

Die Elementaranalyse ergab:

	Theorie		Versuch			pCt.
			I.	II.	III.	
C ₉	108.0	54.41	54.01	54.19	—	»
H ₇	7.0	3.53	4.30	3.89	—	»
Cl	35.5	17.88	—	—	17.5	»
O ₃	48.0	24.18	—	—	—	»
	198.5	100.00.				

In einer mit Ammoniak genau neutralisirten Lösung der Säure bewirkt Kupfersulfat einen grünen Niederschlag, der sich in heissem Wasser wenig, in Ammoniak mit tiefblauer Farbe löst.

Bei der Bestimmung des Kupfers in diesem Salz wurden folgende Zahlen erhalten:

Ber. für (C ₉ H ₆ ClO ₃) ₂ Cu	Gefunden
Cu 13.85	13.99 pCt.

Silbernitrat erzeugt eine weisse Fällung, in heissem Wasser etwas löslich und ziemlich beständig, leicht löslich in Ammoniak. Eisenchlorid giebt einen rothbraunen Niederschlag.

Schwefelsaures Eisenoxydul erzeugt eine schwach gelblich Fällung, in heissem Wasser löslich. Zinksulfat bewirkt einen schwach gelblichen Niederschlag, in heissem Wasser etwas löslich. Bleiacetat giebt eine hellgelbe Fällung. Die Salze der γ -Chlorfurfurpentensäure mit den Alkalien und Erdalkalien sind in Wasser leicht löslich.

71. R. Nietzki und A. L. Guiterman: Zur Kenntniss der Chinondioxime.

(Eingegangen am 4. Februar.)

Vor etwa einem Jahre hat der Eine von uns gemeinschaftlich mit F. Kehrman¹⁾ das Chinondioxim beschrieben und gezeigt, dass sich dasselbe durch Einwirkung von Hydroxylamin sowohl aus Hydrochinon und Chinon, als auch aus Nitrosophenol erhalten lässt.

Inzwischen hat Zutkowski²⁾ das Xylochinondioxim dargestellt, während Hantzsch und Zeckendorff³⁾ den Dioxychinondicarbonsäureester ebenfalls in ein Dioxim übergeführt haben.

¹⁾ Nietzki und Kehrman, diese Berichte XX, 614.

²⁾ Diese Berichte XX, 1607.

³⁾ Diese Berichte XX, 2798.

Die nachstehend mitgetheilte Untersuchung verfolgte das Ziel, die noch etwas mangelhafte Kenntniss der Parachinondioxime zu erweitern, und noch einige weitere Repräsentanten dieser Körperklasse kennen zu lehren.

Von den oben angeführten Bildungsweisen der Dioxime erwies sich die, welche von den Nitrosophenolen ausging, für die Darstellung der Körper als die zweckmässigste.

Für die Darstellung des gewöhnlichen Chinondioxims diente uns nachstehendes Verfahren, welches die Beschaffung beliebiger Quantitäten des Körpers gestattet.

Nitrosophenol wurde aus Phenol dargestellt, und wir bedienten uns der von Stenhouse¹⁾ und Groves veröffentlichten Vorschrift, mit der Abänderung, dass wir statt des Nitrosylsulfates Natriumnitrit und verdünnte Schwefelsäure anwandten.

Das nach mehrstündigem Stehen in Eiswasser ausgeschiedene Nitrosophenol wurde abfiltrirt und mit wenig Wasser gewaschen. Alsdann wurde das noch feuchte Product mit so viel Wasser angeschlemmt, dass die Menge des letzteren etwa das Fünfzigfache des angewandten Phenols beträgt.

Man fügt nun für jedes Molekül Phenol etwa 2 Moleküle salzsaures Hydroxylamin und 1 Molekül Salzsäure hinzu, und lässt das Ganze 6—8 Tage unter öfterem Umschütteln stehen. Das Nitrosophenol hat sich alsdann ziemlich vollständig in das Dioxim verwandelt, welches in der Flüssigkeit einen dicken Krystallbrei bildet. Etwa vorhandenes Nitrophenol kann durch Auswaschen mit verdünntem Ammoniak, in welchem das Dioxim fast unlöslich ist, entfernt werden.

Aus 94 g Phenol wurden etwa 55 g Dioxim erhalten.

Völlig rein erhält man es durch Lösen in concentrirter Ammoniakflüssigkeit und Ausfällen mit Kohlensäure.

Das Chinondioxim krystallisirt in zwei Modificationen, welche vielleicht durch verschiedenen Wassergehalt bedingt sind. Es finden sich stets farblose kurze Nadeln neben langen feinen Nadeln, welche letztere die lebhaft gelbe Färbung des Chinons besitzen und beim Trocknen in ein farbloses Pulver zerfallen.

Es gelingt kaum, die eine oder andere Modification rein zu erhalten, stets treten beide neben einander auf.

Vielleicht liegt hier ein Fall von Desmotropie vor, wie Hantzsch diese an den Chinonderivaten so zahlreich beobachtet hat.

Die nähere Untersuchung des Chinondioxims hat ergeben, dass dasselbe durchaus nicht so zersetzlich ist, wie wir zu Anfang geglaubt

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 188, 360.

Beilstein's Handb. 1. Aufl., 1013.

haben, und dass die früher beobachtete Zersetzlichkeit wohl einer mangelhaften Reinheit des Productes zugeschrieben werden muss.

Obwohl das Chinondioxim, wie alle Paradioxime den bekannten Orthodioximen in seinen Eigenschaften ziemlich nahe steht, fehlt hier eine für letztere Körper charakteristische Reaction vollständig: die Anhydridbildung.

Orthodioxime, wie z. B. das β -Naphtochinondioxim, gehen mit grosser Leichtigkeit unter Abspaltung von 1 Molekül Wasser in Anhydride über, und die Anhydrisation wird am zweckmässigsten durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid bewirkt.

Die Paradioxime werden dagegen durch dieses Reagens ziemlich glatt in Diacetylderivate umgewandelt.

Erhitzt man das Chinondioxim kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid und fügt dann Wasser hinzu, so scheiden sich nach kurzer Zeit farblose Nadeln aus.

Der Körper löst sich wenig in Wasser und Aether, etwas leichter in heissem Alkohol, sehr leicht in Eisessig. Er wurde durch Krystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Die Analyse führte zu der Formel $C_6 H_4(N O C_2 H_3 O)_2$.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{10}H_{10}N_2O_4$	I.	II.
C	54.05	54.09	— pCt.
H	4.50	4.90	— »
N	12.61	—	12.94 »

Durch kalte alkoholische Kalilauge wird der Körper allmählich verseift. Dabei geht ein Theil des zurückgebildeten Dioxims durch Oxydation an der Luft in Dinitrosobenzol über, welches sich als gelber Niederschlag abscheidet, während ein anderer Theil aus der Lösung gewonnen werden kann.

Die Paradioxime sowie die daraus erhaltenen Dinitrosokörper lassen sich durch concentrirt Salpetersäure leicht in Dinitrokörper überführen, während diese Reaction bei den Orthodioximen weder Goldschmidt und Koreff, noch Ilinski gelungen ist.

Das Chinondioxim dürfte sogar das bequemste Material für die Darstellung des bisher schwierig zu beschaffenden *p*-Dinitrobenzols bilden.

Man trägt Ersteres zu diesem Zwecke in die 5 — 6 fache Menge gewöhnlicher rauchender Salpetersäure unter Kühlung ein, lässt dann etwa 24 Stunden stehen, und erwärmt schliesslich gelinde auf dem Wasserbade.

Toluchinondioxim.

Es gelang nach einigen vergeblichen Versuchen sowohl das Nitrosometa- als das Nikrosoorthokresol in Toluchinondioxim überzuführen,

die Reaction verlief jedoch bei weitem nicht mit derselben Leichtigkeit wie beim Nitrosophenol.

Während salzsaures Hydroxylamin in der Kälte auf die Nitrosokresole sehr wenig einwirkt, konnten wir durch Kochen beider Körper in alkoholischer Lösung ebensowenig ein Dioxim erhalten, wie dieses Goldschmidt und Schmid (diese Berichte XVII, S. 2060) gelungen ist.

Die Reaction verläuft jedoch leidlich glatt, wenn man das Nitrosokresol mit 50 — 60 Theilen Wasser anschlemmt, und mit der berechneten Menge Hydroxylamin etwa 10 Stunden auf 60—70° erwärmt.

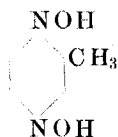
Für die Darstellung des Materials haben wir uns des leichter zugänglichen Nitroso-Orthokresols bedient, haben uns jedoch davon überzeugt, dass Nitrosometakresol denselben Körper liefert.

Das entstandene Dioxim ist in Ammoniumcarbonatlösung unlöslich und lässt sich durch diese von noch vorhandenem Nitrosokresol befreien. Für weitere Reinigung wurde es aus Aether krystallisirt.

Es bildet, ähnlich dem Chinondioxim gelbe Nadeln, welche beim Trocknen farblos werden. Bei 220° verpufft es, ohne zu schmelzen. Beim Reiben wird die getrocknete Substanz stark elektrisch.

Reductionsmittel wie Zinnchlorür und Salzsäure führen es leicht in das *p*-Diamidotoluol über, welches durch die Safraninreaction, sowie durch sein bei 220° schmelzendes Acetylderivat identificirt wurde.

Die Analyse des Toluchinondioxims bestätigte die Formel:



Ber. für C ₇ H ₇ N ₂ O ₂	Gefunden		
	I.	II.	III.
C 55.26	55.25	55.43	— pCt.
H 5.26	5.84	5.24	— »
N 18.42	—	—	18.85 »

Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid wird es in das Diacetylderivat übergeführt, welches aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 120° schmelzenden, Nadeln krystallisirt.

Die Analyse führte zu der erwarteten Formel C₇H₆(NO₂H₃O)₂.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	55.93	55.60	— pCt.
H	5.08	5.56	— »
N	11.86	—	12.71 »

Der Körper sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen theilweise unzer-
setzt.

Durch Oxydation mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung
wird das Toluchinondioxim in Dinitrosotoluol übergeführt.

Der Dinitrosokörper scheidet sich in Form eines hellgelben Nieder-
schlags aus und ist in seinem Verhalten dem Dinitrosobenzol sehr
ähnlich.

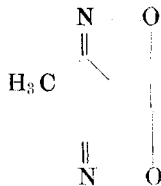
Es ist, ausser in Eisessig, in allen Lösungsmitteln unlöslich,
konnte aus Ersterem jedoch nicht krystallisirt erhalten werden. Es
besitzt eine viel grössere Flüchtigkeit als das Dinitrosobenzol und
einen viel ausgesprochenen chinonartigen Geruch. Bei 100° subli-
mirt es merklich, und lässt sich, wenn auch unter theilweiser Zer-
setzung, mit Wasserdämpfen übertreiben. Sein Schmelzpunkt liegt
bei 133°.

Die Analyse bestätigte die Formel $C_7H_6(NO)_2$.

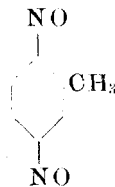
	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	56.00	55.69	—	»
H	4.00	4.31	—	»
N	18.66	—	19.17	»

Die Eigenschaften des Körpers, namentlich die Sublimirbarkeit,
sowie der chinonartige Geruch, lassen wohl auf verwandtschaftliche
Beziehungen zwischen der Constitution der Chinone und der Dinitroso-
körper schliessen.

Es hat daher die Formel:



wie sie Ilinski in analoger Weise für das Dinitrosnaphtalin auf-
stellt, mehr Wahrscheinlichkeit, als die Formel



Oxydirt man das Dinitrosotoluol oder das Toluchinondioxim in
der oben beim *p*-Dinitrosobenzol angegebenen Weise mit rauchender

Salpetersäure, so gelangt man zu dem bisher noch ziemlich unbekanntem Paradinitrotoluol.

Nach Limpricht¹⁾ entsteht dieser Körper in kleinen Mengen bei der Nitrirung des Toluols, konnte von diesem Forscher jedoch nicht isolirt, sondern nur durch die Ueberführung in Nitrotoluidin



identificirt werden.

Die Oxydation des Toluchinondioxims verläuft weniger glatt als beim gewöhnlichen Chinondioxim, und wir haben deshalb das Dinitrotoluol nur in kleinen Quantitäten in Händen gehabt. Es krystallisirt mit Alkohol in schwach gelblich gefärbten, ziemlich dicken büschelförmig geordneten, Nadeln deren Schmelzpunkt bei 48° liegt.

Der Stickstoffgehalt entsprach der Formel $\text{C}_7\text{H}_6(\text{NO}_2)_2$

	Berechnet	Gefunden
N	15.16	15.63 pCt.

α -Naphtochinon-Dioxim.

Die Darstellung dieses Körpers ist erst nach vielen vergeblichen Versuchen unter Einhaltung der nachstehenden Bedingungen gelungen: 5 g α -Nitroso- α -Naphtol werden in 500 ccm Wasser suspendirt und nach Hinzugabe des nöthigen Hydroxylaminsalzes soviel Alkohol hinzugefügt, dass sich eben beim Erwärmen Alles klar löst.

Man kocht alsdann zwei Tage lang am Rückflusskühler und filtrirt möglichst rasch ab.

Die ausgeschiedenen Krystalle werden durch Waschen mit kalter Sodalösung von einigen Verunreinigungen befreit, darauf aus Aether, und schliesslich aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Der Körper bildet feine, farblose, bei 207° unter Zersetzung schmelzende Nadeln. (Das α - β -Naphtochinondioxim schmilzt bei 149°).


Die Analyse führte zu der Formel: $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NOH})_2$

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
N	63.83	64.26	— pCt.
H	4.25	4.70	— »
N	14.89	—	15.16 »

Durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid geht das Naphtochinondioxim leicht in ein in farblosen verfilzten Nadeln krystallisirendes Diacetylderivat vom Schmp. 160° über.

Hierdurch unterscheidet sich das Dioxim in auffallender Weise von seinem Isomeren, dem β -Naphtochinondioxim, welches bei der

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1402.

Behandlung mit Essigsäureanhydrid, aber auch schon beim blossen Erhitzen seiner Lösung, in den Anhydrokörper $C_{10}H_6$  übergeht.

Das Acetylderivat ergab den für die Formel $C_{10}H_6(NO C_2H_3O)_2$ verlangten Stickstoffgehalt.

	Berechnet	Gefunden
C	10.29	10.51 pCt.

Ein Anhydrokörper von obiger Formel würde 16.4 pCt. Stickstoff verlangen.

Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird das α -Naphtochinondioxim zu einem Diamin reducirt, welches bei der Oxydation α -Naphtochinon liefert und dadurch als Paradiamidonaphtalin charakterisirt wird.

Ferricyankalium oxydirt das Dioxim in alkalischer Lösung zu einem Dinitrosonaphtalin. Man thut hier jedoch gut, das Oxim nicht in Alkalilauge, sondern in warmer concentrirter Sodalösung zu lösen und Ferricyankaliumlösung hinzuzufügen.

Das α -Dinitrosonaphtalin bildet ein hellgelbes Pulver, welches sich beim Trocknen etwas röthlich färbt. Es ist in allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich. Im Capillarröhrchen verpufft es bei 120° , die Verpuffung fand jedoch einigemale schon beim Trocknen im Wasserbade statt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{10}H_6(NO)_2$	Gefunden
C	64.51	64.58 pCt.
H	3.19	3.71 »

Es ist nicht flüchtig und in Folge dessen geruchlos.

Das α - β -Dinitrosonaphtalin von Koreff¹⁾ und Ilinski²⁾ schmilzt bei 126 — 127° und ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

Basel. Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 176.

²⁾ Diese Berichte XIX, 249.