

Die Lösung der Natriumsalze beider Di-Methyloxychinizine liefert mit den Lösungen der meisten Schwermetalle Niederschläge von gleicher Farbe.

Silber-, Quecksilberoxyd- und -oxydul-, Blei-, Nickel-Salze sind weiss, Kupfersalz ist tiefblau, Uransalz braunroth, Kobaltsalz blaugrün. Eisenoxydsalz schwarzbraun und Eisenoxydulsalz stahlblau.

Damit ist die Identität beider Di-Methyloxychinizine sicher erwiesen.

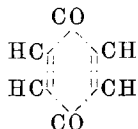
475. Heinrich Goldschmidt und Hans Schmid: Ueber die Nitrosophenole.

(Eingegangen am 15. August.)

[Dritte Mittheilung.]

Um die von dem Einen von uns aufgefundene Bildungsweise der Nitrosophenole¹⁾, durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Chinone auf ihre Allgemeinheit zu prüfen, haben wir das Thymochinon, Toluochinon und α -Naphtochinon in den Kreis unserer Untersuchung gezogen. Wie der Versuch ergeben hat, verhalten sich diese Chinone genau so wie die früher untersuchten, Benzolchinon und β -Naphtochinon, d. h. sie gehen in die entsprechenden Nitrosophenole über.

Was nun diese Verbindungen anbetrifft, so haben wir uns für berechtigt gehalten, ihnen in dieser Abhandlung nicht mehr die bisherigen Formeln zu geben, nach denen sie Phenolderivate wären, sondern dieselben als Chinonoxime zu formuliren. Ganz abgesehen davon, dass ja bereits durch die Untersuchungen des Einen von uns²⁾ zwei Nitrosonaphtole als Chinonoxime erkannt sind, scheint uns vor Allem die Anschauung maassgebend, die Kekulé in seiner Abhandlung über die Trichlorphenomalsäure³⁾ von der Constitution der Chinone entwickelt hat. Kekulé macht es sehr wahrscheinlich, dass, entgegen der bisher am meisten gebrauchten Superoxyd-Formel, das Chinon als ein Diketon von der Constitution:

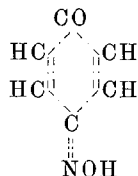


¹⁾ Diese Berichte XVII, 213.

²⁾ Diese Berichte XVII, 801.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 223, 247.

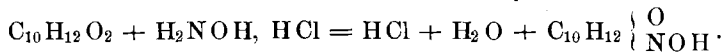
aufzufassen sei. Wenn nun aber die Chinone so constituirt sind, so werden sie sich gegen Hydroxylamin nicht anders verhalten, als andere Diketone, d. h. es wird Sauerstoff durch die Oximidogruppe NOH ersetzt werden. Dem Einwirkungsprodukt des Hydroxylamins auf das gewöhnliche Chinon, dem Nitrosophenol, muss dann die Formel:



zukommen. — Wir geben nun die von uns ausgeführten Versuche:

1. Thymochinon.

Wir bereiteten uns das Thymochinon in der Weise, dass wir Thymol der Einwirkung von Natriumalkoholat und Amylnitrit aussetzten. Das entstandene Nitrosothymol wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Zinn durch Zink ausgefällt, und das in der entzinneten Lösung enthaltene salzsaure Amidothymol mit einer Chromsäuremischung zu Thymochinon oxydirt, das aus der Flüssigkeit ausfiel und durch Filtration gewonnen wurde. Die Ausbeute näherte sich der nach der Theorie zu erwartenden. Das Thymochinon verhält sich gegen freies Hydroxylamin genau so, wie das gewöhnliche Chinon; es wird unter stürmischer Gasentwicklung zum entsprechenden Hydrochinon, dem Hydrothymochinon, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$, reducirt, das an seinem Schmelzpunkte 138°C . (Carstanjen¹⁾) giebt 139.5° an) erkannt wurde. Salzsaures Hydroxylamin hingegen wirkt auch bei diesem Chinon in anderer Weise, indem es dasselbe in ein Nitrosophenol überführt:



Die Reaktion wird am besten in der Weise ausgeführt, dass man das Thymochinon in der zwanzig- bis dreissigfachen Menge Weingeist löst, die berechnete Menge salzsaures Hydroxylamin, sowie einige Tropfen verdünnter Salzsäure hinzufügt und die Mischung 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird ein Theil des Alkohols verjagt und Wasser zugesetzt, wobei sich ein gelblicher Körper abscheidet. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird er in kleinen Nadelchen vom Schmelzpunkt 160° erhalten. Die Analyse stimmte auf die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$.

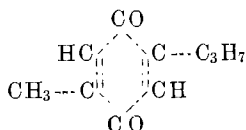
	Gefunden	Berechnet
N	8.08	7.82 pCt.

¹⁾ Journal für pr. Chemie [2], 3, 54.

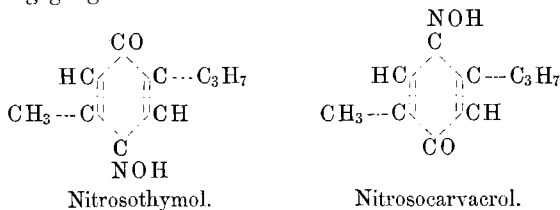
Die Substanz löste sich in Alkalien mit rothgelber Farbe, Säuren fällten sie aus dieser Lösung unverändert aus. Die ammoniakalische Lösung gab beim Versetzen mit Silbernitratlösung einen braunen Niederschlag, der das Silbersalz der Verbindung $C_{10}H_{12}AgNO_2$ darstellte.

	Gefunden	Berechnet
Ag	37.53	37.76 pCt.

Da die Substanz die Liebermann'sche Nitrosoreaktion gab und auch sonst das Verhalten eines Nitrosophenols zeigte, so konnten wir gestützt auf Schmelzpunkt und Analysenresultate annehmen, dass sich Nitrosothymol gebildet hatte. Indessen schien uns doch noch eine nähere Untersuchung des Körpers nothwendig, denn bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Thymochinon kann nicht allein Nitrosothymol, sondern auch das isomere Nitrosocarvacrol entstehen, dessen Schmelzpunkt ($153^{\circ} C.$) dem des Nitrosothymols so nahe liegt, dass eine Verwechslung nicht unmöglich gewesen wäre. Es handelte sich also darum, zu entscheiden, ob das Thymochinon:



in Nitrosothymol oder Nitrosocarvacrol oder in ein Gemenge von beiden übergegangen sei.



Zur Entscheidung dieser Frage wurde der Körper mit einer alkalischen Lösung von Ferridcyanalium gekocht. Hierbei resultirte ein Nitrokörper, der aus heissem Wasser umkrystallisirt bei $142^{\circ} C.$ schmolz. Der Schmelzpunkt des Nitrothymols wird zu $140^{\circ} C.$ angegeben, der des Nitrocarvacrols zu $77-78^{\circ} C.$

Um die Identität unserer Verbindung mit dem Nitrosothymol ganz sicher nachzuweisen, verwandelten wir sie noch in ihr Natriumsalz und liessen auf dieses Benzoylchlorid einwirken. Wir erhielten so einen Körper, dessen Analyse auf die Benzoylverbindung $C_{10}H_{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{NO} \\ \text{O} \end{array} \right\} \text{CO} C_6H_5$ stimmte.

	Gefunden	Berechnet
N	4.58	4.95 pCt.

Der Schmelzpunkt der Verbindung lag bei 110—111°. R. Schiff¹⁾ giebt für den Benzoyläther des Nitrosothymols den Schmelzpunkt 110° an.

So war also nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Thymochinon ausschliesslich Nitrosothymol entsteht, dass also nur das der Methylgruppe benachbarte Sauerstoffatom im Thymochinon durch die Isonitrosogruppe ersetzt wird.

Wir haben uns ferner bemüht, das Thymochinon in einen Diisnitrosokörper überzuführen, doch ohne Erfolg. Auch die Darstellung eines Methyläthers des Nitrosothymols wurde versucht, doch gelang dieselbe nicht. Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Nitrosothymolsilber wurde neben wenig schmierigen Substanzen nur regenerirtes Nitrosothymol erhalten.

2. Toluchinon.

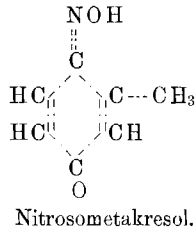
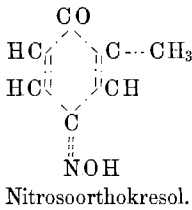
Das Toluchinon stellten wir, ausgehend von Orthokresol, in analoger Weise dar, wie das Thymochinon. Orthokresol wurde durch Amylnitrit in das kürzlich von Nölting und Kohn²⁾ beschriebene Nitrosoorthokresol übergeführt, dieses reducirt und das entstandene Amidokresol zu Toluchinon oxydirt. Dieses wurde durch Extraktion mit Aether isolirt. Kocht man eine concentrirte Toluchinonlösung mit salzsaurem Hydroxylamin, so findet Bräunung und Zersetzung statt, und der Mischung lässt sich kein fassbares Produkt entziehen. Es ist daher am besten, das Toluchinon in seinem zweihundertfachen Gewicht Wasser zu lösen, hiezu eine Lösung von salzsaurem Hydroxylamin zuzufügen und 24 Stunden stehen zu lassen. Dann äthert man aus, behandelt die ätherische Lösung mit Thierkohle, engt sie ein und versetzt mit Ligroin. Hierauf scheiden sich fast weisse Nadelchen ab. Diese zersetzen sich zwischen 130 und 140°, lösen sich in Alkalien mit rothbrauner Farbe und zeigen die Liebermann'sche Nitrosoreaktion. Offenbar hatte sich also aus dem Toluchinon ein Nitrosokresol, $C_7H_7NO_2$, gebildet, was auch die Analyse bestätigte.

	Gefunden	Berechnet
N	10.26	10.22 pCt.

Es handelte sich nun darum, zu entscheiden, ob das Nitrosoorthokresol oder das Nitrosometakresol entstanden war.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1500.

²⁾ Diese Berichte XVII, 370.



Zu diesem Zwecke wurde die Substanz in Eisessig gelöst und concentrirte Salpetersäure zu dieser Lösung hinzugefügt. War Nitrosoorthokresol vorhanden, so musste sich Dinitroorthokresol (F. P. 85—86°) bilden, lag hingegen Nitrosometakresol vor, Trinitrometakresol (F. P. 105—106°). Unser Versuch ergab nun, dass sich bei der Nitrirung einzig und allein Dinitroorthokresol bildete. Alle Krystallisationen des Nitrirungsproductes zeigten den Schmelzpunkt 85° C., die Stickstoffbestimmung bestätigte die Formel $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)_2\text{OH}$.

	Gefunden	Berechnet
N	13.89	14.14 pCt.

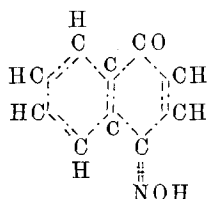
Das Toluchinon geht also durch salzsaures Hydroxylamin in Nitrosoorthokresol über.

3. α -Naphtochinon.

Wir stellten uns das α -Naphtochinon nach der Angabe von Liebermann¹⁾ aus dem Azofarbstoff dar, welcher durch die Einwirkung der Diazobenzolsulfosäure auf α -Naphtol erhalten wird. Dieser Farbstoff, Benzolsulfosäureazo- α -naphtol, wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt und das hierbei gebildete α -Amido- α -naphtol mit Chromsäuremischung oxydirt. Das so gewonnene α -Naphtochinon stellte gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 125° C. dar. Durch Kochen einer Lösung des Chinons in der 20fachen Menge Weingeist mit salzsaurem Hydroxylamin und etwas Salzsäure wurde eine Flüssigkeit erhalten, die auf Wasserzusatz einen gelblichen Niederschlag ausschied, der aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt wurde. So wurden gelbliche Nadelchen erhalten, die sich bei ca. 190°, ohne vorher zu schmelzen, zersetzten. Die Verbindung löste sich leicht in Alkalien mit gelbbrauner Farbe, Säuren fällten sie aus dieser Lösung unverändert aus. Sie war im Stande, ein rothbraunes Silbersalz zu liefern.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1795.

Der Körper war nichts anderes als α -Nitroso- α -naphтол.



Wir überzeugten uns von der Identität in der Weise, dass wir uns das Nitrosonaphтол auf die gewöhnliche Weise, aus α -Naphтол und salpetriger Säure, darstellten und die Eigenschaften des so erhaltenen Körpers mit denen des Hydroxylaminderivates verglichen. Es zeigte sich vollständige Gleichheit der Reaktionen.

Der Schmelzpunkt des α -Nitroso- α -naphтоls findet sich gewöhnlich zu 175° angegeben. Wir haben aber gefunden, dass ein ganz reines Präparat, sei es nun auf die eine oder die andere Weise bereitet, sich bei ca. 190° ohne vorhergehende Schmelzung zersetzt.

Eine Stickstoffbestimmung des aus Hydroxylamin und α -Naphтоchinon bereiteten Körpers stimmte auf die Formel $C_{10}H_7NO_2$.

	Gefunden	Berechnet
N	8.19	8.09 pCt.

Es gelang uns nicht, das zweite Sauerstoffatom im α -Naphтоchinon durch die Isonitrosogruppe zu ersetzen. Versuche, einen Methyläther des α -Nitroso- α -naphтоls zu erhalten, führten bis jetzt zu keinem Resultat.

Diese Versuche zeigen, dass die Bildungsweise der Nitrosophenole aus den Chinonen durch Einwirkung des salzsauren Hydroxylamins eine ganz allgemeine ist. In allen Chinonen lässt sich ein Sauerstoffatom durch die Oximidogruppe ersetzen. Beide Sauerstoffatome hingegen können nur in jenen Chinonen durch Oximidogruppen ersetzt werden, in welchen die beiden Carbonylgruppen sich in der Orthostellung befinden, wie im Phenanthrenchinon, im β -Naphтоchinon. Dies steht in Uebereinstimmung mit der zuerst von Ceresole¹⁾ veröffentlichten Regel, dass nur jene Diketone, in denen sich die beiden Carbonylgruppen in benachbarter Stellung befinden, gegen zwei Moleküle Hydroxylamin zu reagiren im Stande sind.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 813.