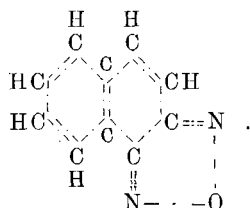


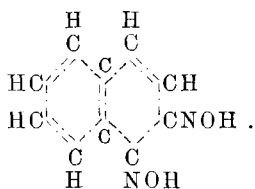
476. Heinrich Goldschmidt und Hans Schmid: Zur Kenntniss der Orthonitrosonaphtole.

(Eingegangen am 15. August.)

Der Eine von uns hat gezeigt<sup>1)</sup>, dass die beiden Orthonitrosonaphtole, das  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtol und das  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtol, beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin auf 150<sup>o</sup> in eine Verbindung von der Formel  $C_{10}H_6N_2O$  übergehen, einen Körper, dem das folgende Constitutionsschema zukommen muss:



Diese Substanz ist aufzufassen als das Anhydrid eines Diisonitrosonaphtalindihydriirs, eines Körpers, der sich vom Naphtalindihydriir,  $C_{10}H_{10}$ , ableitet durch Ersetzung von vier Wasserstoffatome durch zwei Isonitrosogruppen NOH. Diese Verbindung hätte dann folgende Constitutionsformel:



Es ist uns nun gelungen, diese Verbindung darzustellen. Wir gingen hierbei aus vom  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtol, das man in beliebigen Quantitäten aus  $\beta$ -Naphtol durch die Einwirkung von Amylnitrit erhalten kann. Das Nitrosonaphtol wurde in möglichst wenig heissem Methylalkohol gelöst, und diese Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin im anderthalbfachen Gewicht des angewandten Nitrosonaphtols, sowie mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt. Diese Mischung wurde dann einige Tage lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dieser Zeit wurde die Lösung in Wasser gegossen, wobei sich ein hellgelber Körper abschied. Dieser wurde abfiltrirt, gewaschen und in sehr verdünnter Natronlauge gelöst. Hierbei scheiden sich geringe Mengen des schon beschriebenen Anhydrids,  $C_{10}H_6N_2O$ , ab. Die fil-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 213, 801.

trirte Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und der abgeschiedene gelbe Körper mit viel Wasser ausgekocht. Aus der wässrigen Lösung schieden sich beim Erkalten gelbe Nadelchen ab, die zum Zweck vollständiger Reinigung in heissem Benzol gelöst und durch Zusatz von Ligroïn aus dieser Lösung ausgefällt wurden. So gereinigt, schmolzen sie bei 149° C., doch trat schon bei 140° eine starke Bräunung ein. Die Analyse bewies die Formel  $C_{10}H_8N_2O_2$ .

	Gefunden		Berechnet
C	63.59	—	63.83 pCt.
H	4.74	—	4.25 »
N	14.39	14.85	14.89 »

Nach seiner Bildungsweise aus dem  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtol, das ja, wie früher gezeigt wurde, als ein  $\beta$ -Naphtochinon- $\alpha$ -oxim aufzufassen ist, kann der Körper nichts anderes sein, als das Diisonitronaphtalindihydrür.

Dieses ist in Alkalien mit rothgelber Farbe löslich und liefert ein rothes Natriumsalz, das am besten durch Versetzen der ätherischen Lösung der Verbindung mit Natriumalkoholat erhalten wird. Auch ein schön orangerotes Silbersalz wurde erhalten. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit dunkelrother Farbe, Wasser fällt ihn aus dieser Lösung unverändert wieder aus. Eigenthümlich ist seine grosse Tendenz, in das Anhydrid  $C_{10}H_6N_2O$  überzugehen. Acetylchlorid bewirkt sofort diese Umwandlung, die auch beim Erwärmen der schwefelsauren Lösung erfolgt. Am raschesten aber geht die Anhydridbildung in alkalischer Lösung vor sich. Man braucht die Lösung der Substanz in Natronlauge oder Ammoniak nur zu erwärmen, um sofort die Abscheidung eines Oels zu bemerken, das beim Erkalten zu den charakteristischen Nadeln des Anhydrids erstarrt. Selbst in der Kälte scheiden alkalische Lösungen beim Stehenlassen das Anhydrid aus.

Es war zu erwarten, dass ebenso, wie die beiden Orthonitronaphtole ein und dasselbe Anhydrid,  $C_{10}H_6N_2O$ , geben, aus beiden auch ein und dasselbe Diisonitronaphtalindihydrür zu gewinnen wäre. Dies ist auch wirklich der Fall.  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtol, aus  $\beta$ -Naphtochinon und Hydroxylamin dargestellt, wurde in ganz gleicher Weise behandelt, wie dies oben bei der Darstellung des Diisonitronaphtalindihydrürs angegeben ist. Hierbei resultirte eine Verbindung, die dessen Schmelzpunkt und chemische Eigenschaften besass. Eine Stickstoffbestimmung bewies die Formel  $C_{10}H_8N_2O_2$ .

	Gefunden	Berechnet
N	14.86	14.89 pCt.

In der Beobachtung, dass beide Orthonitronaphtole ein und dieselbe Diisonitrosoverbindung liefern, liegt abermals ein Beweis dafür, dass diese Körper als Naphtochinonoxime zu betrachten sind.

Wir haben auch das Verhalten der beiden Orthonitrosonaphtole gegen alkalische Hydroxylaminlösung untersucht. Während diese beiden Verbindungen sonst ein gleichartiges Verhalten zeigen, verhalten sie sich gegen dieses Reagens durchaus verschiedenartig.

Die grüne Natriumverbindung des  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtols wurde in Wasser gelöst, mit einer alkalisch gemachten Lösung von salzsaurem Hydroxylamin versetzt und einige Stunden unter Rückfluss gekocht. Hierbei fand eine Gasentwicklung statt, die Flüssigkeit färbte sich dunkel und nach Beendigung der Reaktion fand sich am Boden des Gefässes eine kompakte, zusammengeschmolzene Masse, die nichts anderes war als das Anhydrid,  $C_{10}H_6N_2O$ . Wir erhielten aus 5 g des Natriumsalzes 3 g rohes Anhydrid. Dieses wurde mit Ligroin gekocht, und beim Erkalten der Ligroinlösung schieden sich die charakteristischen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt  $78^\circ C$ . aus. Der Analyse unterworfen, gaben sie auf  $C_{10}H_6N_2O$  stimmende Zahlen.

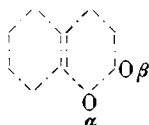
	Gefunden	Berechnet
N	16.23	16.47 pCt.

Der Körper  $C_{10}H_6N_2O$  war das Hauptprodukt der Reaktion. Die anderen hierbei entstandenen Substanzen konnten nicht isolirt werden. Vielleicht war ein Theil des Nitrosonaphtols zu  $\beta$ -Naphtohydrochinon reducirt worden, wie ja auch Nitrosophenol nach den Angaben von Heppé<sup>1)</sup> durch alkalische Hydroxylaminlösungen zu Hydrochinon umgewandelt werden soll.

Das  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtol, in ähnlicher Weise behandelt wie sein Isomeres, gab nur geringe Spuren des Körpers  $C_{10}H_6N_2O$ . Aus der dunkel gefärbten Flüssigkeit liess sich keine fassbare Substanz isoliren. Einige Reaktionen machen die Anwesenheit eines Amidonaphtols wahrscheinlich.

Zur Erklärung dieses verschiedenartigen Verhaltens der beiden Orthonitrosonaphtole dürfte vielleicht folgende Betrachtung genügen:

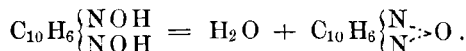
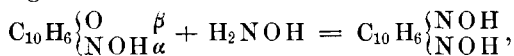
Von den beiden Sauerstoffatomen des  $\beta$ -Naphtochinons



zeigt das in der  $\beta$ -Stellung befindliche eine grössere Tendenz gegen die Isonitrosogruppe ausgetauscht zu werden als das andere. Beweis hierfür ist, dass bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf  $\beta$ -Naphtochinon nur das  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtol,  $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix} O & \alpha \\ \text{NOH} & \beta \end{matrix}\right.$ , entsteht, und nicht

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1654.

die isomere Verbindung  $C_{10}H_6 \begin{matrix} O \\ \beta \\ \text{NOH} \alpha \end{matrix}$ . Letztere enthält nun noch das  $\beta$ -Sauerstoffatom, bei der Einwirkung der alkalischen Hydroxylaminlösung wird dieses sofort, ehe noch eine Reduktionswirkung in erheblichem Maasse eintreten kann, durch die NOH-Gruppe ersetzt werden, so dass Diisonitrosonaphtalindihydriir gebildet wird, das aber bei Gegenwart von Alkali sofort Wasser abspaltet und in das Anhydrid übergeht.



Im  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtol hingegen ist nur noch das minder reaktionsfähige  $\alpha$ -Sauerstoffatom vorhanden. Bevor dieses durch NOH ersetzt werden kann, hat das freie Hydroxylamin seine reducirende Wirkung schon ausgeübt, und daher erklärt sich die äusserst geringe Ausbeute an Anhydrid.

Die Untersuchung der Diisonitrosoverbindungen des Naphtalins wird fortgesetzt. Namentlich gedenken wir im nächsten Wintersemester Reduktions- und Oxydationsversuche in Angriff zu nehmen.

Zürich. Laboratorium des Prof. V. Meyer.

#### 477. Heinrich Goldschmidt und Robert Zürrer: Zur Kenntniss des Camphers.

(Eingegangen am 15. August.)

[Erste Mittheilung.]

Hr. Dr. E. Nägeli hat in der letzten Zeit im hiesigen Laboratorium Untersuchungen über Campher<sup>1)</sup> ausgeführt, deren Hauptergebnisse die folgenden waren:

Campher wird durch Hydroxylamin in eine Verbindung,  $C_{10}H_{17}NO$ , das Camphoroxim, übergeführt.

Camphoroxim geht durch die Einwirkung von Acetylchlorid in ein destillirbares, öliges Anhydrid,  $C_{10}H_{15}N$ , über.

Dieses Anhydrid liefert beim Erwärmen mit alkoholischem Kali ein Isomeres des Camphoroxims, das Isocamphoroxim.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 494, 2981; XVII, 805.