

noch einzelne Tropfen unterscheiden kann (langsames Zutropfen schadet natürlich nichts, schnelleres ist bei größeren Gehalten an Alkali- oder Ammoniumsalzen unvorteilhaft). Dabei bleibt die Flüssigkeit dauernd rosa, nur von der Einfallstelle ausgehend bildet sich ein blauer Streifen, durch dessen Größerwerden man auf den herannahenden Umschlag aufmerksam wird. Man titriert dann tropfenweise zu Ende. Dauer einer Bestimmung: 2 bis höchstens 5 Min.

Bestimmung von Magnesium: Man legt, bei gleichen Konzentrationen an Ammoniak und Ammoniumsalz wie oben angegeben, eine sicher ausreichende, gemessene Menge Phosphat vor und läßt die zu bestimmende Magnesium-Lösung so langsam einfließen, daß die Lösung dauernd rosa bleibt. Dann titriert man den Überschuß an Phosphat mit eingestellter Magnesium-Lösung.

Beleganalysen: Die folgenden Tabellen geben den aus der bekannten Einwaage berechneten und den tatsächlich gefundenen Verbrauch an $\frac{1}{10}$ -molarer Maßlösung und den Fehler in Prozenten des Soll-Verbrauches⁵⁾.

Phosphat allein.

Gegeben	18.80	18.80	17.34	16.22	18.64	19.69	21.00 ccm
Gefunden	18.76	18.58	17.26	16.17	18.72	19.77	21.08 „
Fehler	-0.2	-1.1	-0.5	-0.3	+0.4	+0.4	+0.4 %

Phosphat neben Alkalisalz. Die Menge des zugesetzten Alkalisalzes beträgt 2—10 Mol. auf 1 Mol. Phosphat.

Zusatz Menge in Mmol	KCl		NaCl		NaNO ₃		Na ₂ SO ₄	
	15	20	5	10	20	10	15	10
Gegeben ccm ..	22.97	21.82	24.20	15.31	20.14	17.69	15.12	21.63
Gefunden ccm .	22.96	21.82	24.16	15.42	20.00	17.65	15.18	21.49
Fehler in % ...	—	—	-0.2	+0.7	-0.7	-0.2	+0.4	-1.4

Magnesium.

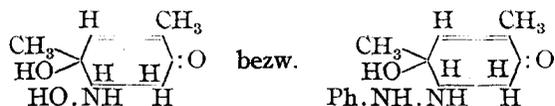
Gegeben	12.26	6.25	9.01	9.76	6.13	10.83 ccm
Gefunden ...	12.26	6.30	9.05	9.82	6.19	10.97 „
Fehler	—	+0.8	+0.5	+0.6	+0.9	-0.4 %

169. Eug. Bamberger:

Additionsprodukte aus 2.4-Dimethyl-chinol und Anilin.

(Eingegangen am 21. Februar 1927.)

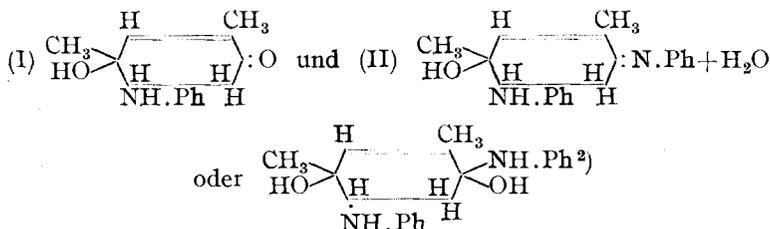
Hydroxylamin und ebenso Phenyl-hydrazin vereinigen sich additiv mit Dimethyl-chinol¹⁾ zu Substitutionsprodukten des Tetrahydro-benzols vom Typus:



⁵⁾ Einzelheiten über die Ausführung der Versuche enthält die Dissertation von H. Meyer, Frankfurt a. M. 1927.

¹⁾ B. 40, 2236, 2258 [1907]. — In Wirklichkeit entsteht das Oxim (l. c., S. 2238 bzw. (primär) das Phenyl-hydrazon dieser Carbonylverbindungen (l. c., S. 2258—2260), was der Einfachheit halber und weil es prinzipiell belanglos ist, im Text unberücksichtigt blieb.

deren Bildung und Konstitution Gegenstand früherer Mitteilungen war. Aus dem Folgenden ersieht man, daß diese Eigenschaft des Chinols nicht auf sein Verhalten gegenüber den genannten Basen beschränkt ist; es verbindet sich auch mit Anilin, und zwar zu einem Additionsprodukt von von der Formel $C_{14}H_{17}NO_2$ (I), dem sich bei Abwesenheit von Alkalien ein zweites von der Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2$ (II) zugesellt. Ich bin geneigt, diesen Stoffen die Symbole:



zuzuweisen, unterbreite sie aber den Fachgenossen mit allergrößtem Vorbehalt, da die Untersuchung in den ersten Anfängen stecken blieb, später nicht mehr aufgenommen wurde und Versuche zur Bestimmung der Konstitution (insbesondere des Eintrittsorts der Anilin-Mole) nicht mehr zur Ausführung kamen; die einzig festgestellte Tatsache ist die, daß das Sauerstoffatom in I bei der Einwirkung von *p*-Nitrophenyl-hydrazin gegen den Rest ($O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N \cdot$) ausgetauscht wird, und daß das entstehende Substitutionsprodukt von der Formel $C_{20}H_{22}N_4O_3$ sich nach Art der *p*-Nitrophenyl-hydrazone (unter geeigneten Umständen) in wäßriger Ätzelauge mit violetter Farbe löst, also eine (schwache) Säure ist.

Sowohl aus I wie aus II *scheint* sich ein Nitrosamin darstellen zu lassen. Hr. Ernest Cadgène³⁾ hat aus dem Rohprodukt der Einwirkung von Anilin auf Dimethyl-chinol mit salpetriger Säure in sehr kleiner Menge ein Nitrosamin in Form glänzender, farbloser Krystalle vom Schmp. $116-117^0$ isoliert, das Liebermanns Reaktion in typischer Weise zeigt; ob es dem Additionsprodukt I entspricht, konnte leider nicht mehr ermittelt werden.

Die Zulässigkeit der hier vorgeschlagenen Formeln wird hoffentlich von anderer Seite geprüft werden. Vorläufige Versuche deuten darauf hin, daß auch Äthylamin zur Reaktion mit Dimethyl-chinol befähigt ist; Hr. Cadgène⁴⁾ hat aus beiden eine in Wasser sehr leicht lösliche Base und deren Chlorhydrat in unreinem Zustand dargestellt.

Beschreibung der Versuche.

Die Lösung von 10 g wasser-freiem Dimethyl-chinol in 17 g frisch destilliertem, trockenem Anilin (2.5 Mol.) begann nach etwa einem Jahr Krystalle abzusondern, nach weiteren 5 Monaten in solcher Menge, daß der Gefäßinhalt zu einem Brei erstarrte; Schmelzpunkt nach dem Absaugen und Auswaschen mit Benzol $160-180^0$ (R, farblos, 6.3 g); das Filtrat scheidet bald 0.8 g gelblich weißer Nadelchen ab (Ra, Schmp. $135-140^0$). Beim Versetzen mit Gasolin bis zu nicht mehr verschwindender Trübung nach einigen

²⁾ siehe Chinol und Chinol-Hydrat, B. **33**, 3650 [1900].

³⁾ Dissertation Zürich 1903, Anhang, S. 97, 98.

⁴⁾ Anhang zur Dissertat., S. 92-95.

Stunden abermalige Krystallisation (Rb, Schmp. 135—150°, 4 g), nach weiterer Zugabe von Gasolin innerhalb 2 Tagen Vermehrung um 0.4 g (Rc, Schmp. 125—145°). Sämtliche Anschüsse werden mit Benzol gewaschen und dieses jedesmal dem Filtrat hinzugefügt. Die getrocknete Benzollösung hinterläßt ein nicht erstarrendes, braunrotes Öl, das unter vermindertem Druck (16 mm) destilliert wird; nach Entfernung des Anilins (Sdp. 81—83°) löst man den zähen, harzigen Rückstand Z in Benzol und setzt bis zur bleibenden Trübung Gasolin hinzu. Im Verlauf mehrerer Tage erscheinen harte, nach dem Waschen mit Benzol fast farblose Krystalle, deren Filtrat wiederholt in gleicher Weise behandelt wird, bis sich nur noch braunes Harz abscheidet. So erhält man 2.8 g bei 120—170° schmelzender, bräunlichgelber Krystalle einschließlich der aus den letzten alkohol. Mutterlaugen von K₂ (s. u.) gewinnbaren Anteile; der Rückstand dieser Laugen wird mit Harz Z zusammen verarbeitet. Gesamtgewicht sämtlicher Anschüsse 14.3 g.

R, in möglichst wenig kochendem Alkohol aufgenommen und längere Zeit in der Kälte sich selbst überlassen, scheidet kompakte, weiße, gegen 200° schmelzende Krystallkörner ab. Das Filtrat ist mit Ra, Rb, Rc zu vereinigen und alles mit der gerade nötigen Menge heißen Alkohols in Lösung zu bringen. Man erhält wiederum eine hochschmelzende und durch fraktioniertes Abdestillieren des Alkohols niedriger schmelzende Fraktionen von den Schmp. 133—135.5° in Form grünstichig gelber, flacher, nicht ganz klar schmelzender Nadeln oder Körner. Hoch Schmelzendes K₁, 3.4 g; niedriger Schmelzendes K₂; 6.8 g (+ 0.25 g aus K₁ [s. u.]).

Durch 2-malige Krystallisation aus heißem Alkohol erhöht sich der Schmp. von K₁ auf 211.5—212° (Vorbad 200°; kurz vor der Verflüssigung Sintern) und bleibt beim Umlösen aus Toluol, Aceton, Chloroform gleich (2.5 g und aus den Mutterlaugen beim Einengen 0.35 g; rein insgesamt 2.85 g). Die letzten Anschüsse vom Schmp. 130—140° (0.25 g) werden zusammen mit K₂ verarbeitet.



Aus langsam erkaltendem Alkohol, der auch beim Kochen ziemlich schwer löst, glasglänzende, rein weiße Körner, bei rascher Abkühlung und beim Reiben feine Nadelchen. Ligroin und selbst Chloroform nehmen sie auch bei Siedehitze nur mäßig, Wasser gar nicht, Aceton dagegen und besonders Eisessig reichlich auf. Kalte, verd. Salzsäure löst schwer (langsam), heiße ziemlich leicht, konzentrierte rasch, farb- und restlos. Beim Kochen der salzsauren Lösung — besonders derjenigen in konz. Säure und bei Verwendung dieser sehr schnell — tritt Trübung und starker Geruch nach Xylenol bzw. Chlor-xylenol⁵⁾ auf; im Destillat ist Anilin mit Chlorkalk nachweisbar, wenn man nach dem Alkalisieren einen Teil überkocht. (Spaltung in die Generatoren Dimethyl-chinol und Anilin?)

Die Lösung in verd. Salzsäure färbt sich auf Zusatz eines Tropfens 1-proz. Nitritlösung stark braungelb, ohne sich zu trüben; eine mit Äther extrahierte Probe hinterläßt als Rückstand des gründlich mit Wasser gewaschenen Extrakts einen Anflug, der Liebermanns Reaktion deutlich zeigt (Farbe statt blau tief blaugrün); die ausgeätherte Flüssigkeit färbt sich mit α -Naphthololat schwach rot.

⁵⁾ E. Bamberger und E. Reber, B. 46, 787 [1913].

1. 0.1307 g Sbst.: 0.3575 g CO₂, 0.0883 g H₂O. — 2. 0.1344 g Sbst.: 0.3676 g CO₂, 0.0909 g H₂O. — 3. 0.1081 g Sbst.: 8.6 ccm N (17°, 730 mm). — 4. 0.1032 g Sbst.: 7.9 ccm N (16°, 730 mm).
 C₂₀H₂₄N₂O₂. Ber. C 74.07, H 7.41, N 8.64. Gef. C 74.59, 74.59, H 7.51, 7.59, N 8.64, 8.55.

Beim Erhitzen der Krystalle von C₂₀H₂₄N₂O₂ im Vakuum (12 mm) auf 100°, 140° und schließlich 180° findet keine wesentliche Gewichts-Abnahme statt (Versuche zur Anhydrierung). Die Lösung in kalter, konz. Salzsäure setzt die Base nach sofortigem Alkalisieren mit Soda in kaum verändertem Zustand wieder ab.

K₂ (6.8 g + 0.25 g; Schmp. 133–135.5°; s. o.) enthält noch eine geringe Menge von C₂₀H₂₄N₂O₂, das sich durch oft wiederholtes, fraktioniertes Ausfällen der konz. alkohol. Lösung mit Wasser beseitigen läßt; erst die letzten Fraktionen zeigen den richtigen Schmp. von C₁₄H₁₇NO₂ (s. u.).

Ergebnis: Aus 10 g Dimethyl-chinol und 17 g Anilin wurden erhalten: 14.3 g K₁ und K₂ und aus diesem Gemisch 3.25 g reines C₂₀H₂₄N₂O₂ und 9.15 g ziemlich reines C₁₄H₁₇NO₂.

C₁₄H₁₇NO₂

Ratsamer ist folgende Darstellung des letzteren:

Die Lösung von 5 g Dimethyl-chinol-Hydrat in 30 g Wasser wird mit 2.85 g reinem Anilin (fast 1 Mol.), dann mit der zur Bildung einer klaren Lösung gerade nötigen Menge Alkohol und zum Schluß mit 4 Tropfen 2-*n*. Natronlauge versetzt. Innerhalb etwa 1.5 Stdn. (Leuchtgas-Atmosphäre, Lichtschutz) scheidet sich ein braunes Öl aus. Man verdünnt nach 2 Tagen mit 50 g Wasser, extrahiert nach Zusatz von Kochsalz 4-mal mit reichlichen Mengen Äther, wäscht das Extrakt zur Entfernung von Alkohol und unverändertem Chinol 3- bis 4-mal mit je 25 g Wasser und trocknet es mit Natriumsulfat (A). Durch Eindunsten des Waschwassers und fortgesetztes Ausäthern lassen sich 2.85 g Chinol-Hydrat zurückgewinnen, zu denen weitere 0.45 g Anhydrid aus J (s. u.) hinzukommen. Aus A krystallisieren noch vor Verdunstung sämtlichen Äthers fast weiße Nadelchen, die nach dem Absaugen mit Benzol gewaschen werden (R₁, Schmp. 134–135°, 1.3 g); das mit dem Waschbenzol vereinigte Filtrat setzt auf Zusatz von Gasolin bis zu bleibender Trübung innerhalb 24 Stdn. (zuletzt bei 0°) weitere 0.15 g ab (R₂, Schmp. 136–137°). Da Gasolin aus dem Filtrat keine Krystalle, sondern ein bräunlich rotes Öl fällt, wird es vom Lösungsmittel befreit und das Anilin durch Destillation entfernt. Die rückständige, noch siedende Lösung J — durch ein Naßfilter von dunkelbraunem Harz H getrennt — setzt beim Erkalten 0.2 g gelblicher Krystalle ab (R₃, Schmp. 135–136°), aus deren Filtrat durch Ausäthern usw. 0.45 g fast reines Dimethylchinol-anhydrid (Schmp. 72° statt 73.5°) erhältlich sind (s. o.). H liefert nach mehrmaliger Extraktion mit kochendem Wasser beim Erkalten noch 0.1 g körniger Krystalle (R₄, Schmp. 134–135°).

Die Krystallisation der vereinigten R₁, R₂, R₃, R₄ (zusammen 1.75 g) aus einer heißen Mischung von 1 Tl. Benzol und 3 Tl. Ligroin ergibt 1.45 g einer bei 136–137° schmelzenden Substanz, deren Schmp. sich beim Umlösen aus Benzol, Ligroin oder Alkohol nicht ändert; sie erweist sich bei direktem Vergleich durchweg identisch mit obigem aus K₂ dargestellten C₁₄H₁₇NO₂. Die Identität wurde auch an den nach beiden Methoden dargestellten *p*-Nitrophenyl-hydrazonen konstatiert (s. u.).

1. 0.1295 g Sbst.: 0.3474 g CO₂, 0.0878 g H₂O. — 2. 0.1013 g Sbst.: 5.4 ccm N (14°, 732 mm).

C₁₄H₁₇NO₂. Ber. C 72.72, H 7.36, N 6.06. Gef. C 73.16, H 7.53, N 6.03.

Aus langsam erkaltendem Alkohol büschelförmig angeordnete, glänzende, fast⁶⁾ farblose Prismen. Löslichkeit: Wasser äußerst schwer, kochend sehr schwer; Alkohol kalt ziemlich leicht, heiß sehr leicht; Chloroform kalt leicht, heiß sehr leicht; Ligroin kalt sehr schwer, heiß mäßig schwer; Benzol kalt schwer, heiß ziemlich leicht; Eisessig schon kalt leicht. Verdünnte Salz- oder Schwefelsäure nehmen die Base ziemlich rasch (Unterschied von C₂₀H₂₄N₂O₂) und farblos auf und setzen sie auf Zusatz von Lauge anscheinend unverändert ab. Die (geringe) Acidität des Dimethyl-chinols ist in diesem Abkömmling — ebenso wie in C₂₀H₂₄N₂O₂ — ganz erloschen.

Beim Kochen der verdünnten oder konzentrierten salzsauren Lösung treten dieselben Erscheinungen auf wie bei C₂₀H₂₄N₂O₂. Die Lösung in verd. Salzsäure zeigt folgendes Verhalten: a) Auf Zusatz von Natriumnitrit-Lösung färbt sie sich stark gelb und scheidet braungelbe Flocken ab; schüttelt man mit Äther, so hinterläßt das gründlich mit Wasser gewaschene Extrakt ein gelbes Öl, das Liebermanns Reaktion typisch zeigt (rein blaue Farbe); die alkalisierte wäßrige Schicht wird durch α -Naphtholat ziemlich stark orange-rot gefärbt. b) 1 Tr. verd. Eisenchlorid erzeugt eine starke braungelbe Farbe; nach einigen Tagen Absonderung olivgrüner, in Äther unlöslicher Flocken. Viel schneller tritt die Erscheinung beim Kochen ein, wobei Geruch nach Xylenol (oder Chlor-xylenol) bemerkbar wird.

Verdünnte kalte Natronlauge wirkt nicht oder nur sehr langsam ein; beim Erhitzen allmähliche Zersetzung unter Gelb- dann Braunfärbung; Geruch nach Anilin — beim Überkochen im Kondensat mit Chlorkalk nachweisbar — und Carbylamin (?).

p-Nitrophenyl-hydrazon von C₁₄H₁₇NO₂.

Die Lösung von 0.5 g C₁₄H₁₇NO₂ und 0.32 g *p*-Nitrophenyl-hydrazin (1 Mol.) in 12 ccm siedendem Alkohol wird 7–8 Min. unter Rückfluß gekocht, mit 5 Tr. verd. Essigsäure, solange sie noch heiß ist, versetzt und über Nacht (verkorkt) sich selbst überlassen. Beim Reiben krystallisieren glänzende, orangefarbige Plättchen (0.5 g), die sich beim Verdünnen mit Wasser um 0.2 g vermehren. Der Schmp. (193–195°) steigt beim Umlösen aus heißem Alkohol auf 202–203°⁷⁾ (Vorbild 190°; konstant aus Alkohol und Essigester bei teilweiser Fällung mit Gasolin); sollte er infolge unvollständiger Umsetzung zu niedrig sein, so füge man noch etwas C₁₄H₁₇NO₂ hinzu und koche einige Zeit mit Alkohol. Letzterer löst heiß leicht, kalt ziemlich schwer, Essigester schon kalt leicht, Ligroin kalt sehr schwer, heiß schwer, kaltes Wasser nicht merkbar.

1. 0.1427 g Sbst.: 0.345 g CO₂, 0.0781 g H₂O. — 2. 0.1059 g Sbst.: 14.8 ccm N (16°, 730 mm).

C₂₀H₂₂N₄O₃. Ber. C 65.58, H 6.01, N 15.30. Gef. C 65.93, H 6.08, N 15.61.

Gießt man die konz. acetonische Lösung in ätzalkalisiertes Wasser, so entsteht eine tief violette, klare Flüssigkeit, aus der sich nur bei Verwendung von zu viel Wasser oder zu wenig Aceton gelbe Flocken abscheiden.

⁶⁾ Wohl wegen spurenweiser Verunreinigungen nicht völlig farblos

⁷⁾ Sämtliche Schmelzpunkts-Angaben gelten für „abgekürzte“ (Zinckesche) Thermometer.

