Nadeln erstarrendes Öl zurück (0.25 g). Nach einmaliger Krystallisation aus siedendem Ligroin unter Tierkohlezusatz war das Diamin analysenrein: farblose, glasglänzende, konstant bei 104.5—105.5° schmelzende Nadeln, welche die für 1.3-Dimethyl-4.6-phenylendiamin charakteristischen Erscheinungen gegenüber Eisenchlorid und salpetriger Säure zeigten und mit einem

Kontrollpräparat<sup>1)</sup> durch unmittelbaren Vergleich so sicher identifiziert wurden, daß von der Analyse Abstand genommen werden konnte. Zum Überfluß wurde noch das Benzoylderivat vom Schmp. 258,5—259,5° hergestellt und auch dieses mit einem Sammlungspräparat identifiziert.

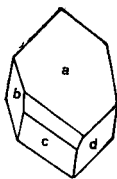
*Kondensationsprodukt aus Aceton und Hydroxylaminochinoloxim.*



Diese Substanz entstand das erste Mal in unbeabsichtigter Weise: wir wollten das rohe, aus Dimethylchinol und Hydroxylamin dargestellte Hydroxylaminochinoloxim zum Zweck der Reinigung aus Aceton umkrystallisieren, erhielten aber statt seiner das durch Einwirkung äquimolekularer Mengen Aceton erzeugte Kondensationsprodukt; als kondensierendes Agens war ein wenig, zufällig anhaftendes Hydroxylaminchlorhydrat wirksam gewesen, denn der Erfolg war der nämliche, als wir reines Hydroxylaminochinoloxim mit Aceton bei Gegenwart geringer Mengen des Hydroxylaminsalzes erwärmten. Das Wesentliche in letzterem ist natürlich die Salzsäure, welche denn auch allein als Kondensationsmittel verwendet wurde.

Die heiße Lösung von 1 g Hydroxylaminochinoloxim in 70 ccm heißem Aceton wurde mit einer Spur doppelnormaler Salzsäure — soviel, als nach dem Abtropfen an einem Glasstab hängen blieb — versetzt und nach Hinzufügung von 10 ccm Petroläther langsam auf dem Wasserbad bis zum achten Teil des ursprünglichen Gesamtvolumens eingedampft. Beim Erkalten krystallisierten große, farblose, fast analysenreine Tafeln (1 g) aus; die Mutterlauge lieferte weitere 0.2 g von gleichem Reinheitsgrade.

Das langsam aus alkoholischer Lösung herauskommende Kondensationsprodukt bildet wasserhelle, glasglänzende, stark lichtbrechende Krystalle, über deren Messung uns Hr. Dr. Henz folgende Mitteilung macht:



System: triklin.

Pseudohexagonale Tafeln.

Winkel:  $bc = 120^\circ$

$cd = 120^\circ$

$ad = 91^\circ 58'$

$ac = 93^\circ 33'$

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 31 [1901].



Es schmilzt, in einem auf 180° vorgeheiztem Bad ziemlich rasch weiter erhitzt, bei 195.5° zu einer farblosen, sich oberhalb des Schmelzpunkts unter starker Gasentwicklung zersetzenden und bräunenden Flüssigkeit. Im Gegensatz zum Hydroxylaminochinoloxim löst es sich auch in heißem Wasser ziemlich schwer auf. Äther löst es auch siedend schwierig, Alkohol kochend leicht, kalt ziemlich schwer, Benzol kalt schwer, heiß ziemlich leicht, Chloroform schon kalt leicht und Aceton kochend leicht, kalt erheblich schwerer. Sowohl verdünnte Ätzlaugen wie Mineralsäuren<sup>1)</sup> nehmen es schon in der Kälte un schwer auf; die alkalische Lösung wird beim Stehen allmählich, beim Erwärmen sofort citronengelb. Gegen heiße verdünnte Schwefelsäure, welche zunächst offenbar hydrolysierend wirkt, verhält es sich wie Hydroxylaminochinoloxim. Da die Hydroxylaminogruppe NH(OH) des letzteren nicht mehr vorhanden ist, scheidet sich aus der wäßrigen Lösung auf Zusatz von Diazoniumsalzen kein Arylazohydroxyamid ab; äthert man aber aus, so findet man solches im Extraktückstand, denn derselbe färbt sich in alkoholischer Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid (grünlich) blau; vermutlich beruht die Erscheinung auf vorangegangener Hydrolyse.

Die alkoholische Lösung des Kondensationsprodukts wird auf Zusatz von ganz wenig Eisenchlorid zunächst gelb, entfärbt sich aber im Verlauf weniger Augenblicke fast vollständig.

Fehlings Reagens wird durch die wäßrige Lösung in der Kälte erst nach längerem Stehen (Hydrolyse?) reduziert.

0.1436 g Sbst.: 0.3074 g CO<sub>2</sub>, 0.1059 g H<sub>2</sub>O. — 0.1253 g Sbst.: 0.2673 g CO<sub>2</sub>, 0.092 g H<sub>2</sub>O. — 0.0964 g Sbst.: 10.9 ccm N (17°, 721 mm). — 0.1126 g Sbst.: 13 ccm N (17°, 723 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 58.40, H 7.96, N 12.39.  
Gef. » 58.38, 58.18, » 8.19, 8.16, » 12.41, 12.73.

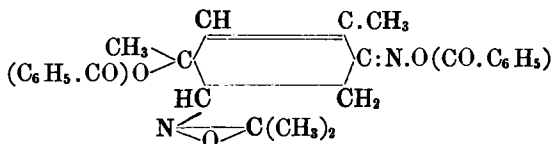
Verdünnte Mineralsäuren zerlegen die Substanz momentan in Aceton und Hydroxylaminochinoloxim: löst man sie in verdünnter Salzsäure und neutralisiert unmittelbar darauf, so läßt sich mittels Methylamin und Nitroprussidsalz Aceton<sup>2)</sup> scharf nachweisen; ebenso ist Hydroxylaminochinoloxim leicht erkennbar, denn die frisch bereitete, salzsaure Lösung fällt — im Gegensatz zum Acetonkondensationsprodukt — aus alkalisierter Fehlingscher Lösung momentan Kupferoxydul aus. Auch mit einer Mischung von Alkohol und dem

<sup>1)</sup> Diese aber nur, insofern sie sofortige Hydrolyse bewirken.

<sup>2)</sup> s. Rimini, Chem. Zentralbl. 1898, II 183.

etwa doppelten Volumen angesäuerten Wassers läßt sich sofortige Hydrolyse konstatieren<sup>1)</sup>.

*Dibenzoylderivat des »Kondensationsprodukts«.*



Die Lösung von 0.4 g des Produkts in 100 g Wasser und 50 ccm doppeltnormaler Soda wurde unter Schütteln und Wasserkühlung so lange tropfenweis mit Benzoylchlorid versetzt, bis der Geruch des letzteren nicht mehr rasch verschwand. Dann wurde der inzwischen ausgeschiedene, fast weiße Harzklumpen aus der Lösung entfernt, nacheinander mit Soda und mit Wasser ausgewaschen und zum Schluß mit Alkohol verrieben. Er verwandelte sich bei dieser Behandlungsweise in feine Krystallkörnchen, die nur einmaliger Krystallsation aus heißem Alkohol bedurften, um analysenrein zu sein. Gesamtausbeute an reinem Benzoylprodukt 0.8 g.

Weißer Krystallkörnchen, bei 145—146° (Bad 130°) schmelzend und einige Grade vorher erweichend. Alkohol löst heiß sehr leicht, kalt ziemlich schwer, Benzol und Aceton schon kalt sehr leicht, Ligroin heiß leicht, kalt ziemlich schwer. Unlöslich in Ätzlauge.

0.1552 g Sbst.: 0.3930 g CO<sub>2</sub>, 0.0842 g H<sub>2</sub>O. — 0.1064 g Sbst.: 6.3 ccm N (16°, 723 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 69.12, H 5.99, N 6.45.  
Gef. » 69.06, » 6.03, » 6.55.

*»Kondensationsprodukt aus Aceton und Hydroxylaminochinoloxim«  
und p-Nitrobenzoldiazoniumnitrat.*

Während die schwach mit Salzsäure angesäuerte Lösung des Hydroxylaminochinoloxims auf Zusatz von p-Nitrobenzoldiazoniumnitrat sofort das betreffende Arylazoamid R.N(OH).N<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>) aus-

<sup>1)</sup> Einmal (aber trotz zahlreicher Wiederholungen nicht wieder) erhielten wir aus dem Hydroxylaminochinoloxim und Aceton neben dem im Text beschriebenen Kondensationsprodukt vom Schmp. 195.5° feine, weiße, in Ligroin, Chloroform und Benzol selbst in der Hitze sehr schwer, und auch in kochendem Alkohol schwer lösliche Nadeln, welche bei 228° plötzlich aufschäumten (Bad 215°), einige Grade früher aber bereits sinterten und sich bräunten.

0.1074 g Sbst.: 0.1992 g CO<sub>2</sub>, 0.0760 g H<sub>2</sub>O.

C 50.58, H 7.86.

Die wäßrige Lösung reduzierte Fehlings Reagens schon in der Kälte.

scheidet, reagiert das der Atomgruppe  $\text{NH.OH}$  entbehrende »Kondensationsprodukt« unter denselben Umständen nicht merkbar. Eine Fällung erfolgt aber bei Abwesenheit von Wasserstoffionen, indem das »Kondensationsprodukt« vermutlich in seiner Eigenschaft als Oxim<sup>1)</sup> auf das Diazoniumsalz einwirkt.

Als die Lösung von 1.2 g des letzteren in die eisgekühlte Lösung von 0.6 g des »Kondensationsproduktes« in etwa 50 g Wasser hineingefiltriert wurde, fielen bald citronengelbe Flocken aus, die, nach halbstündigem Stehen bei 0° abgesaugt, 1 g wogen. Sie widerstanden allen Krystallisationsversuchen und wurden daher nur in der Weise »gereinigt«, daß sie in Eisessig aufgenommen und durch vorsichtigen Zusatz von Lauge zu der vorher mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzten Lösung wieder ausgefällt wurden. Ob das so dargestellte, sich bei 150° unter Aufschäumen zersetzende, amorphe Präparat rein war, ist fraglich.

0.1635 g Sbst.: 0.3344 g  $\text{CO}_2$ , 0.0858 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{N}_7\text{O}_8$ . Ber. C 55.91, H 6.48, N 16.30.

Gef. » 55.78, » 5.83, » 15.56.

Es scheint also, daß ein Molekül Diazoniumsalz mit zwei Molekülen des Kondensationsproduktes reagiert<sup>1)</sup>.

Natronlauge löst mit himbeerroter Farbe; die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tief grün gefärbt und scheidet auf Zusatz von Kupferacetat nach einiger Zeit braune Flocken ab.

*»Kondensationsprodukt aus Aceton und Hydroxylaminochinoloxim«  
und o-Nitrobenzoldiazoniumnitrat.*

Die Erscheinungen sind die gleichen wie in dem eben behandelten Fall; auch hier gelang es nicht, das Einwirkungsprodukt in krystallisierte Form zu bringen. Es wurde gründlich ausgewaschen, bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum getrocknet und dann analysiert:

0.1349 g Sbst.: 0.2782 g  $\text{CO}_2$ , 0.0672 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0903 g Sbst.: 13.6 cem N (17.5°, 715 mm).

$\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{N}_7\text{O}_8$ . Ber. C 55.91, H 6.48, N 16.03.

Gef. » 56.24, » 5.53, » 16.37.

Ätzlauge löst die Substanz mit tief carmoisinroter Farbe auf; Eisenchlorid und Kupferacetat färben die alkoholische Lösung dunkelgrün bzw. braun.

<sup>1)</sup> Über die Struktur der aus Diazoniumsalzen und Oximen entstehenden Kondensationsprodukte vergl. Bamberger, diese Berichte **32**, 1546 [1899].

## »Kondensationsprodukt« und Benzaldehyd.

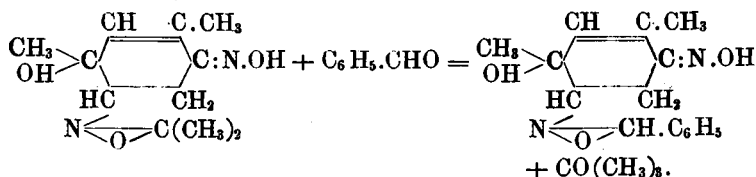
Die Lösung von 0.8 g des ersteren in 20 ccm Alkohol wurde mit 0.7 g Benzaldehyd eine Stunde auf kochendem Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten schieden sich 0.65 g weiße, glänzende Blättchen aus (das Filtrat ergab weitere 0.25 g), welche sich durch ihren bei 218° (Bad 205°) liegenden Schmelzpunkt und durch ihre Zusammensetzung als das bereits auf S. 2241 beschriebene Benzylidenderivat des Hydroxylaminochinoloxims kennzeichneten.

0.1545 g Sbst.: 0.3716 g CO<sub>2</sub>, 0.0939 g H<sub>2</sub>O. — 0.1221 g Sbst.: 11.4 ccm N (16°, 729 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 65.69, H 6.57, N 10.22.

Gef. » 65.59, » 6.75, » 10.41.

Der Benzaldehyd hat also das Aceton aus dem Kondensationsprodukt verdrängt:



Diese in alkoholischer Lösung (bei mehrtägigem Stehen) auch in der Kälte eintretende Reaktion findet in Acetonlösung weder bei gewöhnlicher Temperatur noch auf kochendem Wasserbad statt — vermutlich, weil sie umkehrbar ist.

»Kondensationsprodukt« und *p*-Nitrophenylhydrazin.

Die Lösung von 0.5 g des ersteren in 14 ccm Alkohol schied, mit 0.35 g *p*-Nitrophenylhydrazin und 5 ccm 30-prozentiger Essigsäure versetzt und nach Verlauf mehrerer Stunden mit Wasser verdünnt, 0.45 g feiner, gelber, in Natronlauge mit roter Farbe löslicher Nadeln ab, welche sich — auch bei unmittelbarem Vergleich — als das von Bamberger und Sternicki<sup>1)</sup> beschriebene *p*-Nitrophenylhydrazon des Acetons vom Schmp. 150.5—151° (Bad 133°) erwiesen.

0.1311 g Sbst.: 0.2705 g CO<sub>2</sub>, 0.0659 g H<sub>2</sub>O. — 0.076 g Sbst.: 14.7 ccm N (13.5°, 723 mm).

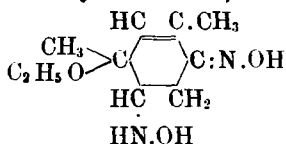
C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 55.96, H 5.69, N 21.76.

Gef. » 56.27, » 5.58, » 21.64.

Das Nitrophenylhydrazin hat also das »Kondensationsprodukt« in seine Komponenten gespalten und sich mit dem Aceton kondensiert; bei Abwesenheit von Essigsäure trat die Reaktion nicht ein.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **26**, 1306 [1893]. Der dort gegebene Schmelzpunkt ist unkorrigiert, der im Text angegebene dagegen mit Zinckeschem Thermometer bestimmt, also nicht korrekturbedürftig.

**Oxim des Keto-dimethyl-äthoxy-hydroxylamino-tetra-  
hydrobenzols,**



Die Lösungen von 7 g Hydroxylaminchlorhydrat in 50 ccm absolutem Methylalkohol und von 2.3 g Natrium in 20 ccm desselben Mittels wurden unter Eiskühlung vereinigt, vom abgeschiedenen Kochsalz abgesaugt, im Vakuum von 15 mm bei 20—25° bis auf etwa 25 ccm eingeeengt, von abermals ausgeschiedenem Chlornatrium befreit und mit 4 g 2.4-Dimethylchinoläthyläther versetzt, worauf fast augenblicklich farblose Krystalle zu erscheinen begannen. Nach 48-stündigem Stehen im Eisschrank konnten 2.5 g<sup>1)</sup> vom Schmp. 160° abgesaugt werden. Das im Vakuum auf etwa 7 ccm eingeeengte Filtrat schied über Schwefelsäure weitere 0.3 g derselben Substanz in unreinerem Zustand ab; die letzte Mutterlauge enthielt unveränderten, mit Dampf abtreibbaren Xylochinoläther und ein rotbraunes Harz. Ausbeute an Analysenmaterial 2.7 g.

Das in der Überschrift bezeichnete Hydroxylaminderivat bildet farblose, perlmutterglänzende Blättchen von naphthalinartigem Habitus; es schmilzt bei 161° (Bad 152°) und wird sowohl von verdünnten Ätzlaugen wie Mineralsäuren leicht aufgenommen. Seine Lösung in wäßrigem Aceton reduziert Fehlings Reagens schon in der Kälte sehr rasch, in der Wärme sofort zu Kupferoxydul.

Löslichkeit: Wasser: kochend schwer, kalt äußerst schwer. — Alkohol: kochend ziemlich leicht, kalt schwer. — Benzol: kalt sehr wenig, heiß schwer. — Aceton: kochend leicht, kalt ziemlich schwer.

0.1371 g Sbst.: 0.2813 g CO<sub>2</sub>, 0.1037 g H<sub>2</sub>O. — 0.1093 g Sbst.: 13.2 ccm N (21°, 722 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 56.07, H 8.41, N 13.08.

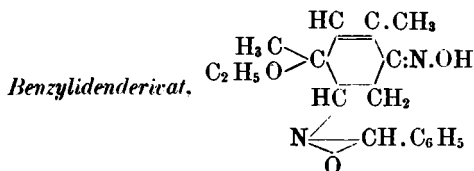
Gef. » 55.96, » 8.41, » 13.02.

Versuche, das Hydroxylaminoxim bei Gegenwart von Salzsäure oder Natronlauge mit Aceton zu kondensieren, hatten unerwarteterweise keinen Erfolg.

Versetzt man die Lösung des Oxims in wenig verdünnter Salzsäure mit einer wäßrigen Diazoniumsalzlösung, so fällt das entsprechende Azohydroxyanilid<sup>2)</sup> — an der blauen Eisenreaktion erkennbar — in gelblichen, krystallinischen Flocken aus.

<sup>1)</sup> Nach dem Waschen mit wenig Alkohol und dann mit Wasser.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **29**, 103 [1896]; **30**, 2283 [1897]; **32** [1899], 1677 und Ann. d. Chem. **316**, 272.



0.3 g des Oxims (1 Mol.) und 0.3 g Benzaldehyd (reichlich 2 Mol.) wurden in wenig Alkohol gelöst und eine Stunde auf kochendem Wasserbad digeriert. Beim Erkalten krystallisierte ein Teil des Kondensationsprodukts in atlasglänzenden, flachen, benzoessäureähnlichen Nadeln aus; weitere Mengen wurden durch Abdestillieren der Hälfte des Alkohols und der Rest durch vorsichtigen Zusatz von Wasser erhalten.

Schmilzt bei 192—192.5° unter Aufschäumen (Bad 175°); der Schmelzpunkt ist sehr von der Art des Erhitzens abhängig. Alkohol und besonders Aceton lösen schon in der Kälte sehr leicht, Wasser fast gar nicht, Äther ziemlich leicht und Petroläther äußerst wenig.

0.0777 g Sbst.: 0.1920 g CO<sub>2</sub>, 0.0511 g H<sub>2</sub>O.

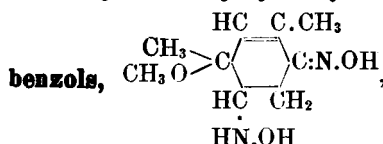
C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 67.40, H 7.37.

Gef. » 67.53, » 7.28.

Das Benzaldehyd-Kondensationsprodukt löst sich in Alkalien, nicht in Säuren auf. Von letzterer Tatsache überzeugt man sich z. B., wenn man die konzentrierte Acetonlösung mit verdünnter Salzsäure versetzt; der Körper fällt dann in unverändertem Zustand aus. Die Hydrolyse durch Mineralsäuren beginnt aber schon in der Kälte fast momentan (Benzaldehydgeruch). Ätzlaugen wirken zwar gleichartig, aber erheblich langsamer, so daß Fehlings Reagens in wäßrig-acetonischer Lösung erst nach längerem Stehen reduziert wird; daß diese Erscheinung unter gleichzeitiger Hydrolyse auftritt, ist am Geruch leicht zu erkennen.

Das Kondensationsprodukt hat also — zum Unterschied von seiner Muttersubstanz — nicht mehr den Charakter einer Hydroxylaminverbindung R.NH.OH.

### Oxim des Keto-dimethyl-methoxy-hydroxylamino-tetrahydro-



wurde wie die analoge Äthylverbindung aus 2.4-Dimethylchinolmethyläther und Hydroxylamin in absolutem Methylalkohol dargestellt; auch hier erwies es sich vorteilhaft, das Kochsalzfiltrat durch Destillation im Vakuum zunächst stark einzuengen.

Das in der Überschrift bezeichnete Hydroxylaminderivat bildet farblose, glasglänzende, büschelförmig angeordnete, flache Nadeln vom Schmp. 156.5—157° (Bad 150°), welche sich in Alkohol oder Aceton beim Kochen leicht, in der Kälte schwer, in siedendem Wasser ziemlich leicht, in kaltem sehr schwer lösen. Gegen Mineralsäuren, Ätzlaugen und Fehlings Reagens verhalten sie sich wie die voranstehende Verbindung.

0.1352 g Sbst.: 0.2660 g CO<sub>2</sub>, 0.099 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 54.00, H 8.00.

Gef. » 53.66, » 8.13.

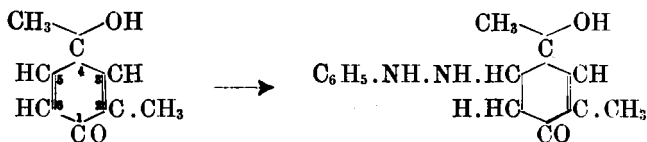
Zürich. Analyt.-chem. Laboratorium des Eidgenöss. Polytechnikums. 1902—1903.

### 307. Eug. Bamberger und Emil Reber: Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf 2,4-Dimethyl-chinol.

(Eingegangen am 18. April 1907.)

Die nachfolgenden Versuche sind ebenso wie die in der voranstehenden Abhandlung mitgeteilten aus dem Wunsch hervorgegangen, der Hypothese über die »Umlagerungen« der Chinole<sup>1)</sup> eine — wenigstens indirekte — experimentelle Grundlage zu geben.

Die Wirkung des Phenylhydrazins auf Xylochinol ist je nach der An- oder Abwesenheit von Hydroxylionen verschieden. In ersterem Fall findet fast ausschließlich Anlagerung von (NH.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) und (H) an das Kohlenstoffatompaar 5.6 statt; als nahezu einziges Reaktionsprodukt entsteht Keto-dimethyl-oxy-phenylhydrazino-tetrahydrobenzol:



mit allen typischen Eigenschaften der Hydrazokörper; unschwer in Mineralsäuren löslich, durch Luftsauerstoff bei Gegenwart von Alkalien oxydierbar und Silbernitrat, Quecksilberoxyd und Fehlingsche Lösung leicht reduzierend; unlöslich in Alkalien — ein Zeichen, daß

<sup>1)</sup> Vergl. Bamberger, diese Berichte 40, 1893 ff. [1907] und die vorangehende Mitteilung.