

schneller ausführte als mit blosser oder mit einer Loupe bewaffnetem Auge. Es ist übrigens bei der bekannten Trägheit der Thermometer ersichtlich, dass es absolut nothwendig ist, dass sich die Quecksilbersäule während einer gewissen Zeit fest einstellt, damit man annehmen kann, dass die Temperatur des Instrumentes dieselbe ist wie die der umgebenden Massen. Mag diese Zeit nur 10 Secunden betragen, so genügt sie doch zur Ausführung einer vollständigen Ablesung, und man beseitigt dabei eine Menge von Fehlerquellen, wie Nähe des Beobachters, Parallaxe u. s. w.

Ich will zum Schluss noch hinzufügen, dass ich die Methode auf die Theilung und Unterabtheilung einer Menge von Längen angewandt habe, wie z. B. Eintheilung von Eudiometern, Messung des Capillaritätsmeniscus, genaue Ablesung an Barometern, welche auf dem Glase in halbe Millimeter getheilt sind, Bestimmung der Ausdehnungscoëfficienten u. s. w. Die Resultate waren stets zufriedenstellende.

Madrid, 4. Juli 1888. Privatlaboratorium.

609. Fr. Kehrmann: Ueber den Einfluss der Gegenwart von Halogen-Atomen und Alkylresten im Benzolkern auf die Ersetzbarkeit des Chinonsauerstoffs durch die Isonitroso-Gruppe.

(Eingegangen am 12. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Während in Folge der bekannten Arbeiten von H. Goldschmidt¹⁾, Ilinski²⁾, Koreff³⁾, Nietzki und Kehrmann⁴⁾, Nietzki und Guitermann⁵⁾, Hantzsch und Zeckendorff⁶⁾, Goldschmidt und Schmidt⁷⁾, Goldschmidt und Strauss⁸⁾ das Studium der Einwirkung von Hydroxylamin auf *o*- und *p*-Chinone ziemlich weit gediehen ist, liegen bisher nur von zwei Seiten zuverlässige Angaben über Halogenderivate der Chinonoxime vor.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 857, 2063; XVIII, 568, 2228.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2581; XIX, 34.

³⁾ Diese Berichte XIX, 176.

⁴⁾ Diese Berichte XX, 613.

⁵⁾ Diese Berichte XXI, 428.

⁶⁾ Diese Berichte XX, 2796.

⁷⁾ Diese Berichte XVII, 2060.

⁸⁾ Diese Berichte XX, 1607.

Chr. Brömme¹⁾ erhielt durch Bromiren der beiden β -Naphtochinonoxime in Eisessiglösung 2 Monobromderivate derselben von den Formeln $C_{10}H_4(N\overset{1}{OH}, \overset{2}{O}, \overset{3}{Br}, \overset{4}{H})$ und $C_{10}H_4(\overset{1}{O}, N\overset{2}{OH}, \overset{3}{Br}, \overset{4}{H})$; aus dem α -Naphtochinonoxim dagegen ein Bibromderivat $C_{10}H_4(N\overset{1}{OH}, \overset{2}{Br}, \overset{3}{Br}, \overset{4}{O})$.

O. Fischer und Eduard Hepp²⁾ erhielten durch Bromiren des Chinonmonoxims ein Bibromderivat desselben, welchem Sie auf Grund seiner Ueberführung in Metabibrom-*p*-amidophenol $C_6H_2(\overset{1}{OH}, \overset{2}{Br}, \overset{4}{NH_2}, \overset{6}{Br}, \overset{3}{N\overset{4}{OH}Br})$ zuschreiben.


In Anbetracht der Resultate, welche H. Goldschmidt, sowie R. Nietzki bei der Untersuchung der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Parachinone erhalten haben, schien der einfachste Weg zur Gewinnung der halogensubstituirten Oxime in der Anwendung dieser Reaction auf halogensubstituirte Chinone zu bestehen und es gelang in der That leicht, eine Anzahl solcher Körper auf diese Weise zu erhalten.

Das Studium dieser Reaction hat mir zugleich einige bemerkenswerthe Regelmässigkeiten ergeben, welche für den Einfluss der Natur und Stellung der Substituenten im Chinonkern auf die Ersetzbarkeit des Chinonsauerstoffs durch die Isonitroso-Gruppe maassgebend sind. Die Einzelheiten der schon ziemlich weit gediehenen Arbeit müssen an anderer Stelle ihren Platz finden. Ich will hier nur die Hauptresultate im Zusammenhange so angeben, dass die erwähnten Regelmässigkeiten zu Tage treten.

I. Halogenbenzochinone und Hydroxylaminchlorhydrat.

A. Monochlorchinon [Schmelzpunkt 54^0 uncorr.³⁾] und Monobromchinon (Schmelzpunkt $55-56^0$ uncorr.) reagiren in alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung leicht zersetzlicher, nur schwer in reinem Zustande darstellbarer und dann hübsche hellgelbe Nadelchen bildender Monoxime von

NOH

der allgemeinen Formel⁴⁾  (Halogen). Zur Analyse mussten die

¹⁾ Diese Berichte XXI, 386.

²⁾ Diese Berichte XXI, 674.

³⁾ Die Schmelzpunkte der zur Verwendung kommenden Chinone wurden sämtlich an ganz reinen, mehrmals umkrystallisirten Präparaten neu bestimmt und zwar, um vergleichbare Zahlen zu erhalten, an demselben Thermometer.

⁴⁾ Analyse des Chlorderivats ergab:

Cl 22.8 und N 9.04 pCt.

Ber. für $C_6H_4NO_2Cl$ Cl 22.54 und N 8.88 »

Das Bromderivat ergab 39.2 Br anstatt 39.6 pCt.

Substanzen im Exsiccator getrocknet werden, da sie sich schon bei längerem Erwärmen auf 80—90° stark bräunen. Ihre Structur ergibt sich durch die Reduction mit Zinn und Salzsäure zu *o*-Halogen-*p*-amido-phenolen $C_6H_3(OH, \overset{1}{Halogen} \overset{2}{NH_2})$ sowie das Verhalten gegen kalte concentrirte Salpetersäure, welche unter gleichzeitiger Nitrirung, zu *o*-Halogen-*p*-*o*-Dinitrophenolen oxydirt¹⁾. *o*-Chlor-*p*-oximidochinon zersetzt sich bei 140°; *o*-Brom-*p*-oximidochinon bei 142° uncorr.

Beide Körper lösen sich wenig in siedendem Benzol, Petroläther, Aceton, Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Durch längeres Kochen dieser Monoxime mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin in wässriger Lösung entstehen nur schwierig

Monohalogen-dioxime: $\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Hlg} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NOH} \end{array}$, wenig löslich in kochendem Wasser,

Alkohol und Aether, leichter in Benzol. Gelbbraune Pulver oder (aus Benzol) kleine graugelbe Nadeln²⁾. Sie werden, wie alle Paradioxime, durch alkalisches Ferridcyankalium, sowie durch warme verdünnte Salpetersäure zu Paradinitrosoderivaten oxydirt³⁾.

Die Monohalogenparadinitrosobenzole sind mit Wasserdampf leicht flüchtige intensiv charakteristisch zugleich nach Chinon und Jodoform riechende gelbe krystallinische Körper, leicht löslich in rauchender Salpetersäure und daraus durch Wasser zunächst ölförmig unverändert ausfallend, in den gewöhnlichen Solventien nur spurenweise löslich. Die durch Reduction derselben erhaltenen Diamine werden mit Chromsäure oder Eisenchlorid leicht wieder zu den Chinonen oxydirt, jedoch ist es nicht gelungen, die Nitrosokörper oder die Dioxime durch Kochen mit Salpetersäure zu Paradinitrohalogenbenzolen zu oxydiren, während dies bei dem halogenfreien Paradinitrosobenzol ganz leicht geht⁴⁾.

¹⁾ Das aus dem Chloroxim erhaltene *o*-Chlor-*o*-*p*-dinitrophenol schmolz bei 110—111° uncorr., das aus Bromoxim erhaltene *o*-Brom-*o*-*p*-dinitrophenol bei 117—118° uncorr. Faust & Saame fanden für das Cl-Derivat ebenfalls 110—111°, und Körner für das Br-Derivat 118.2.

²⁾ Die Analyse des Chlorderivats gab:

Cl 20.5 und N 16.7—17.0 pCt.

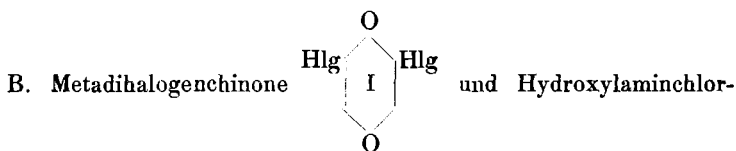
es berechnen sich

Cl 20.58 und N 16.23 pCt.

³⁾ Vergl. Nietzki und Kehrman, diese Berichte XX, 613.

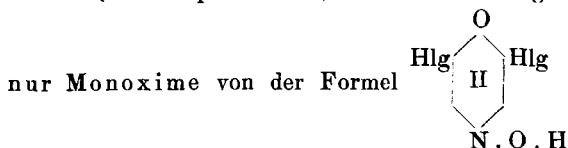
» Nietzki und Guitermann, diese Berichte XXI, 428.

⁴⁾ Nietzki und Kehrman, diese Berichte XX, 613.



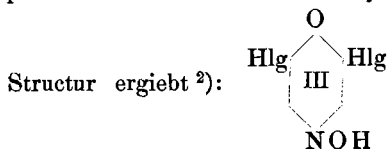
hydrat.

Untersucht sind das Chlorderivat. (Schmelzpunkt 120—121° uncorr.), das Bromderivat (Schmelzpunkt 130—131) und das Jodderivat (Schmelzpunkt 179°). Die Metadihalogenbenzochinone geben



Dioxime konnten nicht erhalten werden. Glänzende dünne hellgelbe blättrige Krystalle, aus verdünntem Alkohol, leicht löslich in Alkalien, Alkohol, Aether, wenig in siedendem Wasser, Benzol, Schwefelkohlenstoff u. s. w. Das Chlorderivat zersetzt sich bei 140°, das Bromderivat bei 145°, uncorr¹⁾.

Diese Oxime werden durch nicht zu concentrirte kalte Salpetersäure leicht und glatt zu den bekannten Metadihalogenparanitrophenolen von der Formel III oxydirt, wodurch sich die angenommene



Das Oxim aus Metadibromchinon ist zweifellos identisch mit dem von Fischer und Hepp³⁾ dargestellten oben erwähnten Dibromnitroso-phenol, mit dem es in seinen Eigenschaften übereinstimmt.

Es wird also in den Metadihalogenchinonen nur dasjenige Sauerstoffatom durch die Isonitroso-Gruppe ersetzt, dessen beide Ortho-Stellen durch Wasserstoff besetzt sind, während das andere in Folge der Nachbarschaft der Halogenatome die Reactionsfähigkeit gegen Hydroxylamin eingebüsst hat.

¹⁾ Im Chloroxim fanden sich:

Cl 36.66 und N 7.1 pCt.

während sich

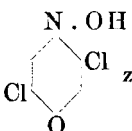
Cl 36.98 und N 7.29 » berechnen.

²⁾ Metadichlor-*p*-nitrophenol schmolz unter Aufkochen und Zersetzung unscharf zwischen 120° und 125°, Metadibrom-*p*-nitrophenol bei 142° beide in Uebereinstimmung mit früheren Angaben.

³⁾ Diese Berichte XXI, 674.

C. Paradihalogenchinone (erhalten durch zweimalige Addition von Halogenwasserstoff an Chinon und darauf folgende Oxydation; untersucht ist bisher nur das Chlorderivat, es schmilzt bei $161-162^{\circ}$ ¹⁾ uncorr., das Chlorbromderivat schmilzt bei $171-172^{\circ}$ uncorr., das Bibromderivat bei $188-189^{\circ}$ uncorr.), reagiren unter den angegebenen Bedingungen mit Hydroxylaminchlorhydrat unter Bildung von Mono- und Dioximen. Man erhält stets ein Gemisch beider Körper, welche sich durch ihre sehr verschiedene Löslichkeit in Alkohol und Benzol trennen lassen. *p*-Dichlor-*p*-oximidochinon bildet hellgelbe, eigenthümlich gewürzhaft riechende, mit Wasserdampf etwas flüchtige Nadeln, welche sich bei längerem Kochen mit Wasser unter Harzbildung zersetzen ²⁾. Es löst sich schwer in heissem Wasser, Benzol, Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Es schmilzt nicht und zersetzt sich bei 138° uncorr. Es muss

ihm die Formel  zukommen.

Durch Eintragen in gekühlte starke Salpetersäure wird es glatt zu dem bisher nicht bekannten Paradi-chlorparanitrophenol, $C_6H_2(OHClNO_2Cl)$, oxydirt. Letzteres krystallisirt aus heissem Wasser und verdünntem Alkohol in atlasglänzenden farblosen Nadeln, aus absolutem Alkohol in kurzen, dicken, vierseitigen Prismen vom Schmp. $115-116^{\circ}$ uncorr. Es schmeckt nicht bitter und ist mit Wasserdampf etwas flüchtig ³⁾. Das durch Reduction des Nitrokörpers mit Zinn und Salzsäure erhaltene Amin wird durch Eisenchlorid zu Paradi-chlorchinon vom Schmp. $161-162^{\circ}$ oxydirt, wodurch über seine Structur kein Zweifel bleibt.

Paradi-chlorchinondioxim bildet kleine graugelbe, körnige Krystalle (aus Benzol), wenig löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in siedendem Wasser, leicht löslich in heissem Benzol. Rauchende Salpetersäure löst es unter Oxydation leicht auf, und auf Wasserzusatz fällt Paradi-chlorparadinitrosobenzol ⁴⁾ in kleinen citron-

¹⁾ 159° nach Knapp und Schultz, 164° nach Krafft.

²⁾ Die Analyse der exsiccator-trockenen Substanz ergab:

Cl 36.8 und N 7.6 pCt.

Berechnet Cl 36.98 und N 7.29 »

³⁾ Chlorbestimmung bei 100° getrockneter Substanz ergab:

Cl 34.1, berechnet Cl 34.13 pCt.

⁴⁾ Stickstoffbestimmung des exsiccator-trockenen Nitrosokörpers ergab:

N 13.97, berechnet N 13.65 pCt.

gelben Nadelchen aus¹⁾. Dieselben sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, mit Wasserdampf nicht flüchtig. Es gelang nicht, den Nitrosokörper durch Kochen mit Salpetersäure zu Paradichlorparadinitrobenzol zu oxydiren. Man kann annehmen, dass die Halogenatome die neben ihnen befindlichen Nitrosogruppen vor weiterer Oxydation schützen. Das durch Reduction des Dioxims oder Din Nitrosokörpers zu erhaltende Paradichlorparaphenylendiamin wird durch Eisenchlorid zu Paradichlorchinon oxydirt.

D. Durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung auf Trichlor- und Tribromchinon wurden schwarzbraune, harzartige Massen erhalten, aus denen bis jetzt kein krystallisirbares Product ausser Tetrachlorhydrochinon isolirt werden konnte.

E. Chloranil und Bromanil bleiben beim Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin grösstentheils unverändert, indem nur ganz allmählich Reduction zu den Hydrochinonen stattfindet. In Folge der Besetzung aller Orthostellen durch Halogenatome sind beide Chinonsauerstoffatome nicht mehr zum Austausch gegen die N-O-H-Gruppe befähigt.

II. Genau so wie Chloranil und Bromanil verhalten sich alle von mir bis jetzt untersuchten vollständig substituirten Chinone. Trichlor- und Tribromtoluchinon, Metadichlormetaxylochinon, $C_6(O, CH_3, Cl, O, Cl, CH_3)$, $\beta\beta$ -Dichlor- und Dibrom- α -naphtochinon geben unter übrigens analogen Versuchsbedingungen keine Oxime. Es will demnach scheinen, als ob weniger die Natur der Substituenten (Halogen oder Alkyl) als vielmehr die Besetzung der neben dem Chinonsauerstoff befindlichen Orthostellen durch diese Gruppen, Letztern des Austausches gegen die Isonitroso-Gruppe unfähig macht. Die Allgemeingültigkeit des Satzes vorausgesetzt, dürfte das von Nef²⁾ entdeckte Durochinon z. B. ebenfalls kein Oxim liefern können. Vielleicht hat Hr. Nef die Freundlichkeit, den Versuch auszuführen, da mir das Material nicht zu Gebote steht.

Zum Schlusse möchte ich noch hinzufügen, dass ich von ähnlichen Gesichtspunkten ausgehend eine Untersuchung der halogensubstituirten Toluchinone und Thymochinone begonnen habe, deren bisherige Resultate mit den vorstehend mitgetheilten durchaus im Einklange stehen. So giebt z. B. Parachlortoluchinon, dessen Untersuchung Hr. Fürst

1) Paradichlorparadinitrobenzol verpufft bei 120—130°.

2) Ann. Chem. Pharm. 237, 5.

auf meine Veranlassung unternommen hat, Mono- und Dioxim, während *m*-Mono- und *m*-Dibromtoluchinon von den Formeln



ersteres von Claus und Jackson¹⁾, letzteres von Claus und Hirsch²⁾ dargestellt, nur Monoxime liefern.

Freiburg i./Br., im November 1888.

Universitätslaboratorium.

610. L. Rügheimer: Ueber Hippuroflavin.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium in Kiel.]

(Eingegangen am 28. November.)

Die Untersuchungen, die Ueberführung der Hippursäure in einen Isodichinolinabkömmling mit Hülfe von Phosphorpentachlorid betreffend, über welche ich vor längerer Zeit berichtet habe³⁾, gaben Anregung zu einer Reihe von Versuchen, welche die Auffindung eines bequemeren Weges zum Uebergang von der genannten Säure zu einem dem Isochinolin nahestehenden Körper bezweckten. Zwar führten diese Versuche nicht zu dem gewünschten Ziele; indessen lieferten doch einige derselben Resultate, welche zu einer weiteren Bearbeitung einluden. Ueber einige dieser Resultate gestatte ich mir, in dieser und der nachfolgenden Abhandlung kurze Mittheilungen zu machen.

Behandelt man anstatt der Hippursäure den Hippursäureäthylester mit Phosphorpentachlorid und zwar in der Weise, dass 1 Mol. Ester mit 2 Mol. des Chlorids in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen vorsichtig unter allmählicher Steigerung der Temperatur erwärmt werden, so schmilzt zunächst der Ester und nach und nach löst sich das Phosphorpentachlorid unter Salzsäureentwicklung. Wird die so

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. II, 38, 326.

²⁾ J. Hirsch, Dissertation, Freiburg 1888.

³⁾ Diese Untersuchungen sind noch nicht vollständig abgeschlossen; ich bin mit der Weiterführung derselben zur Zeit noch in Gemeinschaft mit Herrn Stud. Saggau beschäftigt.