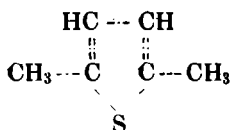


Dieser Schmelzpunkt und die relative Schwerlöslichkeit des Esters in Aether scheinen eher dafür zu sprechen, dass meine Thiophendicarbonsäure der Terephtalsäure correspondirt, doch möchte ich diesen Schluss nur mit allem Vorbehalt aussprechen.

Unter dieser Voraussetzung wäre das Thioxen durch die Formel



auszudrücken.

Hoffentlich gelingt es mir bald, weitere Beiträge zur Aufklärung dieser Frage zu bringen.

Zürich. Laboratorium des Prof. V. Meyer.

### 113. Heinrich Goldschmidt und Hans Schmid: Ueber die Nitrosophenole.

[IV. Mittheilung.]

(Eingegangen am 24. Februar: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor kurzem haben wir gezeigt, dass die von dem Einen von uns gefundene Bildungsweise der Nitrosophenole aus Chinonen durch die Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin eine allgemeine ist, indem es uns gelungen war, eine ganze Reihe von Nitrosophenolen aus Chinonen darzustellen<sup>1)</sup>. Im Anschluss daran theilen wir die

Ueberführung von Phloron in Nitrosoparaxylol mit. Das Phloron stellten wir uns aus einem Amido-*p*-Xylol dar, welches wir der Freundlichkeit des Hrn. Prof. Victor Meyer verdankten. Das Amidoxylol wurde in verdünnter schwefelsaurer Lösung mit einer Lösung von Kaliumbichromat versetzt. Sehr bald schied sich neben einem violetten Farbstoff das Phloron in reichlicher Menge ab. Es wurde durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt. Der Schmelzpunkt unseres Präparates lag bei 123.5°. Zur Ueberführung in das Nitrosoparaxylol wurde es in Weingeist gelöst, mit etwas mehr als der theoretischen Menge salzsauren Hydroxylamins und einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt, und die Mischung ca. eine

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2060.

Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Sodann wurde der Alkohol zur Hälfte verdampft und die Reaktionsmasse in Wasser gegossen. Das Nitrosoxylenol schied sich in Form eines blassgelben Niederschlages ab. Aus heissem Wasser umkrystallisirt stellte es blassgelbe, feine Nadelchen vom Schmelzpunkt  $163^{\circ}$  vor. In Alkalien löste es sich mit rothgelber Farbe. Mit Phenol und Schwefelsäure gab es die Liebermann'sche Reaction. Die Analyse bewies die Formel  $C_8H_9NO_2$ .

0.2161 g Substanz gaben 0.5025 g Kohlensäure und 0.1226 g Wasser.

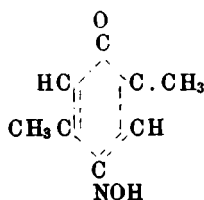
0.1283 g gaben 10.8 ccm feuchten Stickstoff bei  $17^{\circ}$  und 724 mm

Druck.

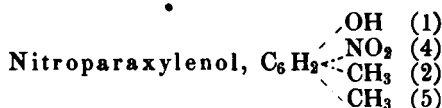
	Gefunden	Berechnet
C	63.42	63.57 pCt.
H	6.30	5.96 »
N	9.29	9.27 •

Nitrosoparaxylenol wurde zuerst von Oliveri<sup>1)</sup> durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf Paraxylenol gewonnen. Oliveri giebt den Schmelzpunkt  $160-165^{\circ}$  an. Dass sein Präparat mit unserem identisch ist, geht auch aus den Eigenschaften des weiter unten zu beschreibenden Nitroxylenols hervor, das dem von Oliveri gewonnenen sehr ähnlich ist.

Nach der neuen Bildungsweise ist das Nitroso-*p*-Xylenol als Phloronoxim



aufzufassen.



Phloronoxim wurde in alkalischer Lösung mit Ferridcyankalium oxydirt. Die Oxydationsmischung wurde nach den von R. Schiff<sup>2)</sup> für die Umwandlung des Nitrosothymols in Nitrothymol angegebenen Verhältnissen bereitet. Die Oxydation verlief übrigens in diesem Falle viel glatter und gab weit bessere Ausbeute, als bei der Darstellung von Nitrothymol. Sobald die Flüssigkeit beim Erwärmen auf dem Wasserbade eine rein gelbe Farbe angenommen hatte, wurde sie an-

<sup>1)</sup> Gazz. chim. 1882, 161—167.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 1500.

gesäuert und das ausgeschiedene Nitroxylenol abfiltrirt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist wurde es gereinigt. Es bildete im reinen Zustande, wie auch Oliveri von dem von ihm erhaltenen Körper angiebt, feine, blassgelbe Nadelchen, die sich in Alkohol, Aether und heissem Wasser lösten. Den Schmelzpunkt fanden wir bei  $122^{\circ}$ , während Oliveri  $115^{\circ}$  angiebt. Das Nitroparaxylenol löst sich in Alkalien mit rein gelber Farbe auf. Eine Stickstoffbestimmung bewies die Formel  $C_8H_9NO_3$ .

0.1506 g gaben 11.5 ccm feuchten Stickstoff bei  $20^{\circ}$  und 724 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	8.31	8.38 pCt.

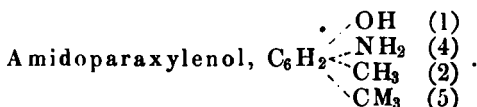
#### Salzsaures Amidoparaxylenol, $C_6H_2(CH_3)_2(OH)NH_2, HCl$ .

Phloronoxim wurde mit mässig concentrirter Salzsäure und Zinn erwärmt. In kurzer Zeit war es in Lösung gegangen. Die Flüssigkeit wurde durch Schwefelwasserstoff entzint und unter Einleiten eines Schwefelwasserstoffstromes eingedampft. Es schieden sich fast weisse Krystalle ab, die sich durch die Analyse als salzsaures Amidoparaxylenol erwiesen.

0.1552 g Substanz geben 0.1807 g AgCl.

	Gefunden	Berechnet
Cl	20.17	20.45 pCt.

Das salzsaure Amidoxylenol gab beim Behandeln mit einer verdünnten Chromsäuremischung fast quantitativ Phloron, das durch sein Aussehen und den Schmelzpunkt als solches erkannt wurde.



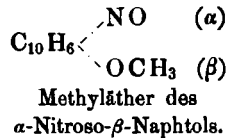
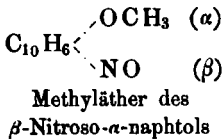
Das salzsaure Salz wird in wenig Wasser gelöst und mit einer concentrirten Sodalösung versetzt. Sofort entsteht ein weisser Niederschlag von Amidoparaxylenol, der abfiltrirt, gewaschen und getrocknet wird. Der Körper bildet weisse Schüppchen, die sich beim Erhitzen bei ca.  $180^{\circ}$  zersetzen. Die Substanz wurde einer Stickstoffbestimmung unterworfen.

0.152 g gaben 14.4 ccm feuchten Stickstoff bei  $18^{\circ}$  und 709 mm Druck.

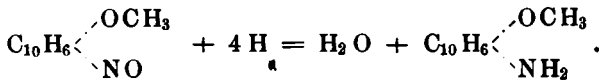
	Gefunden	Berechnet
N	10.18	10.22 pCt.

Für die Auffassung der beiden Orthonitrosonaphtole als Naphtochinonoxime hat der Eine von uns<sup>1)</sup> einen Beweis erbracht, der darauf basirt war, dass bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf die Orthonitrosonaphtole stets ein und derselbe Körper entstand, ob man nun vom  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtol oder vom  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtol ausging. Obgleich bisher stichhaltige Einwände gegen diese Art der Beweisführung nicht erbracht werden konnten, so haben wir doch noch andere Versuche angestellt, welche ebenfalls die Richtigkeit unserer Auffassung der Orthonitrosonaphtole ergaben.

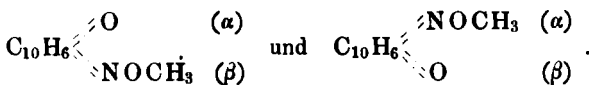
Der Gedankengang des neuen Constitutionsbeweises ist der folgende: Unter Annahme der alten Constitutionsformeln der beiden Orthonitrosonaphtole sind ihre Methyläther folgendermaassen zu schreiben:



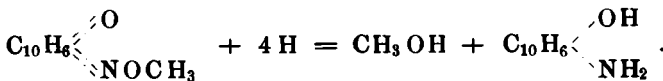
Körper von dieser Constitution müssten mit Reduktionsmitteln behandelt in amidinartige Verbindungen von der allgemeinen Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{l} \diagup \text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$  übergehen, wie es in der folgenden Gleichung ausgedrückt ist:



Fasst man hingegen die Orthonitrosonaphtole als Naphtochinonoxime auf, so kommen den beiden Methyläthern die folgenden Formeln zu:



So constituirte Verbindungen aber müssen bei der Reduktion offenbar unter Abspaltung von Methylalkohol Amidonaphtole liefern.



Die bei unseren Versuchen angewandten Methyläther wurden aus den Silbersalzen der Nitrosonaphtole mittelst Jodmethyl dargestellt. Das  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtol war aus  $\beta$ -Naphtochinon und Hydroxylamin

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

bereitet, das  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphthol aus  $\beta$ -Naphtholnatrium und Amylnitrit.

Der Methyläther des  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -Naphthols (F. P. 95<sup>0</sup>)<sup>1)</sup> wurde mit Zinnchlorür und Salzsäure unter gelindem Erwärmen reducirt, die entstandene Lösung mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit und im Schwefelwasserstoffstrom concentrirt. Sie wurde durch Alkalien nicht gefällt, wie dies zu erwarten gewesen wäre, wenn sich

eine Verbindung  $C_{10}H_6$   $\begin{matrix} \diagup OCH_3 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$ , ein Anisidin der Naphthalinreihe,

gebildet hätte. Ferner gab die Flüssigkeit die für das  $\beta$ -Amido- $\alpha$ -Naphthol charakteristische Reaktion, dass sie mit Ammoniak versetzt und mit Luft geschüttelt violette, metallglänzende Häute von Imido-

oxynaphthalin  $C_{10}H_6$   $\begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown O \end{matrix}$  ausschied<sup>2)</sup>. Daraus geht also hervor,

dass das Reduktionsprodukt  $\beta$ -Amido- $\alpha$ -Naphthol war, was aber nur unter der Annahme der Chinonoxim-Formel zu erklären ist.

In gleicher Weise wurde der Methyläther des  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphthols der Reduktion unterworfen. Die vom Zinn befreite Lösung gab ebenfalls mit Alkalien keinen Niederschlag, mit Ammoniak versetzt färbte sie sich rasch gelbbraun, und auf Zusatz einer verdünnten Chromsäuremischung schieden sich in grosser Menge die charakteristischen gelbrothen Nadelchen des  $\beta$ -Naphtochinons aus, lauter Reaktionen, die dem  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -Naphthol zukommen.

Um das Reduktionsprodukt ganz sicher als solches zu identificiren, haben wir noch folgenden Versuch angestellt:

Bekanntlich giebt eine Lösung des salzsauren  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -Naphthols mit Pikrinsäure einen gelben Niederschlag<sup>3)</sup>. Wir stellten denselben dar, indem wir  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphthol mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirten und die entzinnte Lösung mit Pikrinsäure fällten. Der gereinigte Körper schmolz bei 109–110<sup>0</sup>. Nun versetzten wir die durch Reduktion des Methyläthers erhaltene Lösung ebenfalls mit Pikrinsäure und gewannen so einen Niederschlag, der den gleichen Schmelzpunkt und sonst auch die gleichen Eigenschaften zeigte, wie der aus  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -Naphthol gewonnene. Damit ist bewiesen, dass bei der Reduktion des Methyläthers diese Verbindung entsteht, und nicht

eine Verbindung  $C_{10}H_6$   $\begin{matrix} \diagup OCH_3 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$ .

<sup>1)</sup> Fuchs, diese Berichte VIII, 630.

<sup>2)</sup> Liebermann, diese Berichte XIV, 1312.

<sup>3)</sup> Jacobsen, diese Berichte XV, 806.

Somit haben auch diese Versuche für die Chinonoximformeln der Orthonitrosonaphtole entschieden.

Wir sind gegenwärtig damit beschäftigt, die Einwirkung von Methylhydroxylamin auf die Chinone zu studiren und hoffen über die Resultate dieser Untersuchung bald berichten zu können.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

#### 114. Georg Nuth: Ueber die Einwirkung von *p*-Amidodimethylanilin auf Aldehyde.

(Eingegangen am 24. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem hat Hr. Dr. A. Calm gezeigt, dass Benzaldehyd sich mit grösster Leichtigkeit mit *p*-Amidodimethylanilin unter Wasseraustritt zu einer Verbindung  $C_6H_5CH=N-C_6H_4N(CH_3)_2$ , Benzylidenamidodimethylanilin vereinigt<sup>1)</sup>. Ich habe nun untersucht, ob auch andere Aldehyde der Base gegenüber eine gleiche Reaktionsfähigkeit besitzen und erlaube mir die bis jetzt erzielten Versuche hier mitzutheilen.

##### 1. Salicylaldehyd.

Die alkoholischen Lösungen des Aldehyds und des *p*-Amidodimethylanilins wurden zusammengeworfen. Nach kurzer Zeit schieden sich in reichlicher Menge schöne Krystalle aus. Nach einmaligem Umkrystallisiren wurden sie rein erhalten. Sie schmolzen bei 134° und waren der Analyse zufolge *o*-Oxybenzylidenamidodimethylanilin  $C_6H_4(OH)CH=N-C_6H_4N(CH_3)_2$ .

0.1974 g Substanz gaben 21.5 ccm feuchten Stickstoff bei einem Barometerstand von 721.5 mm und einer Temperatur von 18°.

	Gefunden	Berechnet
N	11.91	11.67 pCt.

Der Körper löst sich leicht in Alkohol und Aether, beim Stehen an der Luft färbt er sich bald roth.

##### 2. Cuminol.

Aldehyd und Base in alkoholischer Lösung zusammengebracht reagiren sofort auf einander. Es scheiden sich glänzende, kleine Krystalle ab, die aus Alkohol umkrystallisirt werden. Der Schmelz-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2938.