

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

[V. Mittheilung.]

(Eingegangen am 10. August.)

Dafür, dass die Orthonitrosnaphtole als Chinonoxime aufzufassen sind, haben wir schon verschiedene Beweise angeführt¹⁾. Eine neue Stütze für diese Anschauung bietet der Verlauf der Einwirkung von salzsaurem Methylhydroxylamin auf β -Naphtochinon.

Je nachdem den Nitrosnaphtolen die Naphtol- oder die Chinonformel zukommt, ist die Formel ihrer Methyläther $C_{10}H_6$ $\begin{matrix} \nearrow OCH_3 \\ \searrow NO \end{matrix}$

oder $C_{10}H_6$ $\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow NOCH_3 \end{matrix}$ zu schreiben. Nun ist es aber klar, dass durch

die Einwirkung von salzsaurem Methylhydroxylamin H_2NOCH_3 , HCl auf β -Naphtochinon, wenn überhaupt Reaction stattfindet, nur eine Verbindung von der zweiten Formel entstehen kann. Es ist diese dann mit einem der beiden *o*-Nitrosnaphtolmethyläther entweder identisch oder aber nicht identisch. Im ersteren Fall sind die *o*-Nitrosnaphtoläther und die *o*-Nitrosnaphtole selbst Chinonderivate, im letzteren hingegen wird man zu den alten Anschauungen über die Nitrosnaphtole zurückkehren müssen.

Das salzsaure Methylhydroxylamin, das wir zu unseren Versuchen benötigten, stellten wir uns nach der Vorschrift von Petraczek²⁾ aus dem Methyläther des Benzaldoxims durch Behandlung mit Salzsäure dar. Die Einwirkung auf das β -Naphtochinon wurde in der Weise vorgenommen, dass das Chinon in wenig Alkohol gelöst mit etwas mehr als der berechneten Menge salzsaurem Methylhydroxylamin und einigen Tropfen verdünnter Salzsäure zusammengebracht und die Mischung eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Dann wurde die Lösung in Wasser gegossen, der entstandene, aus feinen, gelben Nadelchen bestehende Niederschlag abfiltrirt und aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt. So gereinigt besass der entstandene Körper den Schmelzpunkt 93° . Die Analyse zeigte, dass ihm die Formel $C_{11}H_9NO_2$ zukam.

0.1031-g Substanz gaben 7.15 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 724 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	7.73	7.49 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 213, 801, 2066; XVIII, 568.

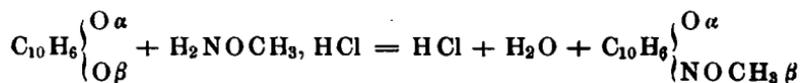
²⁾ Diese Berichte XVI, 827.

Der Verbindung kommt also die Zusammensetzung eines Nitrosnaphtolmethyläthers zu und der Schmelzpunkt deutet darauf hin, dass der Methyläther des β -Nitroso- α -naphtols, der nach Fuchs ³⁾ bei 95° schmilzt, entstanden ist. Um uns zu überzeugen, ob dieser Körper wirklich vorliegt, behandelten wir unser Präparat mit concentrirter Schwefelsäure. Es löste sich darin genau so wie der Methyläther von Fuchs mit rother Farbe.

Wir haben kürzlich über das Verhalten dieses Methyläthers bei der Reduction mit Zinnchlorür berichtet und angeführt, dass sich hierbei β -Amido- α -naphtol bildet. Als wir das Einwirkungsproduct von Methylhydroxylamin auf β -Naphtochinon mit Zinnchlorür behandelten, erhielten wir nach dem Ausfällen des Zinns eine Lösung, die durch Alkalien nicht gefällt wurde und die mit Ammoniak versetzt und mit Luft geschüttelt die charakteristischen, violetten, metallglänzenden Häute von Imidooxynaphtalin $C_{10}H_6$ aus-

schied. Es war also β -Amido- α -naphtol entstanden, wodurch das Verliegen des Methyläthers des β -Nitroso- α -naphtols bewiesen war.

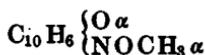
Die Reaction des salzsauren Methylhydroxylamins auf das β -Naphtochinon war also nach folgender Gleichung verlaufen:



Nachdem es bewiesen ist, dass bei dieser Reaction der Methyläther eines der bekannten *o*-Nitrosnaphtole entsteht, ist auch eine neue Stütze für die Chinonoximformeln dieser Verbindungen erbracht.

Bezüglich der Einwirkung von salzsaurem Methylhydroxylamin auf β -Naphtochinon möchten wir noch darauf aufmerksam machen, dass hierbei ebenso wie bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin das β -Sauerstoffatom gegen den stickstoffhaltigen Rest ausgetauscht wird, während das α -Sauerstoffatom intact bleibt.

Es schien uns von Interesse, auch das Verhalten von *p*-Chinonen gegen Methylhydroxylamin zu untersuchen. In erster Linie studirten wir das Verhalten des α -Naphtochinons. Es war nämlich zu erwarten, dass man ausgehend von diesem zu einer Verbindung



gelangen würde. Eine solche Verbindung ist aber isomer oder iden-

³⁾ Diese Berichte VIII, 630.

tisch mit dem Methyläther des α -Nitroso- β -naphtols, der von Ilinski¹⁾ beschrieben wurde.

Was nun diesen Körper anbelangt, so haben wir die Einwirkung von Jodmethyl auf α -Nitroso- α -naphtolsilber schon lange vor Erscheinen der Arbeit von Ilinski untersucht und hierbei kleine Mengen einer Verbindung erhalten, die mit der von Ilinski dargestellten identisch ist. Der Schmelzpunkt lag bei 98—100°. Die Analyse ergab, dass sich wirklich ein Methyläther des α -Nitroso- α -naphtols, $C_{11}H_9NO_2$, gebildet hatte.

0.1271 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.3282 g Kohlen- säure und 0.0625 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C	70.26	70.58 pCt.
H	5.45	4.79 »

Wir haben es damals nicht gewagt, diese Beobachtung zu ver- öffentlichen, denn der Schmelzpunkt des Körpers stimmt mit dem- jenigen des isomeren β -Nitroso- α -naphtolmethyläthers (95°) beinahe überein. Da es bekanntlich schwer ist, α -Nitroso- α -naphtol vollständig frei von β -Nitroso- α -naphtol zu erhalten, so vermutheten wir, es wäre in dem von uns verarbeiteten Präparat noch etwas von letzterem Körper enthalten gewesen, dieser wäre dann in den entsprechenden Methyläther verwandelt worden, während das α -Nitroso- α -naphtol selbst ebenso wie die *p*-Nitrosophenole der Benzolreihe gar keinen Aether geliefert hätte. Darauf schien auch die äusserst schlechte Ausbeute an Aether, die dann auch von Ilinski hervorgehoben wurde, hinzu- weisen.

Ilinski hat aber auf das verschiedene Verhalten der Methyläther des α -Nitroso- α -naphtols und β -Nitroso- α -naphtols gegenüber concen- trirter Schwefelsäure hingewiesen. Diese löst die erstere Verbindung mit gelber Farbe, letztere mit rother. Es scheint also der bei 98—100° schmelzende Körper wirklich eine neue Verbindung zu sein. Wir versuchten dies auf die Weise festzustellen, dass wir eine kleine Partie davon reducirten. Hierbei resultirt ein Amidonaphtol. Die Menge aber, die uns davon zur Verfügung stand, reichte nicht hin, zu ent- scheiden, ob α -Amido- α -naphtol oder β -Amido- α -naphtol entstanden war. Wir haben Anzeichen, dass erstere Verbindung gebildet wurde, mit vollständiger Sicherheit können wir es aber noch nicht behaupten. Im nächsten Semester sollen aber diese Versuche in grösserem Maass- stabe wiederholt werden. Wir möchten hier nur noch das eine hervor- heben, dass wenn wirklich der Methyläther des α -Nitroso- α -naphtols vorliegt, die Bildung eines Amidonaphtols bei der Reduction beweist,

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2591.

dass ihm die Constitutionsformel $C_{10}H_6 \left\{ \begin{array}{l} O^\alpha \\ NOCH_3 \end{array} \right. \alpha$ zukommt und dass

dann auch das α -Nitroso- α -naphthol ein Chinonoxim $C_{10}H_6 \left\{ \begin{array}{l} O^\alpha \\ NOH \end{array} \right. \alpha$ ist.

Damit wären aber auch die *p*-Nitrosophenole als Chinonoxime erkannt.

Die Einwirkung von salzsaurem Methylhydroxylamin auf α -Naphtochinon wurde in derselben Weise vorgenommen, wie dies beim β -Naphtochinon beschrieben ist. Durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser wurde ein gelblich weisser krystallinischer Niederschlag erhalten, der aus Alkohol und Aether umkrystallisirt wurde. So wurden gelbliche Nadeln gewonnen, die sich bei der Analyse als nach der Formel $C_{11}H_9NO_2$ zusammengesetzt erwiesen.

0.1009 g Substanz lieferten 6.5 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 727 mm.

	Gefunden	Berechnet
N	7.28	7.49 pCt.

Die Verbindung löste sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und wurde aus dieser Lösung durch Wasser scheinbar unverändert wieder ausgefällt. In ihrem Aussehen glich sie dem Methyläther des α -Nitroso- α -naphthols vollständig. Der Schmelzpunkt aber wurde stets etwas niedriger gefunden. Der noch nicht ganz reine Körper schmolz zwischen 60 und 70°, nach mehrfachem Umkrystallisiren stieg der Schmelzpunkt bis 85°. Ueber diese Temperatur aber liess er sich nicht mehr erhöhen. Es kann daher die Identität zwischen den aus α -Naphthol und aus α -Naphtochinon erhaltenen Verbindungen $C_{11}H_9NO_2$ noch nicht mit Sicherheit ausgesprochen werden. Hoffentlich werden weitere Untersuchungen, die nach den Ferien in Angriff genommen werden sollen, Klarheit in diese Sache bringen.

Dass übrigens das Einwirkungsproduct von Methylhydroxylamin auf α -Naphtochinon wirklich die Constitutionsformel $C_{10}H_6 \left\{ \begin{array}{l} O^\alpha \\ NOCH_3 \end{array} \right. \alpha$ besitzt, haben wir durch die Reduction desselben mittelst Zinnchlorür nachgewiesen. Wir erhielten hierbei ein Amidonaphthol, dass als α -Amido- α -naphthol $C_{10}H_6 \left\{ \begin{array}{l} OH^\alpha \\ NH_2 \end{array} \right. \alpha$ angesprochen werden muss, da es bei der Oxydation α -Naphtochinon lieferte, das an seinem Aussehen, dem Geruch und dem Schmelzpunkt 125° erkannt wurde.

Von anderen Chinonen haben wir bis jetzt nur das Thymochinon mit salzsaurem Methylhydroxylamin behandelt. Das Einwirkungsproduct war ein gelbliches Oel von eigenthümlichem Geruch. Eine Analyse wurde bis jetzt noch nicht vorgenommen. Mit Zinnchlorür reducirt, lieferte die Verbindung Amidothymol $C_{10}H_{12} \left\{ \begin{array}{l} OH \\ NH_2 \end{array} \right. \alpha$

Zürich, Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.