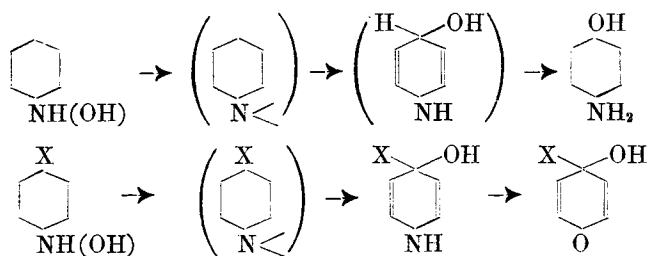


## 257. Eug. Bamberger:

## Beiträge zur Kenntnis der Umlagerungen auf dem Gebiet der Arylhydroxylamine und der Chinole.

(Eingegangen am 20. März 1907.)

In einer Reihe früherer<sup>1)</sup> Abhandlungen sind die »Umlagerungen«, welche die Arylhydroxylamine — die »gewöhnlichen«, und die para-substituierten — unter dem Einfluß wäßriger Schwefelsäure erfahren, beschrieben und, soweit es sich um die ersten Stadien der Reaktion handelt, auch in den Hauptzügen klargelegt worden. Das Ergebnis dieser Untersuchungen läßt sich summarisch durch die Formelreihen:



wiedergeben.

Wie man sich erinnert, ist indes der Ablauf der Umlagerungserscheinungen mit der Bildung von *p*-Aminophenolen bzw. tertiären Chinolen noch nicht beendet; er setzt sich bei längerer Reaktionsdauer weiter fort, indem sich unter der Einwirkung wäßriger Schwefelsäure Hydrochinone, unter der Einwirkung alkoholischer Säure dagegen Äther von Hydrochinonen und von Resorcinen bilden. Zweck nachfolgender Zeilen ist in erster Linie, diese zweite, der Bildung von Chinolen (bzw. Chinoläthern<sup>2)</sup>) folgende Phase der Umlagerung in theoretischer Beziehung eingehender zu beleuchten.

Zunächst die Tatsachen<sup>3)</sup>:

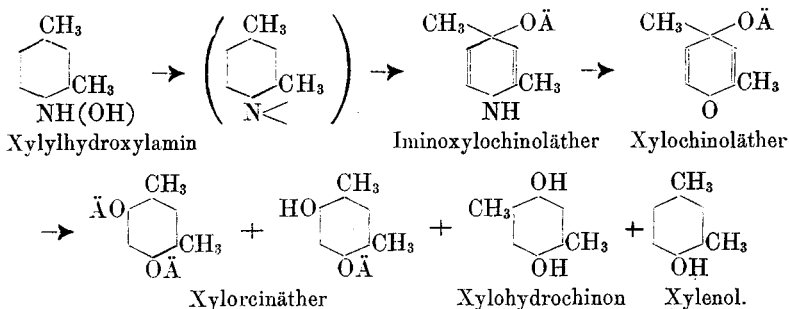
<sup>1)</sup> Diese Berichte **28**, 246 [1895]; **33**, 3600, 3636, 3643 [1900]; **34**, 61 [1901]; **35**, 3886 [1902]. Die vorliegende Abhandlung bildet die Einleitung zu einer Reihe von Mitteilungen experimentellen Inhalts, welche in diesem und dem folgenden Heft erscheinen.

<sup>2)</sup> Vergl. das Folgende.

<sup>3)</sup> Es sind nur diejenigen berücksichtigt, welche zu den nachfolgenden theoretischen Erörterungen in Beziehung stehen; die übrigen findet man in den unmittelbar sich anschließenden und in später erscheinenden Experimentalabhandlungen.

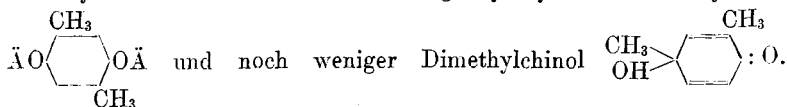
I. Xylyl-hydroxylamin — es ist in dieser und den folgenden Abhandlungen stets vom bestuntersuchten, nämlich dem der Formel

$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH(OH)CH}_3$  entsprechenden die Rede — verwandelt sich unter der Einwirkung schwefelsäurehaltigen Alkohols (1 Volum konzentrierter Schwefelsäure zu 30 Volumen Alkohol) in der Wärme successive in Iminoxylochinoläther, Xylochinoläther und ein Gemisch von Xylorcindiäthyl- und wenig -monoäthyläther; gleichzeitig entstehen minimale Mengen von Xylohydrochinon und *as*-Xylenol:

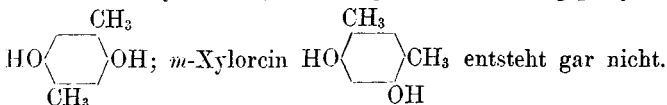


Iminoxylochinoläther und Xylochinoläther sind bisher unbekannt, ebenso die beiden Äther des Xylorcins; die Konstitution dieser Stoffe wird in den zwei nachfolgenden Abhandlungen bewiesen.

II. Um die Iminochinoläther, welche ungemein leicht in Ammoniak und Chinoläther zerfallen, als solche in reinem Zustand zu erhalten, bedarf es besonderer Bedingungen, in erster Linie möglichst weitgehenden Ausschlusses von Wasser. Unter solchen Umständen erhält man aus Xylylhydroxylamin vorwiegend Iminoxylochinoläther und Xylochinoläther neben sehr wenig Xylohydrochinondiäthyläther

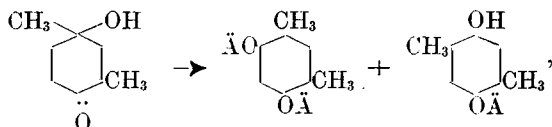


Wäßrige Schwefelsäure dagegen erzeugt, wie bereits aus früheren<sup>1)</sup> Abhandlungen bekannt ist, aus Xylylhydroxylamin zunächst Iminoxylochinol und Xylochinol, bei längerer Einwirkung *p*-Xylohydrochinon



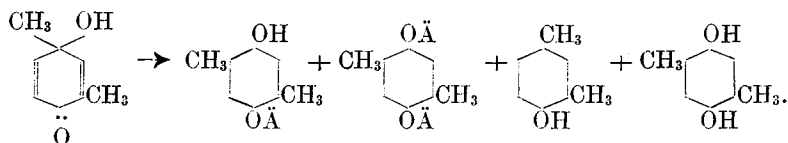
<sup>1)</sup> Diese Berichte **33**, 3615, 3637, 3642 [1900] und **35**, 3886 [1902].

III. Unterliegt Xylochinol der Einwirkung schwefelsäurehaltigen Alkohols (s. unter I), so verwandelt es sich in ein Gemisch von *m*-Xylorcindiäthyläther und *p*-Xylohydrochinonmonoäthyläther:

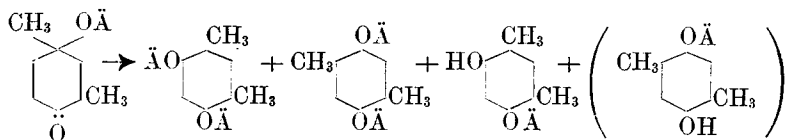


dessen Zusammensetzung in hohem Grade von äußeren Bedingungen, besonders von der Temperatur abhängig ist; das Xylorcin tritt dabei auffallenderweise stets als Dialkyläther, Xylohydrochinon dagegen stets als Monoalkyläther auf. Ähnlich dem Äthylalkohol verhalten sich seine Homologen: Methyl-, Propyl-, Butylalkohol. In quantitativer Beziehung beachtenswerte Nebenprodukte irgend welcher Art waren nicht aufzufinden.

IV. Ist der Gehalt der alkoholischen Schwefelsäure erheblich reicher an Säure (1 : 2 Volumen Alkohol), so entstehen aus Xylochinol gar keine Abkömmlinge des Xylorcins, sondern Xylohydrochinonmonoäthyläther nebst wenig des zugehörigen Diäthyläthers, ferner erhebliche Mengen *asymm.* Xylenol und Xylohydrochinon:

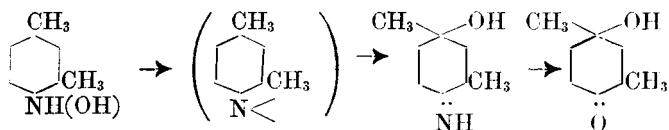


V. Überläßt man Xylochinoläther der Einwirkung schwefelsäurehaltigen Alkohols (s. unter I) in der Hitze, so erhält man ganz überwiegend *m*-Xylorcindiäthyläther, daneben *p*-Xylohydrochinondiäthyläther, wenig Xylorcinmonoäthyläther und vielleicht Spuren von *p*-Xylohydrochinonmonoäthyläther:



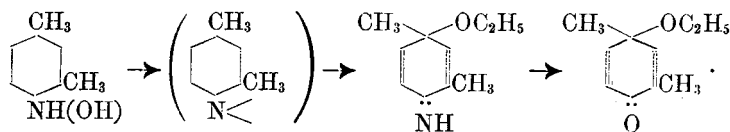
Bei Besprechung der unter I—V angeführten experimentellen Ergebnisse handelt es sich zunächst um die Frage, durch welche Zwischenstufen der Übergang vom Xylylhydroxylamin zum Iminoxylochinoläther und Xylochinoläther vermittelt wird. Ich bin der festen Ansicht, daß die Reaktionsfolge im Prinzip die nämliche ist, welche

für die Umwandlung des Xylylhydroxylamins in Xylochinol nachgewiesen und seinerzeit in der Formelreihe



zusammengefaßt wurde<sup>1)</sup>.

Die schon früher ausgesprochene Hypothese<sup>2)</sup>, nach welcher sich Xylylhydroxylamin zunächst zum Molekülrest  $\text{Ar.N} <$  anhydriert, hat durch eine inzwischen abgeschlossene Untersuchung<sup>3)</sup> »Über die Beziehung der Arylhydroxylamine  $\text{Ar.NH(OH)}$  zu den Azidoarylen  $\text{Ar.N}_3$ « eine wesentliche Bestätigung erhalten. Wie sich der Molekülrest  $\text{Ar.N} <$  unter der Einwirkung wäßriger Schwefelsäure mit den Elementen des Wassers zum Iminoxylochinol vereinigt und dieses durch nachfolgende Hydrolyse in Xylochinol übergeht, so wird das Arylimid  $\text{Ar.N} <$  in gleicher Weise zur Aufnahme von Alkohol unter Bildung von Iminoxylochinoläther befähigt sein<sup>4)</sup>, aus dem, wie entsprechende Versuche tatsächlich gezeigt haben<sup>5)</sup>, mit ausnehmender Leichtigkeit durch Hydrolyse oder Alkoholyse der Xylochinoläther hervorgeht. Auf Grund dieser Auffassungsweise ergibt sich folgende, vom Xylylhydroxylamin zum Xylochinoläther führende Formelreihe (**A**), deren einzelne Glieder — außer den in Klammern eingeschlossenen — in reinem Zustande<sup>6)</sup> isoliert worden sind:

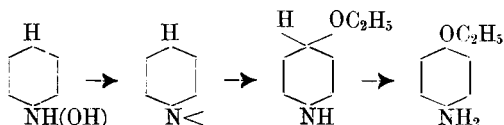


<sup>1)</sup> Vergl. die schon zitierten Abhandlungen diese Berichte **33**, 3615, 3637, 3642 [1900], ferner **35**, 3886 [1902]. Weitere Beweise für diesen Reaktionsverlauf enthalten die nachfolgenden Mitteilungen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **33**, 3606 [1900].

<sup>3)</sup> Vergl. den auf der Hamburger Naturforscherversammlung 1901 gehaltenen Vortrag.

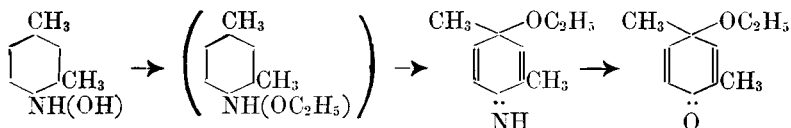
<sup>4)</sup> Entsprechend entstehen die Phenetidine aus  $\text{Ar.NH(OH)} + \text{alkoholischer Schwefelsäure}$ :



vergl. diese Berichte **33**, 3612 [1900] und **34**, 65 [1901].

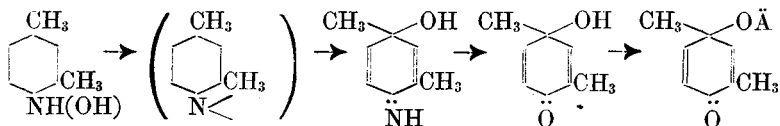
<sup>5)</sup> Vergl. die Abhandlungen im gleichen Heft über Chinoläther (S. 1906) und Iminoxylochinoläther (S. 1918).

eine Formelreihe, welche auch — ohne wesentliche Änderung ihres Inhalts — durch die folgende (B):



ersetzt werden kann; B zeigt an Stelle des hypothetischen Arylimids den ebenfalls hypothetischen Xylylhydroxylamin-*O*-äthyläther. Das intermediäre Auftreten des letzteren halte ich zwar keineswegs für ausgeschlossen, immerhin aber für nicht gerade wahrscheinlich, weil alle bisher unternommenen Versuche zur Darstellung eines Phenylhydroxylamin-*O*-methyläthers erfolglos geblieben sind. Dies und die bereits angedeutete Unentbehrlichkeit der Arylimidhypothese veranlassen mich, der Formelreihe A den Vorzug zu geben.

Eine dritte, etwa noch in Betracht kommende und in den Symbolen:



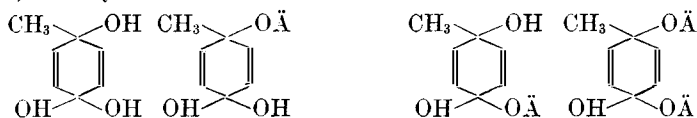
dargestellte Möglichkeit kommt nicht in Frage, weil ein mit Xylo-

chinol  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C}_6\text{H}_4 : \text{O}$  angestellter Versuch lehrte, daß dieser Alkohol unter den in Betracht kommenden Umständen (s. unter I) von schwefelsäurehaltigem Alkohol nicht ätherifiziert, überhaupt nicht angegriffen wird. Der Weg vom Xylylhydroxylamin zum Xylochinoläther führt also nicht über das Xylochinol.

Nach diesem Versuch, den Übergang des Xylylhydroxylamins in Iminoxylochinol und Xylochinol (durch wäßrige Schwefelsäure) und ebenso in Iminoxylochinoläther und Xylochinoläther (durch alkoholische Schwefelsäure) dem Verständnis näher zu bringen, bleibt noch die schwierigere Aufgabe, für die Umwandlung des Xylochinols bzw. seines Äthyläthers in *p*-Xylohydrochinon, *m*-Xylorcinmono- und -diäthyläther und *p*-Xylohydrochinonmono- und -diäthyläther eine plausible Erklärung zu geben. Daß dieselbe sehr viel hypothetische Elemente enthält, liegt in der Natur des Gegenstandes. Vielleicht nähern sich die folgenden Anschauungen einigermaßen der Wirklichkeit:

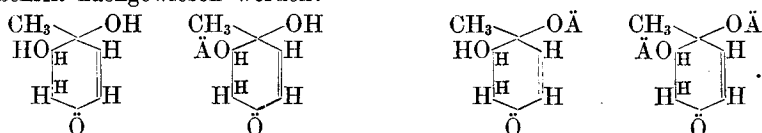
1. Nach unseren Kenntnissen über den Zustand wäßriger bzw. alkoholischer Lösungen von Aldehyden und Ketonen darf man annehmen,

daß die Chinole und Chinoläther in solchen Lösungen teilweise (reversibel) als Hydrate bezw. Alkoholate<sup>1)</sup> bestehen:

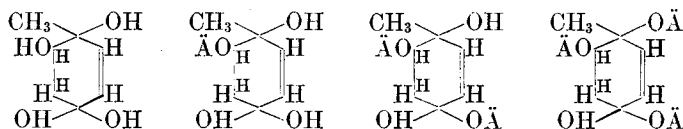


— eine in diesem speziellen Fall nicht unbegründete Annahme, da Xylochinol mit einer Molekel Wasser krystallisiert<sup>2)</sup>.

**2.** Vielfache Erfahrungen über die Additionsfähigkeit eines unmittelbar mit einer Carbonylgruppe zusammenhängenden, doppelt gebundenen Kohlenstoffatompaars berechtigen, bei dem System  $\text{<C:C.CO>}$  der Chinole und Chinoläther die Fähigkeit zur additiven Aufnahme der Elemente des Wassers oder Alkohols vorauszusetzen. Die tatsächliche Existenz zwar nicht der folgenden, aber doch ähnlicher Chinoladditionsprodukte wird im nächsten Hefte dieser Zeitschrift nachgewiesen werden:



In ihrer Eigenschaft als Ketone könnten solche Anlagerungsverbindungen weiterhin mit den Bestandteilen des Wassers oder Alkohols zu Hydraten oder Alkoholaten:



zusammentreten.

**3.** Die bekannte Tatsache der Umlagerung<sup>3)</sup> des Pinakons in Pinakolin,

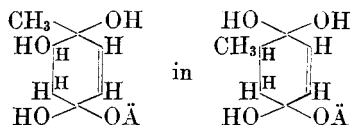


<sup>1)</sup> Vergl. u. a. auch Hantzsch und Glover, diese Berichte **39**, 4153 [1906].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **33**, 3650 [1900].

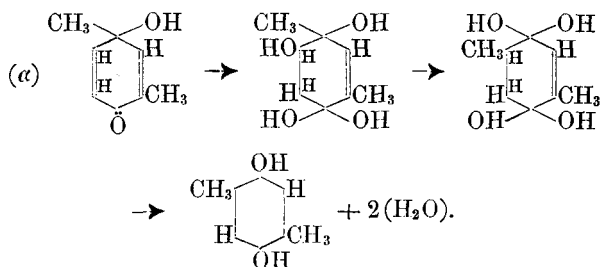
<sup>3)</sup> Die Umlagerung der Chinole in Hydrochinone erfolgt (diese Berichte **33**, 3641 und 3652 [1900]) in saurer und (sogar noch glatter) alkalischer Lösung; die Pinakonumlagerung ist meines Wissens bisher nur unter der Einwirkung von Säuren beobachtet worden. Übrigens findet auch die der Pinakonumlagerung analoge Bildung der Benzilsäure aus Benzil in alkalischem Medium statt.

läßt die Annahme zu, daß auch in den unter 2. angeführten (pinakon-ähnlichen) Additionsprodukten der Chinole die an benachbarten Kohlenstoffatomen befindlichen Methyl- und Hydroxylgruppen ihren Platz austauschen können. Die Umlagerung von

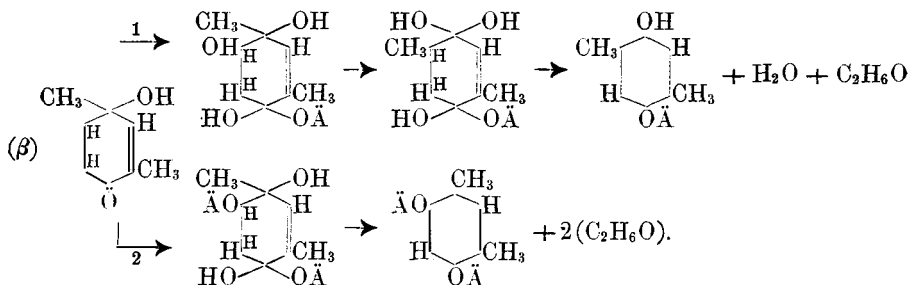


läge also durchaus im Bereich der Erfahrung.

Wie mir scheint, läßt sich auf der Grundlage dieser drei »Leitsätze« die Umwandlung des Xylochinols in Xylorcinäther, sowie in Xylohydrochinon und dessen Äther, ebenso die Umwandlung der Xylochinoläther in alkylierte Homologe des Hydrochinons und des Resorcins (s. I bis V) wohl verstehen. Die »Umlagerung« des Xylochinols in Xylohydrochinon durch wäßrige Schwefelsäure (s. II) dürfte z. B. in folgender Weise darstellbar sein:

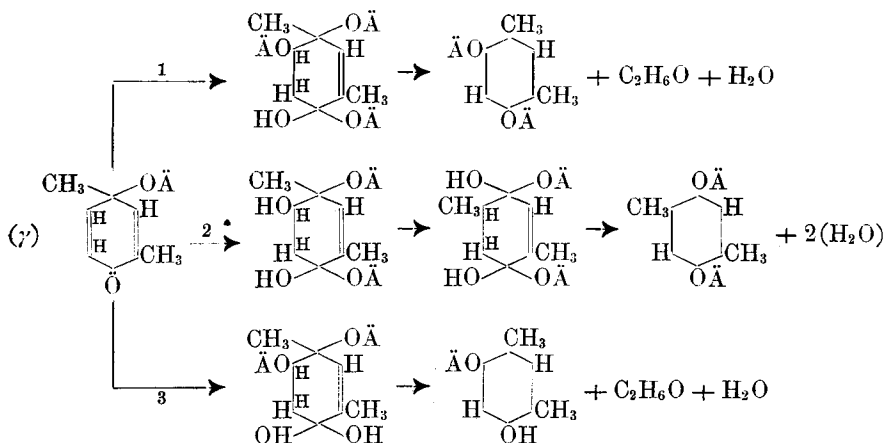


und die Wirkung schwefelsäurehaltigen Alkohols<sup>2)</sup> auf Xylochinol (s. unter III, S. 1895) etwa folgendermaßen:

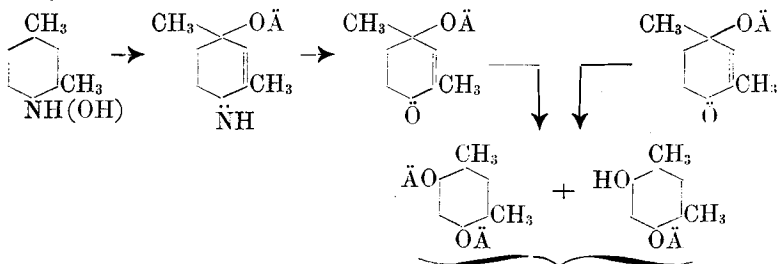


<sup>2)</sup> Der Alkohol kann sich auch in Form von Äthylschwefelsäure anlagern, was prinzipiell auf das Gleiche hinauskommt.

Was schließlich die Einwirkung schwefelsäurehaltigen Alkohols auf Xylochinoläthyläther betrifft, so wäre sie bei Benutzung obiger »Leitsätze« durch nachstehende Symbole auszudrücken:



Es unterliegt — besonders, wenn man die Ergebnisse früherer Untersuchungen berücksichtigt — keinem Zweifel, in welcher Reihenfolge sich die Änderungen vollziehen, die das *p*-Xylylhydroxylamin durch Alkohol und Schwefelsäure erleidet. Erste Phase: Übergang in Iminoxylochinoläther und dann in Xylochinoläther (»Chinol-Umlagerung«). Zweite Phase: Umwandlung der Xylochinoläther in Homologe von Hydrochinon- und Resorcinäthern (»Hydrochinon- und Resorcin-Umlagerung«). Daher sind z. B. (vergl. I und V, S. 1894—1895) die Hauptreaktionsprodukte die nämlichen, gleichviel, ob man das Xylylhydroxylamin oder den Xylochinoläthyläther zum Ausgangsmaterial wählt<sup>1)</sup> — vorausgesetzt natürlich, daß die äußeren Reaktionsbedingungen in beiden Fällen die gleichen sind:



Das schließt selbstverständlich nicht aus, daß nebenher das Xylylhydroxylamin die ihm eigentümlichen Veränderungen unter der Einwirkung des schwefelsäurehaltigen Alkohols erfährt.

<sup>1)</sup> Damit erledigt sich die Fußnote diese Berichte **33**, 3619 [1900].



Von den beiden Phasen »Chinol-Umlagerung« einerseits und »Hydrochinon- und Resorcin-Umlagerung« andererseits scheint die zweite durch besondere Reaktionsgeschwindigkeit ausgezeichnet zu sein; für die bei Zimmertemperatur durchgeführte »Resorcin-Umlagerung« ist dies mit Sicherheit festgestellt<sup>1)</sup> worden.

Nach den bisherigen (allerdings zur Ableitung bestimmter Gesetzmäßigkeiten nicht ausreichenden) Beobachtungen hat es den Anschein, als ob erhöhte Temperatur und gesteigerte Menge der Säure im schwefelsäurehaltigen Alkohol die Bildung von *p*-Xylohydrochinonäthern begünstige<sup>2)</sup>; bei Versuch II und IV sind überhaupt nur letztere, dagegen keine Abkömmlinge des *m*-Xylorcins erhalten worden. Vielleicht ist dies Ergebnis durch die schon erörterte Hypothese zu erklären, nach welcher die Bildung von Xylorcinäthern aus Chinol und dessen Äthern lediglich auf einer Addition von Alkohol (resp. Alkohol und Wasser) beruht, während bei der Entstehung von Hydrochinonäthern noch die (wohl mehr Energie beanspruchende) Pinakonumlagerung hinzukommt<sup>1)</sup>.

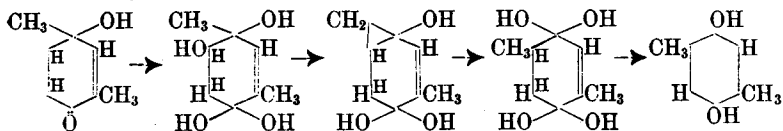
Nach meiner in obigen Diagrammen niedergelegten Auffassungsweise führt der Weg vom Xylochinol zu den Äthern des Xylohydrochinons und des Xylorcins *nicht* über diese beiden Dioxybenzole. Für den Xylorcindiäthyläther konnte die Richtigkeit dieser Ansicht streng bewiesen, für den Xylohydrochinonmonoäthyläther in hohem Grade wahrscheinlich gemacht werden. Näheres über diese Frage findet man in der im gleichen Heft befindlichen Experimentaluntersuchung von Bamberger und Frei (S. 1932).

Im Lichte der hier vorgetragenen Hypothesen stellt sich der Ortswechsel des Hydroxyls bzw. Alkoxyls bei Umlagerungen der Chinole und Chinoläther durch säurehaltigen Alkohol als ein nur scheinbarer dar, vorgetäuscht durch den Eintritt der aus dem additiv aufgenommenen Alkohol- bzw. Wassermolekül stammenden Alkoxyl- oder Hydroxylgruppe. Die Umlagerungen im strengen Sinne des Wortes beschränken sich auf die nicht wegzuläugnende Tatsache der Ortsänderung des Methyls.

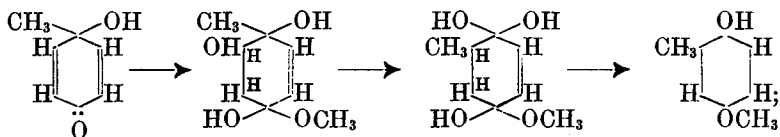
Bei allen Umlagerungen der Chinole und Chinoläther, welche zu Hydrochinonen oder deren Äthern führen, verlegt die Methylgruppe ihren Platz an das orthoständige Kohlenstoffatom. Wer sich zur Erklärung dieser Tatsache nicht mit der Annahme eines unmittelbaren Ortsaustausches zwischen Methyl und Hydroxyl befriedigen kann, mag — wenn es sich beispielsweise um die Isomerisation des Xylochinols zu Xylohydrochinon handelt — zwischen das

<sup>1)</sup> S. die Mitteilung von Bamberger und Frei im gleichen Heft.

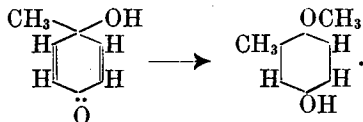
Hydratations- und Umlagerungsprodukt in obiger Formelreihe (s. S. 1899,  $\alpha$ ) noch ein bicyclisches Trimethylderivat als Zwischenphase einschalten:



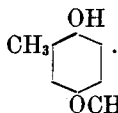
Die für die Bildung von Dioxybenzoläthern aus Chinolen gegebene Erklärung ist — zum Teil wenigstens — der experimentellen Kontrolle zugänglich. Toluchinol wird durch Holzgeist bei Gegenwart von etwas konzentrierter Schwefelsäure in einen Monomethyläther des *p*-Toluhydrochinons verwandelt. Nach meiner Auffassungsweise (s. S. 1899 unter  $\beta_1$ ) sollte in diesem Äther das Methoxyl mit demjenigen Kohlenstoffatom verbunden sein, welches im Toluchinol als Carbonyl funktioniert, nicht aber mit dem die Hydroxylgruppe tragenden:



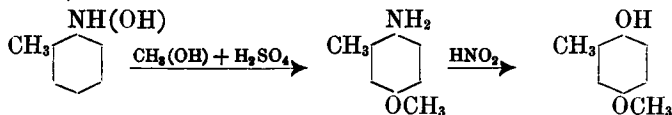
nicht aber:



Ein mit Hrn. Blangey<sup>1)</sup> zur Prüfung dieser Hypothese ausgeführter und später in anderem Zusammenhang mitzuteilender Versuch hat der Erwartung vollkommen entsprochen, denn der aus Toluchinol, Methylalkohol und Schwefelsäure von uns erhaltene Toluhydrochinonmonomethyläther vom Schmp. 70.5—71.5° besitzt die Formel



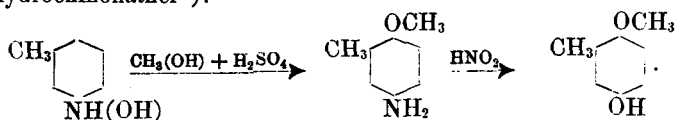
Wir bewiesen sie, indem wir den nämlichen Äther auch aus *o*-Tolyhydroxylamin auf folgendem, jeden Zweifel ausschließenden Weg darstellten<sup>2)</sup>:



<sup>1)</sup> s. dessen Diss., Zürich 1903.

<sup>2)</sup> Derselbe Äther ist von Nietzki (Ann. d. Chem. **215**, 165) schon früher dargestellt worden, ohne daß die Konstitution ganz sicher ermittelt wäre.

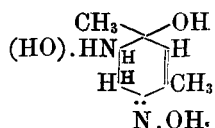
und überdies zeigten, daß er verschieden ist von dem zweitmöglichen, aus *m*-Tolylhydroxylamin zu Vergleichszwecken von uns hergestellten Toluhydrochinonäther<sup>1)</sup>:



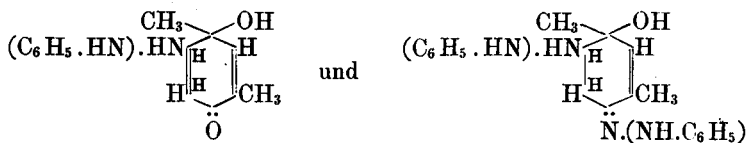
### Die Additionsfähigkeit der Chinole.

#### *Erstens: Direkte Beweise.*

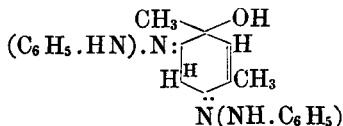
Ein weiterer, experimentell verwertbarer Prüfstein für die Zulässigkeit der oben entwickelten Hypothesen liegt in der Frage, ob die Chinole tatsächlich die Fähigkeit besitzen, mittels der ihnen eigenen Atomgruppe  $\text{>C:C.CO<}$  zwei einwertige Radikale, z. B. H, OH oder H, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, additionell aufzunehmen. Auf Grund verschiedener Versuche darf diese Frage bejaht werden. Obwohl es nicht gelang, gerade die Produkte der Wasser- oder Alkoholanlagerung zu isolieren, war es doch möglich, den Nachweis der Additionsfähigkeit für andere, in theoretischer Beziehung nicht minder brauchbare Atomkomplexe zu erbringen. Ich stellte mit meinen Privatassistenten Dr. Rudolf und Dr. Reber fest, daß sich 2,4-Dimethylchinol mit Hydroxylamin zu dem Oxim<sup>2)</sup>



und mit Phenylhydrazin zu Additionsprodukten von den Formeln<sup>2)</sup>:



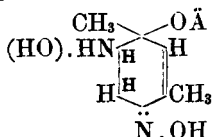
vereinigen läßt; letzteres oxydiert sich spontan zu



<sup>1)</sup> Letzterer ist von Nietzki in Mischung mit dem Isomeren als Öl erhalten worden. Der reine Äther schmilzt bei 46–46.5°.

<sup>2)</sup> Einwandfreie Beweise für diese Formeln werden in einer demnächst folgenden Mitteilung enthalten sein.

und ist daher nur als solches isolierbar. Ferner fand ich, daß sich Hydroxylamin mit dem Äthyläther des Dimethylchinols zu dem Oxim

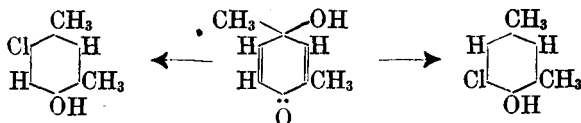


verbindet. Auch die Fähigkeit des Anilins zur Angliederung an Xylochinol konnte auf Grund von Elementaranalysen mit Bestimmtheit konstatiert werden; aus dieser Reaktion gehen zwei wohlkrystallisierte Basen von noch nicht hinreichend sicher ermittelter Konstitution hervor, deren Zusammensetzung dadurch unterschieden ist, daß in der einen eine Molekel Anilin, in der anderen deren zwei mit einer Molekel Xylochinol additionell verbunden sind.

Ebenso ist das Vermögen des Xylochinols zur Aufnahme von Benzylamin, Äthylamin, Diäthylamin, Ammoniak durch vorläufige Versuche wahrscheinlich gemacht worden<sup>1)</sup>.

#### *Zweitens: Indirekte Andeutungen.*

Die Additionsfähigkeit der Chinole geht meines Erachtens indirekt noch aus einer Reihe anderer Tatsachen hervor. So ist ihr Verhalten gegen Chlor- und Bromwasserstoff wohl am leichtesten unter dem Gesichtspunkt der » $\alpha, \beta$ -Addition« verständlich. 2,4-Xylochinol wird durch Salzsäure in ein trennbares Gemisch zweier stellungsisomerer Chlorxylenole von den einwandfrei festgestellten Formeln:



verwandelt<sup>2)</sup>. Ich vermute, daß auch hier zunächst alicyclische Anlagerungsprodukte

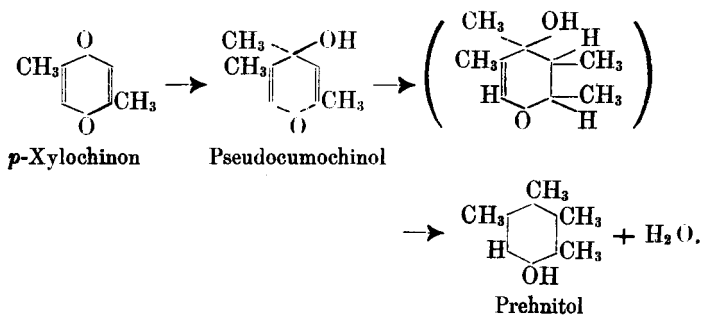


entstehen, die sich spontan unter Verlust der Elemente des Wassers und gleichzeitiger Verschiebung eines Wasserstoffatoms in die genannten Halogenxylenole umwandeln.

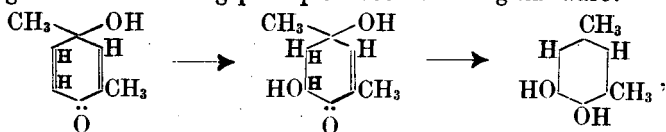
<sup>1)</sup> s. Diss. von Cadgène, Zürich 1903.

<sup>2)</sup> s. Emil Reber, Diss., Zürich 1903.

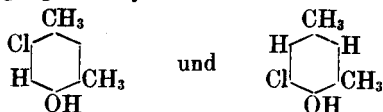
Ein weiterer bedeutsamer Hinweis auf das Additionsvermögen der Chinole läßt sich, wie mir scheint, aus einer mit Hrn. Blangey ausgeführten Untersuchung über das Verhalten gewisser Chinone gegen das Grignardsche Reagens entnehmen. Überläßt man *p*-Xylochinon der Einwirkung einer ätherischen Lösung von Methylmagnesiumjodid, so entsteht außer dem normalen Reaktionsprodukt<sup>1)</sup>, dem Pseudocumochinol, noch eine Reihe anderer Stoffe — unter ihnen das bekannte Prehnitol (s. unten die Formeln). Ich halte es für wahrscheinlich (und es soll — wenn möglich — noch streng bewiesen werden), daß beide Stoffe in genetischem Zusammenhang stehen und zwar in der Weise, daß das primär erzeugte Pseudocumochinol der Einwirkung einer weiteren Molekel Methan (Methylmagnesiumjodid) unter Bildung von Prehnitol unterliegt — etwa im Sinne der Zeichen:



Zum Schluß die Bemerkung, daß ich mir des hypothetischen Charakters und der Mängel wohl bewußt bin, welche den Versuchen zur Erklärung der Chinol-Umlagerungen anhaften. Ich verkenne keineswegs, daß eine Reihe von Fragen im vorhergehenden gar nicht oder doch nur in ungenügender Weise beantwortet sind. Warum lagert sich beispielsweise Xylochinol lediglich in *p*-Xylohydrochinon und nicht zugleich in ein Homologes des Brenzcatechins um, was bei Zugrundelegung meiner Erklärungsprinzipien ebenfalls möglich wäre:

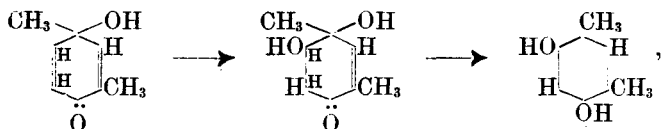


zumal beim Übergang des Xylochinols in die beiden Chlorxylenole



<sup>1)</sup> Diese Berichte **36**, 1625 [1903].

die Anlagerung des Chlorwasserstoffs nach obiger Hypothese sowohl in  $\alpha,\beta$ - wie in  $\beta,\alpha$ -Stellung stattfindet? Warum lagert sich Xylochinol unter dem Einfluß wäßriger Schwefelsäure nicht auch in Xylorcin um:



da doch alkoholische Säure Mono- und Diäther dieses Phenols aus Xylochinol erzeugt? Warum findet sich in dem unter bestimmten Bedingungen aus Xylochinol entstehenden Gemisch von Xylorcin- und Hydrochinonäthern das Hydrochinon stets als Mono-, das Xylorcin aber stets als Diäther vor?

Obwohl ich nicht in der Lage bin, derartigen Einwendungen genügend zu begegnen, hoffe ich doch, daß die von mir vorgeschlagenen Erklärungsversuche wenigstens den Wert von »Arbeits-hypothesen« haben und als solche nicht ganz nutzlos sind.

Die Bemerkungen beziehen sich selbstverständlich nur auf die Umlagerungen der Chinole in Hydrochinone, Resorcine und die Äther dieser beiden Körperklassen. Die Umwandlung der Arylhydroxylamine in Iminochinole und Chinole (mittels wäßriger Schwefelsäure), sowie in Iminochinoläther und Chinoläther (mittels alkoholischer Säure) halte ich auf Grund früherer und besonders der in den nachfolgenden Abhandlungen mitgeteilten Versuche in allen wesentlichen Punkten für aufgeklärt.

Zürich. Analyt.-chem. Laboratorium des Eidgenössischen Polytechnikums. Sommer 1903.

## 258. Eug. Bamberger: Über die Einwirkung von äthyl- und methylalkoholischer Schwefelsäure auf *as. m*-Xyl-yl-hydroxylamin. I. Xylochinoläther.

(Eingegangen am 20. März 1907.)

Führt man die in der Überschrift bezeichnete Reaktion auf kochendem Wasserbad aus, so entsteht (abgesehen von reichlichen Harzmengen) als Hauptprodukt ein neutrales Öl von der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Dasselbe ist nichts anderes als der Äthyläther des früher beschriebenen 2,4-Dimethylchinols<sup>1)</sup>; denn es vereinigt sich mit *p*-Nitrophenylhydrazin

<sup>1)</sup> Diese Berichte **33**, 3650 [1900].