

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 CO₂, 0.099 g H₂O.

C₉H₁₆N₂O₃. Ber. C 54.00, H 8.00.

Gef. » 53.66, » 8.13.

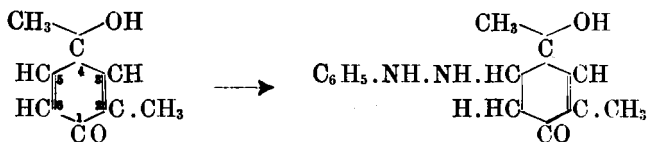
Zürich. Analyt.-chem. Laboratorium des Eidgenöss. Polytechnikums. 1902—1903.

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 Chinole¹⁾ eine — wenigstens indirekte — experimentelle Grundlage zu geben.

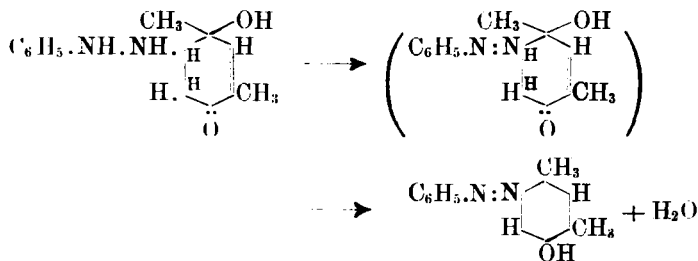
Die Wirkung des Phenylhydrazins auf Xylochinol ist je nach der An- oder Abwesenheit von Hydroxylionen verschieden. In ersterem Fall findet fast ausschließlich Anlagerung von (NH.NH.C₆H₅) und (H) an das Kohlenstoffatompaar 5.6 statt; als nahezu einziges Reaktionsprodukt entsteht Keto-dimethyl-oxy-phenylhydrazino-tetrahydrobenzol:



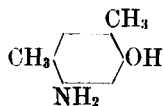
mit allen typischen Eigenschaften der Hydrazokörper; unschwer in Mineralsäuren löslich, durch Luftsauerstoff bei Gegenwart von Alkalien oxydierbar und Silbernitrat, Quecksilberoxyd und Fehlingsche Lösung leicht reduzierend; unlöslich in Alkalien — ein Zeichen, daß

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

die Addition nicht an der »1.4-Stelle« erfolgt ist¹⁾ — An sich farblos, wird es bereits von schwachen Oxydationsmitteln zu einem intensiv gefärbten Azokörper dehydriert, indem offenbar zunächst ein sich spontan anhydrierendes alicyclisches Zwischenprodukt entsteht:

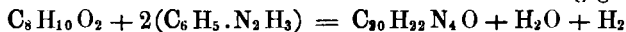


Das Oxydationsprodukt geht unter der Einwirkung von Benzoylchlorid in ein Monobenzoylderivat über. Die Konstitution des Azokörpers ergibt sich aus dem Verhalten gegen Reduktionsmittel: dieselben zerlegen ihn in Anilin und ein dimethyliertes *m*-Aminophenol von der im experimentellen Teil einwandfrei begründeten Formel:



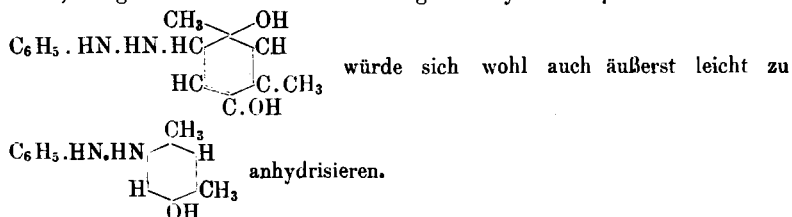
Das Phenylazoxylenol ist einer der wenigen Vertreter der Meta-oxiazofarbstoffe²⁾.

Wirken Xylochinol und Phenylhydrazin in neutraler (ätherischer) Lösung auf einander ein, so ist das Hauptprodukt der Reaktion ein prächtig krystallisierter Stoff von der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}$ — von dem eben besprochenen Hydrazokörper durch seine gelbe Farbe, durch die Unlöslichkeit in Mineralsäuren und durch den Mangel an stark ausgeprägtem Reduktionscharakter unterschieden. Die Bildungsgleichung:



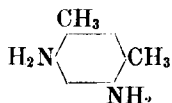
läßt vermuten, daß das erste Produkt der Einwirkung von Phenylhydrazin auf ätherisches Xylochinol ein Phenylhydrazinderivat vom

1) Vergl. die voranstehende Mitteilung. Ein Hydrazokörper von der Formel



2) s. Jacobson und Hönigsberger, diese Berichte **36**, 4093 [1903].

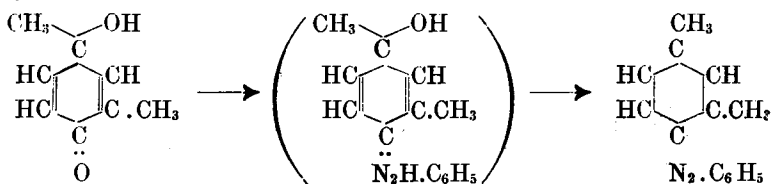
Reduktionsmittel in Anilin einerseits und das durch die Synthese strukturell sicher als solches erkannte 1.3-Dimethyl-4.6-diaminobenzol



andererseits zerlegt werden kann.

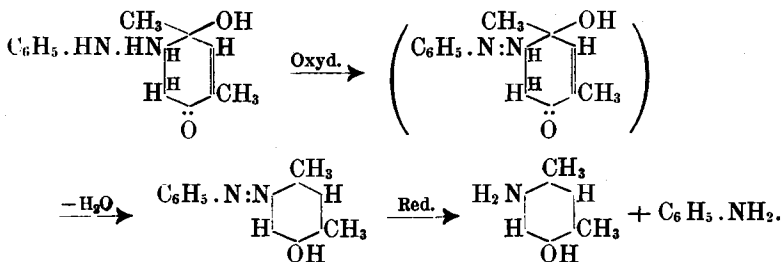
Der Übergang des Diketo-dimethyl-oxy-tetrahydrobenzol-Bisphenylhydrazons in Bisphenylazoxytol läßt sich auch direkt — ohne Isolierung des intermediär entstehenden Azohydrazons — bewerkstelligen, und zwar dadurch, daß das Bishydrazon mit Eisenchlorid (also gleichzeitig mit einem Oxydationsmittel und mit Wasserstoffionen) behandelt wird.

Das aus der Einwirkung von Phenylhydrazin auf neutrale Xylochinollösung hervorgehende Bisphenylhydrazon wird bisweilen¹⁾ von geringen Mengen des Bisphenylazo-*m*-xylols, stets aber von einem roten, dampfflüchtigen Öl begleitet, welches sich als das von Michaelis und Pätow²⁾ zuerst dargestellte 1-Phenylazo-2.4-xylole erwiesen hat. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß es als Produkt spontaner Anhydrierung des anscheinend nicht existenzfähigen Xylochinolphenylhydrazons entsteht³⁾:



Zur Orientierung über den Verlauf der Reaktion zwischen Xylochinol und Phenylhydrazin⁴⁾ diene folgende tabellarische Übersicht:

I. In alkalischer Lösung.

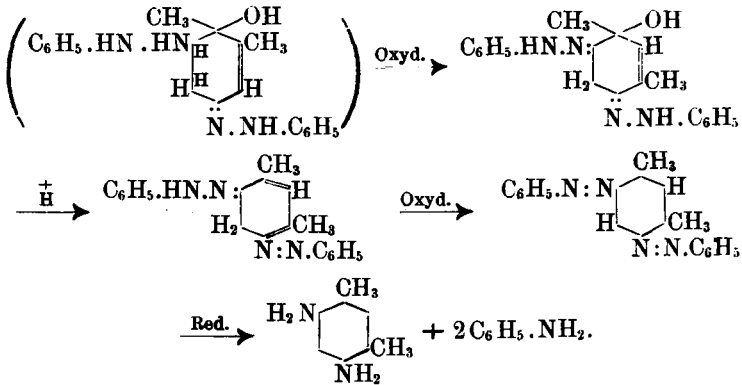
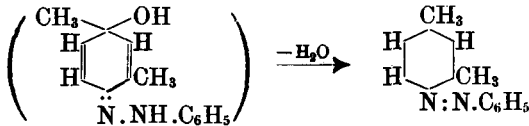


¹⁾ Wenn die Reaktion in wäßriger Lösung ausgeführt wird.

²⁾ Diese Berichte **31**, 993 [1898]. ³⁾ *ibid.* **35**, 1424 [1902].

⁴⁾ Unter I, II, III sind nur die hauptsächlichsten Reaktionsprodukte angeführt.

II. In neutraler Lösung.

III. Unter allen Umständen¹⁾.

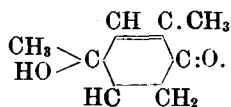
Experimenteller Teil.

I. Phenylhydrazin und 2,4-Dimethyl-chinol in wässrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natronlauge.

Die Lösung von 5 g Dimethylchinolhydrat in 35 ccm Wasser wurde mit 3.5 g Phenylhydrazin (1 Mol.) und soviel Alkohol (7 ccm) versetzt, daß eben eine klare Flüssigkeit entstand, mittels Leuchtgas entlüftet und nach Zugabe von drei Tropfen doppeltnormaler Natronlauge in einem dicht verschlossenen Glas sich selbst überlassen. Nach einigen Minuten trübte sich der Gefäßinhalt, und nach Verlauf einer Viertelstunde war er in einen dicken Brei feiner, fast weißer Nadelchen verwandelt. Nach fünfstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurden die Krystalle abgesaugt, erst mit Wasser, dann mit wenig Alkohol und zum Schluß so lange mit Petroläther gewaschen, bis das Filtrat farblos abließ; das wässrig-alkoholische Extrakt kam zum Hauptfiltrat, das petrolätherische wurde für sich verarbeitet, lieferte aber nur 0.2 g braunrotes Harz.

¹⁾ Nur bei Gegenwart von Alkalien entstand das Phenylazoxyloil nicht oder konnte wenigstens nicht aufgefunden werden.

*Keto-dimethyl-ory-phenylhydrazino-
tetrahydrobenzol.*



$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH$

Die Krystalle — im Gewicht von 6.9 g und vom Schmp. ¹⁾ 204 — 205° — stellen die in der Überschrift bezeichnete, im folgenden kurzweg »Phenylhydrazinochinol« genannte Base in nahezu reinem Zustand dar; weitere 0.4 g derselben (Schmp. etwa 180°) können aus dem Filtrat erhalten werden. Nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Alkohol ist sie analysenrein.

Sehr feine, weiße, seideglänzende Nadeln, welche — in einem auf 200° vorgeheizten Bad weiter erwärmt — unter Bräunung und Gasentwicklung bei 213—213.5°, einige Grade vorher sinternd, schmelzen. Löslichkeit:

Alkohol heiß ziemlich schwer, kalt sehr schwer — Äther ziemlich schwer — Petroläther sehr schwer — Ligroin auch kochend schwer — Chloroform oder Benzol heiß ziemlich schwer, kalt sehr schwer — Pyridin heiß sehr leicht, kalt ziemlich leicht — Wasser kaum.

0.1501 g Sbst.: 0.3757 g CO₂, 0.1047 g H₂O. — 0.1525 g Sbst.: 0.3814 g CO₂, 0.1022 g H₂O. — 0.1101 g Sbst.: 11.8 ccm N (23° 722 mm). — 0.1022 g Sbst.: 10.8 ccm N (21°, 723 mm).

$C_{14}H_{18}N_2O_2$. Ber. C 68.29, H 7.32, N 11.39.
Gef. » 68.26, 68.18, » 7.75, 7.45, » 11.43, 11.40.

Phenylhydrazinochinol löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren auf und fällt beim Alkalisieren unverändert wieder aus. Ätzlaugen wirken (bei Luftzutritt) in der Kälte langsam, beim Erwärmen rascher unter Gelb-, dann Braunfärbung ein; kochende Natronlauge löst die Base allmählich mit rötlichbrauner Farbe auf, beim Ansäuern fallen harzige Zersetzungsprodukte aus.

Trägt man die salzsaure Lösung des Phenylhydrazinochinols in hinreichend alkalisierte Fehlingsche Lösung ein, so fällt sehr bald Kupferoxydul nieder; die alkoholische Lösung reduziert Quecksilberoxyd beim Erwärmen und Silbernitrat augenblicklich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure wird auf Zusatz von Nitrit citronengelb und schäumt auf; bei nachfolgendem Alkalisieren wird sie trüb und orangerot.

Salze: Das Chlorhydrat ist leicht löslich und bildet derbe, glänzende, farblose Prismen.

¹⁾ Sämtliche Schmelzpunktangaben beziehen sich auf abgekürzte Thermometer.

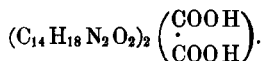
Das citronengelbe Pikrat fällt in einer Menge von 0.7 g feinkristallinisch aus, wenn konzentrierte alkoholische bzw. wäßrige Lösungen von Base (0.4 g) und Pikrinsäure (0.38 g) in der Hitze vermischt und dann abgekühlt werden. Es läßt sich leicht aus kochendem Alkohol umkrystallisieren und wird, im Bad von 172° weiter erhitzt, allmählich schwarz, um bei 177° heftig aufzuschäumen.

0.1052 g Subst.: 14.0 ccm N (17°, 729 mm).

$C_{20}H_{21}N_5O_9$. Ber. N 14.73. Gef. N 14.77.

Das Oxalat krystallisiert in weißen Nadelchen (0.4 g), wenn man die Base (0.6 g) in eine heiße Lösung von Oxalsäure (0.32 g) in 6—8 ccm Wasser einträgt und abkühlt. Es ist leicht aus kochendem Alkohol umkrystallisierbar und schmilzt bei 180° (Bad 166°) unter Aufschäumen, schon vorher allmählich dunkler werdend. Die Analysen stimmen annähernd (durchaus nicht scharf!) zur Formel des normalen Oxalats:

0.1216 g Subst.: 0.2748 g CO_2 , 0.0778 g H_2O . — 0.1330 g Subst.: 0.2986 g CO_2 , 0.0861 g H_2O . — 0.1316 g Subst.: 0.2965 g CO_2 , 0.0849 g H_2O . — 0.0964 g Subst.: 8.2 ccm N (18.5°, 726 mm). — 0.1001 g Subst.: 8.3 ccm N (16°, 728 mm). — 0.0998 g Subst.: 8.5 ccm N (17°, 711 mm).



Ber. C 61.85,

H 6.53,

N 9.62.

Gef. » 61.63, 61.23, 61.44, » 7.19, 7.19, 7.17, » 9.34, 9.23, 9.22.

Oxydation des Phenylhydrazinochinols zu 1.3-Dimethyl-4-phenylazo-6-oxylbenzol,



Die Lösung von 4.5 g Phenylhydrazinochinol in 30 ccm verdünnter Salzsäure und 40 ccm Wasser wird mit 15 ccm Eisenchloridlösung (3.16 g $FeCl_3$) versetzt und im bedeckten Becherglas stehen gelassen. Die mit sofortiger Trübung einsetzende Oxydation verläuft ziemlich rasch; nach wenigen Stunden hat sich bereits ein Teil des Azokörpers als hellbraunes, zäh am Boden haftendes, in 1—2 Tagen krystallinisch erstarrendes Öl abgeschieden, während über demselben allmählich hellgelbe Flocken auskrystallisieren (zusammen 2.3 g; Schmp. etwa 110°); das mit nochmals 5 ccm Eisenchlorid versetzte Filtrat sondert im Verlauf 36-stündigen Stehens weitere 0.8 g und die schließliche Mutterlauge auf Zusatz von 10 ccm Eisensalz wiederum die gleiche Menge aus. Alle drei (übereinstimmend schmelzenden) Fraktionen sind nach einmaliger Krystallisation aus einer Mischung gleicher Raunteile Ligroin und Petroläther oder Eisessig und Wasser analysenrein.

Orange gelbe, etwas verfilzte, glänzende Nadeln vom Schmp. 113.5—114° (Bad 100°), in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Eisessig,

Benzol schon in der Kälte leicht, in Petroläther und Ligroin in der Hitze leicht, in der Kälte schwer und in kochendem Wasser etwas löslich.

Stark verdünnte Natronlauge nimmt den Azofarbstoff leicht auf; auf Zusatz von stärkerer Lauge krystallisiert das in Wasser leicht lösliche Natriumsalz sehr reichlich in orangegelben, bronzeglänzenden Blättchen aus. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit roter Farbe.

0.1617 g Sbst.: 0.4418 g CO₂, 0.0953 g H₂O. — 0.1188 g Sbst.: 0.3240 g CO₂, 0.0705 g H₂O. — 0.0729 g Sbst.: 8.4 ccm N (21.5°, 726 mm). — 0.0949 g Sbst.: 11 ccm N (23°, 724 mm).

C₁₄H₁₄N₂O. Ber. C 74.34, H 6.20, N 12.39.

Gef. » 74.51, 74.39, » 6.54, 6.59, » 12.53, 12.40.

Kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmung.

Benzol = 17.23 g, K = 50.

0.0728 g, 0.101° Depress., M = 209. — 0.1346 g, 0.185° Depress., M = 211. — 0.3219 g, 0.417° Depress., M = 224.

C₁₄H₁₄N₂O. Mol.-Gew. Ber. 226. Gef. 215.

Das Phenylazoxylenol ist ein Homologes des unlängst von Jacobson und Höhnigsberger¹⁾ beschriebenen *m*-Oxyazobenzols.

Benzoylderivat. 1 g des Azofarbstoffs wird in 40 ccm Wasser und 10 ccm konzentrierter Natronlauge in der Hitze gelöst und nach dem Abkühlen, ungeachtet des auskrystallisierten Natriumsalzes, portionenweis unter kräftigem Schütteln mit Benzoylchlorid versetzt. Das Benzoat erscheint als körniger, orangegefärbter, nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Alkohol reiner Niederschlag (1.5 g vom Schmp. 113.5—114.5°). Ausbeute an Analysenmaterial 1.2 g.

Orangegefärbte, glänzende, flache Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 115—116° (Bad 106°). Alkohol löst kochend ziemlich leicht, kalt schwer, Ligroin heiß leicht, kalt schwer, Eisessig heiß sehr leicht, kalt mäßig.

0.1553 g Sbst.: 0.4353 g CO₂, 0.0754 g H₂O. — 0.1471 g Sbst.: 11.5 ccm N (17.5°, 729 mm).

C₂₁H₁₈N₂O₂. Ber. C 76.36, H 5.45, N 8.48.

Gef. » 76.44, » 5.40, » 8.64.

Reduktion des Phenylazoxylenols zu 1.3-Dimethyl-4-ory-6-aminobenzol.

Nachdem verschiedene Reduktionsversuche in saurer Lösung erfolglos verlaufen waren, führte folgendes Verfahren zum Ziel:

30 ccm Ligroin und 4 ccm Wasser wurden mit 1 g des Azofarbstoffs und (aus 5 g Aluminium nach H: Wislicenus²⁾ bereitetem) noch alkoholfuchtem Amalgam 30 Minuten am Rückflußkühler ge-

¹⁾ Diese Berichte **36**, 4102 [1903].

²⁾ Vergl. Journ. für prakt. Chem. [2] **54**, 18 [1896].

kocht, wobei sich die Flüssigkeit entfärbte; dann wurde der Kühler entfernt und das Ligroin in dem Maße, als es wegdestillierte, durch Wasser ersetzt. Nach Verlauf von insgesamt anderthalb Stunden wurde der Tonerdeschlamm abgesaugt und gründlich mit heißem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat schied beim Erkalten 0.15 g direkt bei 159° schmelzendes Aminoxylenol ab, während die Mutterlauge, nachdem sie zunächst in ätzalkalischem, dann in mineralsaurem Zustand oftmals ausgeäthert war, mit Soda alkalisiert und erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt wurde und auf diese Weise weitere 0.3 g etwas verharztes und unscharf gegen 155° schmelzendes Aminoxylenol lieferte; durch Krystallisation aus kochendem Wasser unter Tierkohlezusatz war diese Partie unschwer zu reinigen. Das Analysenmaterial (insgesamt 0.25 g) wurde durch Umlösen aus siedendem Alkohol erhalten.

Glänzend weiße, bei 166.5—167° schmelzende Nadeln oder perlmutterglänzende Schüppchen, sowohl in Mineralsäure wie in Ätzlauge leicht löslich. Alkohol löst kalt ziemlich leicht, heiß sehr leicht, Wasser kalt ziemlich schwer, heiß mäßig leicht, Ligroin oder Benzol selbst kochend schwer.

Die salzsaure Lösung färbt sich auf Zusatz von Nitrit je nach der Konzentration mehr oder minder stark gelb; die Farbe verblaßt nach einigen Minuten, und allmählich tritt Schaumbildung und Trübung ein.

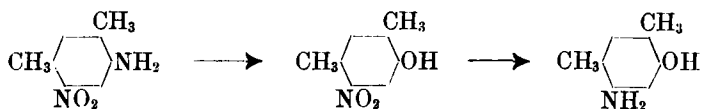
0.0635 g Sbst.: 6 ccm N (16°, 721 mm).

C_8H_9NO . Ber. 10.22. Gef. 10.42.

Die

Synthese des 1.3-Dimethyl-4-oxy-6-amino-benzols

haben wir ausgeführt, um die Konstitution des im vorigen Abschnitt beschriebenen Reduktionsprodukts (auf welcher die Formel des »Phenylhydrazinchinols« in erster Linie basiert ist) mit voller Sicherheit festzustellen. Sie geschah auf folgendem Wege:



37 g Nitro-*as-m*-xylylidin¹⁾ wurden in 150 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 150 ccm Wasser in der Hitze gelöst und nach dem Abkühlen, wobei reichliche Mengen des Sulfats auskrystallisierten, innerhalb $\frac{3}{4}$ Stunden mit einer Lösung von 15.8 g Natriumnitrit in

¹⁾ Diese Berichte 17, 265 [1884]; Ann. Chem. Phys. 217, 18 [1883]; s. a. die Dissertation von E. Cadgène, Zürich 1903.

50 g Wasser bei 15—20° unter fortwährenden Rühren diazotiert¹⁾. Die hellgelbe Diazoniumlösung wurde darauf in eine dauernd im Kochen erhaltene Mischung von 50 g englischer Schwefelsäure und 2 l Wasser eingetroppt, zersetzte sich aber erst im Verlauf etwa einstündigen Erhitzens vollständig. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung siedend vom Harz abfiltriert, schied die Flüssigkeit im Verlauf 12-stündigen Stehens 21 g fast reines 1.3-Dimethyl-4-oxy-6-nitro-benzol (Schmp. 90—92°, statt 95°) in Form hellgelber Nadelchen ab, zu welchen weitere (aus der Mutterlauge durch Äther extrahierbare) 3.9 g von Schmp. 80—83° hinzukamen.

20 g dieses Nitroxylenols wurden nun innerhalb 15 Minuten in 100 ccm siedendes Wasser eingetragen, in welchem sich 10 Tropfen Eisessig und 20 g Eisenfeile befanden; nach ³/₄-stündigem Kochen unter Rückflußkühlung wurde das Eisen in der Hitze abfiltriert und mit siedendem Wasser ausgewaschen. Aus dem Filtrat krystallisierten 4.7 g bei 160—161° schmelzendes Amino-xylenol, während die mit wenig Soda versetzte Mutterlauge an Äther weitere 4.6 g vom Schmp. 159—160° abgab.

Erst aus kochendem Wasser (Tierkohle), dann aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz die Base konstant bei 166.5—167°, war aber gleichwohl nicht ganz rein, denn sie löste sich in Natronlauge nicht völlig rückstandslos auf; erst, nachdem sie aus der klaren Lösung in Ätzlauge durch Zusatz von Essigsäure in feinen, glänzenden Schüppchen ausgefällt war, erwies sie sich als rein.

Zweckmäßiger ist es, das Nitroxylenol (2 g) einige Augenblicke mit einer siedenden Lösung von Zinnzalz (3 g) in konzentrierter Salzsäure (15 ccm) zu behandeln. Die in bekannter Weise entzinnte Flüssigkeit wurde erst sauer, dann ätzalkalisch mit Äther ausgeschüttelt, darauf mit Kohlensäure gesättigt und wieder erschöpfend ausgeäthert. Der letzte Extraktückstand bestand aus bräunlichen Krystallen, welche leicht von anhaftendem Harz getrennt und durch sukzessive Krystallisation aus kochendem Wasser (Thierkohle) und aus Alkohol analysenrein gemacht werden konnten.

Das synthetische Amino-xylenol schmolz (Bad 154°) konstant bei 166.5—167° (nicht, wie in der Literatur²⁾ angegeben, bei 161°) genau wie das aus Xylochinol erhaltene Präparat und wie eine Mischung beider. Auch im Übrigen ließ sich völlige Übereinstimmung feststellen. Analyse des synthetischen Aminoxylenols:

¹⁾ Diese Berichte **16**, 1136 [1883].

²⁾ Diese Berichte **16**, 1137 [1883]; kurz vor dem Schmelzen sintert es ein wenig.

0.0775 g Subst.: 7.3 ccm N (15°, 723 mm).

C_8H_9NO . Ber. N 10.22. Gef. N 10.47.

Phenylhydrazinochinol und Salzsäure.

5 g Phenylhydrazinochinol wurden 30 Minuten mit 35 ccm konzentrierter Salzsäure unter Rückfluß auf kochendem Wasserbad erhitzt und dann der Dampfdestillation unterworfen. Das Destillat wurde in zwei Fraktionen aufgefangen; die rückständige Lösung, welche — heiß von 0.3 g schwarzem Harz abfiltriert und eingeengt — 3.4 g eines krystallisierten Chlorhydrats absetzte, ist nicht untersucht worden.

In der ersten Dampffraktion war ein leicht flüchtiges, phenolartig riechendes Öl suspendiert; es wurde mit Äther gesammelt und betrug 1.5 g. Durch Benzoylierung mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung ließ sich leicht feststellen, daß es 1.3-Dimethyl-4-oxy-5-chlor-phenol war bzw. enthielt; das Benzoat schmolz bei 94—95.5° und erwies sich identisch mit einem synthetisch dargestellten

Stoff von der Formel $CH_3 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \end{array} O(CO.C_6H_5)^1$.

In der zweiten Fraktion befand sich ein bald zu weißen Nadelchen erstarrendes Öl im Gewicht von 0.3 g (einschließlich des durch Ausäthern aus dem Filtrat gewinnbaren Anteils); nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Ligroin schmolz dieses schwerer flüchtige Phenol bei 90—91°, genau wie ein synthetisch dargestelltes Präparat von 1.3-Dimethyl-4-oxy-6-chlorphenol¹⁾ und wie eine Mischung beider.

Die Salzsäure zerlegt also das »Phenylhydrazinochinol« in Phenylhydrazin und 2.4-Dimethylchinol und verwandelt darauf letzteres¹⁾ in ein Gemisch der beiden Chlorxylenole



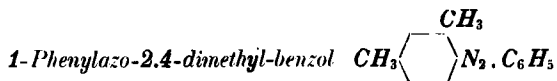
II. Phenylhydrazin und 2.4-Dimethylchinol in ätherischer Lösung.

Die Lösung von 5 g Xylochinol und 10 g Phenylhydrazin²⁾ in 50 g Äther wurde 35—40 Stunden lang unter Rückflußkühlung ge-

¹⁾ Wir werden Näheres darüber in einer Abhandlung über Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoff auf Xylochinol mitteilen.

²⁾ Bei weniger großem Überschuß an diesem entsteht relativ mehr Phenylazoxyol.

kocht, indem die sich im Verlauf der Reaktion abscheidenden Wassertröpfchen von Zeit zu Zeit durch Filtration entfernt wurden. Nach der angegebenen Zeit wurde die schließlich satt orangerot gefärbte Lösung noch 5 Stunden bei Gegenwart von geglühtem Natriumsulfat weiter erhitzt und nach dem Erkalten einige Tage zur Entfernung überschüssigen Phenylhydrazins über Chlorcalcium stehen gelassen. Nachdem sie vom Chlorcalcium-Phenylhydrazin abgossen und vom größten Teil des Äthers durch Destillation befreit war, krystallisierten 2.9 g feine, etwas verfilzte, citronengelbe Nadelchen vom ungefähren Schmp. 160° aus, während weitere 0.4 g aus der Mutterlauge durch Zusatz des drittel Volumens Petroläther ausgefällt werden konnten (I). Das petrolätherisch-ätherische Filtrat hinterließ beim Verdunsten ein orangerotes, bald größtenteils krystallinisch erstarrendes Öl; es wurde mittels porösen Tons von den festen, zähkrystallinischen Anteilen (II, 3.7 g) getrennt.



Die Tonscherben hatten 2.7 g einer braunroten, nicht zum Erstarren zu bringenden Flüssigkeit aufgenommen, von welcher 1.4 g eines nur langsam übergehenden, zähflüssigen, orangeroten Öles an strömenden Dampf abgegeben wurden, während im Rückstand 1.1 g braunschwarzes, keine reinen Stoffe lieferndes Pech hinterblieb; nur in einem Fall ließen sich geringe Mengen des später zu beschreibenden Bis-Phenylazoxylols herausarbeiten.

Da das dampfflüchtige Öl — offenbar ein Azoxylol — im Vakuum (bei 13 mm Druck) innerhalb ziemlich weiter Temperaturgrenzen (bei ca. 180°) übergang, wurde es zum Zweck der Identifizierung in den entsprechenden Hydrazokörper übergeführt und als solcher identifiziert.

1 g, gelöst in 10 ccm Alkohol, wurde mit 0.5 g Natriumhydroxyd und 1.5 ccm Wasser versetzt und auf kochendem Wasserbad allmählich mit 2 g Zinkstaub reduziert. Die nach halbstündigem Erhitzen entrötete und dann filtrierte Lösung schied beim Erkalten 0.2 g weiße, bei 99—100° schmelzende Krystalle ab, während aus der Mutterlauge beim Verdünnen mit Natriumbisulfid weitere 0.5 g vom Schmp. 80° krystallisierten. Einmalige Krystallisation aus kochendem Ligroin genügte zur völligen Reinigung des Hydrazoxylols.

Es scheidet sich bei langsamer Abkühlung in farblosen, flachen, bei 99.5—100° (Bad 90°) schmelzenden, autoxydablen Nadeln aus und löst sich in Ligroin heiß sehr leicht, kalt schwer, in Alkohol kalt

Sie schmelzen bei 168.5—169.5° (Bad 160°), wenig vor dem Schmelzpunkt sich bräunend und kurz nachher aufschäumend. Löslichkeit:

Alkohol kalt ziemlich schwer, heiß sehr leicht. — Ligroin heiß leicht, kalt schwer. — Petroläther schwer. — Benzol heiß sehr leicht, kalt ziemlich schwer. — Aceton schon kalt sehr leicht. — Äther kalt ziemlich leicht, warm leicht. — Wasser kaum.

0.1385 g Subst.: 0.3655 g CO₂, 0.0847 g H₂O. — 0.1381 g Subst.: 0.3655 g CO₂, 0.0852 g H₂O. — 0.204 g Subst.: 0.1237 g H₂O. — 0.1204 g Subst.: 17.95 ccm N (12.7°, 720 mm). — 0.1020 g Subst.: 15.7 ccm N (17°, 717 mm).

C₂₀H₂₂N₄O. Ber. C 71.85, H 6.59, N 16.76.
Gef. » 71.97, 72.18, » 6.80, 6.85, 6.74, » 16.68, 16.79.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung.

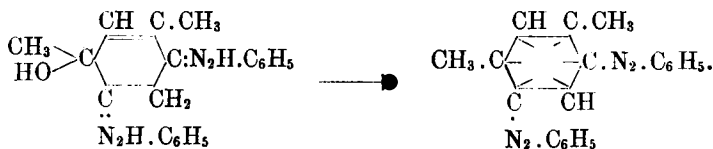
Benzol 17.52 g. K 50.

0.1056 g, 0.099° Depression, M 305. — 0.1754 g, 0.153° Depression, M 327. — 0.2252 g, 0.190° Depression, M 338.

C₂₀H₂₂N₄O. Mol.-Gew. Ber. 334. Gef. 324.

Die alkoholische Lösung des Bis-Phenylhydrazons reduziert weder Fehlings Reagens noch Quecksilberoxyd, wohl aber Silbernitrat, wenn es längere Zeit (bei gewöhnlicher Temperatur) damit in Berührung bleibt. Kocht man die alkoholische, mit einigen Tropfen Natronlauge versetzte Lösung, so färbt sie sich stärker gelb und scheidet allmählich krystallinische (?) Flocken ab.

Oxydation des Diketo-dimethyl-ox-y-tetrahydrobenzol-Bisphenylhydrazons.



Die kochende, möglichst konzentrierte, alkoholische Lösung von 0.5 g Bisphenylhydrazon wurde mit 2.6 ccm Eisenchlorid (= 0.55 g FeCl₃) versetzt. Sie färbte sich sofort orangerot, dann dunkelbraunrot und schied innerhalb ganz kurzer Zeit 0.4 g 1.3-Bisphenylazo-4.6-dimethylbenzol in analysenreinem Zustand aus, denn der bei 171—171.5° (Bad 160°, 1.5° vorher Erweichung) liegende Schmelzpunkt der direkt auskrystallisierenden, prächtig glänzenden, orangeroten Schüppchen änderte sich nicht beim Umlösen aus Alkohol oder Ligroin.

Bei langsamer Ausscheidung erscheint der Azokörper — Bisphenylazo-xylol — in sägeartig gezähnten, flachen Nadeln. Ligroin löst ihn kochend leicht, kalt sehr schwer, Äther ziemlich schwer, Eisessig heiß sehr leicht, kalt mäßig, Alkohol kochend schwer, kalt sehr schwer.

0.1698 g Sbst.: 0.4748 g CO₂, 0.0864 g H₂O. — 0.1860 g Sbst.: 0.5236 g CO₂, 0.0979 g H₂O. — 0.1104 g Sbst.: 17.7 ccm N (18°, 728 mm). — 0.0906 g Sbst.: 14.6 ccm N (18°, 728 mm).

C₂₀H₁₈N₄. Ber. C 76.43, H 5.73, N 17.83.
Gef. » 76.27, 76.77, » 5.65, 5.82, » 17.70, 17.79.

Reduktion des Bisphenylazoxyls zu 1.3-Xylylen-4.6-diamin.

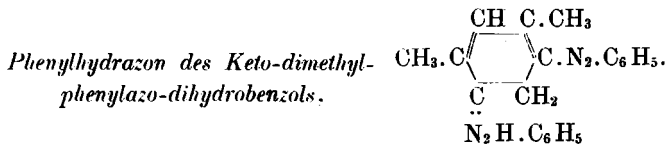
Über die Natur des eben beschriebenen Azokörpers gab folgender Reduktionsversuch Auskunft:

1 g wurde mit 30 ccm siedendem Alkohol, einigen ccm Wasser und (aus 5 g Aluminiumgries dargestelltem) Amalgam 5 Stdn. lang digeriert; die Lösung entfärbte sich bald und verwandelte sich in einen außer Tonerde wohl auch den entsprechenden Hydrazokörper enthaltenden Brei. Nach der angegebenen Zeit wurde der Alkohol wegdestilliert, in dem Maße, wie er sich verflüchtigte, durch Wasser ersetzt und der in der schließlich verbleibenden, wäßrigen Lösung suspendierte Niederschlag in der Hitze filtriert und mit kochendem Wasser ausgewaschen. Der Rückstand wurde nochmals einige Stunden mit siedendem Alkohol digeriert und dann in gleicher Weise aufgearbeitet.

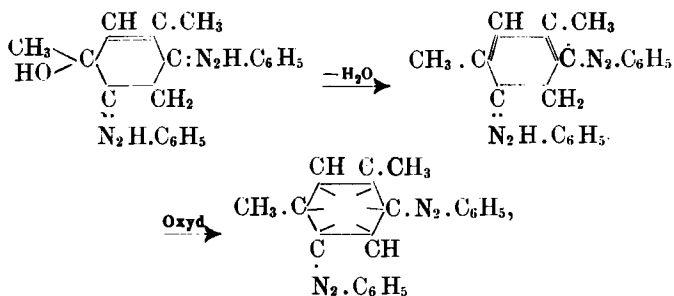
Die zwei vereinigten, wäßrigen Filtrate enthielten das in der Überschrift bezeichnete Diamin. Sie gaben es, mit etwas Harz verunreinigt, an Äther ab (0.3 g), nachdem sie zunächst bei Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure ausgeäthert und nach dem Alkalisieren durch hinreichend lange Dampfdestillation vom Anilin befreit worden waren. Das Diamin ließ sich durch Decken mit wenig Äther vollständig entharzen und entfärben und war, noch zweimal unter Zusatz von Tierkohle aus siedendem Ligroin umkrystallisiert, analysenrein: weiße, glänzende, bei 104.5—105° schmelzende Nadeln, in bezug auf Schmelzpunkt, Farbreaktionen und sonstige Eigenschaften identisch mit einem Vergleichspräparat von 1.3-Xylylen-4.6-diamin.

0.0221 g Sbst.: 4.2 ccm N (17°, 722 mm).

C₈H₁₂N₂. Ber. N 20.59. Gef. N 20.80.



Die oben beschriebene Oxydation des Bisphenylhydrazon-Diketo-dimethyloxytetrahydrobenzols zum Bisphenylazoxylole vollzieht sich in zwei, experimentell von einander trennbaren Phasen:



von welchen die erste — die der Anhydrierung — unter folgenden Umständen leicht fixiert werden kann:

Die möglichst konzentrierte, acetonische Lösung von 1 g des Bisphenylhydrazons wird in einer Leuchtgasatmosphäre mit 2—3 Tropfen doppeltnormaler Salzsäure versetzt und nach 5 Minuten — die Farbe der Lösung ist inzwischen sehr rasch von schmutzigem Grünbraun über Braunrot in Orangerot umgeschlagen — mit der zwei- bis dreifachen Menge Wasser vermischt; es fallen 0.8 g glänzend krystallinische, orangerote Flocken vom Schmp. 137° und aus der Mutterlauge bei stärkerer Verdünnung weitere, bei 135° schmelzende Flocken aus. Beide Partien sind nach zweimaliger Krystallisation aus siedendem Benzol analysenrein.

Orangegefärbte Nadeln vom Schmp. 152.5—153.5° (Bad 145°); wir überzeugten uns, daß der Schmelzpunkt derselbe blieb, als die Substanz aus Aceton auf Zusatz von Wasser, aus Chloroform auf Zusatz von Alkohol und schließlich aus reinem Alkohol krystallisierte. Löslichkeit:

Alkohol heiß schwer, kalt sehr schwer — Aceton heiß sehr leicht, kalt ziemlich leicht — Benzol heiß sehr leicht, kalt mäßig leicht — Chloroform heiß sehr leicht, kalt leicht — Wasser kaum.

0.1226 g Sbst.: 0.3423 g CO₂, 0.0725 g H₂O. — 0.1289 g Sbst.: 0.3601 g CO₂, 0.0758 g H₂O. — 0.0934 g Sbst.: 15.1 ccm N (16°, 730 mm). — 0.1072 g Sbst.: 17.3 ccm (16°, 721 mm).

C₂₀H₂₀N₄. Ber. C 75.95, H 6.33, N 17.72.

Gef. » 76.15, 76.19, » 6.57, 6.53, » 18.06, 17.81.

Das Phenylhydrazon des Keto-dimethyl-phenylazo-dihydrobenzols läßt sich sehr leicht zu dem oben beschriebenen Bisphenylazoxyloxylo vom Schmp. 171—171.5° oxydieren, z. B. durch Behandlung mit kochendem Eisessig bei Luftzutritt; selbstverständlich auch mit Alkohol und Eisenchlorid.

Einige weitere Versuche über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf 2.4-Dimethylchinol sollen nur ganz kurz erwähnt werden, da sie in qualitativer Beziehung keine neuen Resultate ergeben haben.

III. Phenylhydrazin und 2.4-Dimethyl-chinol in Wasser.

15 g Xylochinolhydrat wurden in 250 ccm Wasser gelöst und mit 10.4 g frisch im Vakuum destilliertem Phenylhydrazin 18 Stdn. lang auf der Maschine geschüttelt. Ergebnis:

Phenylazoxylol: roh 2.4 g, rein (durch Fraktionieren im Vakuum erhalten) 1.2 g. — Keto-dimethyl-oxy-phenylhydrazino-tetrahydrobenzol (Schmp. 213—213.5°): roh 1.5 g, rein 0.8 g. — Bisphenylazo-xylol (Schmp. 171—171.5°) äußerst wenig. — Harz (8.5 g) und unverändertes Xylochinol (roh 5.15 g, rein 2.75 g).

IV. Phenylhydrazin und 2.4-Dimethyl-chinol in Alkohol.

1 g Xylochinol, 0.8 g Phenylhydrazin und 5 g Alkohol ergaben nach 2 $\frac{1}{2}$ -monatlichem Stehen:

Bisphenylhydrazon des Diketo-dimethyl-oxy-tetrahydrobenzols (Schmp. 168.5—169.5°): 0.37 g (ziemlich rein). — Phenylazo-xylol 0.3 g und Harz 0.25 g.

V. Phenylhydrazinchlorhydrat und 2.4-Dimethyl-chinol in Wasser.

1.05 g des salzsauren Salzes, 1 g Xylochinol und 15 ccm Wasser, lieferten — nachdem sie bei gewöhnlicher Temperatur (zufälligerweise drei Monate lang) mit einander reagiert hatten — 1.4 g annähernd reines Phenylazoxylol. Unter diesen Umständen nimmt also die Reaktion zur Hauptsache den Verlauf, der in der Übersicht auf S. 2262 sub III durch Formeln erläutert ist.

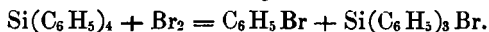
Zürich. Analyt.-chem. Laborat. d. Eidgenöss. Polytechnikums. 1902—1903.

308. A. Ladenburg: Beiträge zur Chemie des Siliciums.

(Eingegangen am 23. April 1907.)

Den Ausgangspunkt für die folgenden Untersuchungen bildet das von Polis im Jahre 1886 dargestellte Siliciumtetraphenyl¹⁾; dasselbe läßt sich verhältnismäßig leicht darstellen, namentlich jetzt, wo Siliciumtetrachlorid in großen Mengen zu haben ist.

Wird Siliciumtetraphenyl mit der molekularen Menge Brom zunächst auf dem Wasserbade erwärmt und dann nach Zufügung von 10 % Brom in Röhren 8—10 Stdn. auf 150° erhitzt, so geht eine Zersetzung vor sich nach der Gleichung:



Der teilweise erstarrte Röhreninhalt wird mit Ligroin herausgespült, abgesaugt und unter möglichstem Luftabschluß abgepreßt; aus

¹⁾ Diese Berichte **18**, 1541 [1885]; **19**, 1012 [1886].