

458. F. Kehrmann und Josef Messinger:
Ueber die Einwirkung von alkalischem Hydroxylamin auf
Nitrosophenole.

[Mittheilung aus dem anorganischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 15. August.)

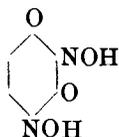
Vor längerer Zeit hat einer von uns beobachtet, dass durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitrosophenol in alkalischer Lösung nicht Chinondioxim erhalten wird, welches in saurer Lösung so leicht entsteht. Da gleichwohl das Nitrosophenol unter gedachten Umständen verändert wird und vorläufige Versuche gezeigt hatten, dass dies auch für die Nitrosokresole, das Nitrosothymol und noch einige andere Substanzen verwandten Charakters gilt, so schien es nicht ohne Interesse, einen Versuch zur Aufklärung der Natur der entstehenden Producte zu machen. Obwohl nun dieses Ziel erst zum kleinen Theil, nämlich bei den Orthonitrosophenolen erreicht ist, da die aussergewöhnliche Unbeständigkeit der aus den *p*-Nitrosophenolen gebildeten Substanzen ihre Reindarstellung und Analyse bisher nicht ermöglicht hat, so scheinen uns doch die erhaltenen Resultate des Mittheilens insofern werth, als dieselben eine nothwendige Ergänzung unserer Kenntnisse betreffend das Verhalten der Diketonmonoxime gegenüber dem Hydroxylamin geliefert haben. Es zeigt sich, dass alle *o*-Diketonmonoxime durch alkalisches Hydroxylamin glatt oximirt werden, während die *p*-Chinonmonoxime ein ganz abweichendes eigenthümliches Verhalten zeigen. So werden nicht nur aus Diacetyl- und Benzilmonoxim, sondern auch aus Nitroso- β -naphtol, Dinitrosoresorcin und Dinitrosoorcin glatt Dioxime, resp. Tetroxime erhalten. Nitrosophenol, die Nitrosokresole, Nitrosothymol und dessen Bromderivat liefern dagegen mit alkalischem Hydroxylamin unter Stickstoffentwicklung farblose, undeutlich krystallinische Substanzen, welche nach dem Ansäuern der alkalischen Lösungen mit verdünnter Essigsäure zunächst fast farblos ausfallen, sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Erwärmen in der weiter unten beschriebenen Art zersetzen, so dass es bisher nur gelungen ist, die Producte dieser Zersetzung einigermaassen zu charakterisiren.

A. Orthonitrosophenole und alkalisches Hydroxylamin.

H. Goldschmidt und seine Schüler haben bereits das Verhalten des Nitroso- β -naphtols zum Hydroxylamin in alkalischer Lösung studirt und beobachtet, dass das Anhydrid des β -Naphtochinondioxims in ziemlicher Menge entsteht, wenn die Reaction durch Erwärmen unterstützt wird. Dass beim Arbeiten bei gewöhnlicher Temperatur und

Anwendung einer stark alkalischen Lösung das Dioxim selbst in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden kann, scheint jenen Forschern deshalb entgangen zu sein, weil sie die Anwendung der Wärme nicht unterlassen haben. Löst man käufliches Nitroso- β -naphthol in der eben zureichenden Menge siedender Natronlauge, kühlt ab und vermischt mit einer kalten stark alkalischen Lösung von 2—3 Molekülen Hydroxylaminsalz, so macht die grüne Farbe der Lösung schnell einer gelblich braunen Platz, während nur ein schwacher Geruch nach dem Anhydrid des Dioxims auftritt, ohne dass eine Ausscheidung des letzteren stattfindet. Sobald sich die Farbe der Flüssigkeit nicht mehr ändert, was nach einer halben Stunde erreicht ist, giesst man die Flüssigkeit in die hinreichende Menge verdünnter Schwefelsäure, wobei sich das Dioxim alsbald abscheidet. Dasselbe wird sofort abgesaugt, ausgewaschen und ist in jeder Beziehung mit dem in saurer Lösung erhaltenen Product identisch. Kurzes Erwärmen seiner alkalischen Lösung verwandelt es quantitativ in das zugehörige Anhydrid, welches durch seinen charakteristischen nitrobenzolähnlichen Geruch, Leichtflüchtigkeit mit Wasserdampf, Schmelzpunkt u. s. w. leicht erkannt wurde. Den Schmelzpunkt fanden wir etwas höher als angegeben bei 180—181° liegend. Da sich durch Reduction des β -Naphtochinondioxims leicht das *o*-Naphtylendiamin darstellen lässt, so bietet die leichte Ueberführung des Nitroso- β -naphthols in das Dioxim ein bequemes Mittel zur Darstellung grösserer Mengen dieses *o*-Diamins.

Durch ein dem soeben beschriebenen ganz entsprechendes Verfahren erhält man aus dem Dinitrosoresorcin in kurzer Zeit beliebige Mengen des Dichinoyltetroxims, welches Goldschmidt und Strauss¹⁾ nur durch langes Kochen in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin erhalten konnten. Versetzt man eine concentrirte alkalische Lösung des Dinitrosoresorcins, Formel I,



welches, wie ein Blick auf die Formel lehrt, als ein binäres *o*-Nitrosophenol betrachtet werden kann, mit einer alkalischen Lösung von 2—3 Molekülen Hydroxylamin, so schlägt die Farbe in Zeit von einigen Minuten aus grün in rothbraun um, und beim Vermischen mit verdünnter Schwefelsäure fällt das Tetroxim schnell als schweres gelbbraunes, undeutlich krystallinisches Pulver aus. Zur Darstellung des benachbarten Tetramidobenzols ist dasselbe ohne weitere Reini-

¹⁾ Diese Berichte XX, 2025.

gung zu brauchen. Trägt man das Tetroxim portionenweise unter Kühlen in die 5fache Gewichtsmenge Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.45, so löst es sich darin ohne Gasentwicklung zu einer intensiv braungelben Flüssigkeit. Nach kurzem Stehen wurde auf Eis gegossen und mit Kaliumcarbonat theilweise neutralisirt, wobei sich in ziemlicher Menge ein körnig krystallinisches, gelbbraunes Kaliumsalz ausscheidet, welches sich aus siedendem Wasser leicht umkrystallisiren lässt und daraus in hübschen braungelben Nadeln anschießt. Den untenstehenden Analysen zufolge ist diese Verbindung wohl nicht als ein einfaches Benzolderivat anzusehen, da das gefundene Atomverhältniss von Kohlenstoff und Stickstoff ungefähr wie 5 : 4 ist. Wir enthalten uns daher vor Beendigung der Untersuchung dieser interessanten Verbindung jeder Speculation über ihre Natur und geben hier nur die bisherigen analytischen Daten.

- I. 0.2048 g Substanz ergaben nach Messinger 0.1894 g Kohlensäure.
- II. 0.3596 g Substanz ergaben nach Messinger 0.3291 g Kohlensäure.
- III. 0.1144 g Substanz lieferten 22.9 cem feuchten Stickstoff bei 25° und 747.5 mm Druck.
- IV. 0.1083 g Substanz lieferten 21.5 cem feuchten Stickstoff bei 20° und 745 mm Druck.
- V. 0.2745 g Substanz lieferten 0.0808 g Kaliumsulfat.

	Gefunden					
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	25.22	24.96	—	—	—	pCt.
N	—	—	21.45	21.89	—	»
K	—	—	—	—	13.19	»

Ein ganz ähnliches Salz entsteht aus dem Tetroxim des Toluols, welches aus Dinitrosoorcin und alkalischem Hydroxylamin leicht erhalten werden kann.

Die glatte Bildung des Dichinoyltetroxims aus Dinitrosoresorcin durch alkalisches Hydroxylamin legte den Versuch nahe, aus dem Trinitrosophloroglucin das Trichinoylhexoxim darzustellen. Es stellte sich dabei heraus, dass alkalisches Hydroxylamin zwar auf Trinitrosophloroglucin einwirkt, aber bis jetzt ist es nicht gelungen, aus der entstandenen gelbbraunen Lösung das gesuchte Hexoxim des Benzols abzuscheiden, so dass diese Versuche abgebrochen wurden.

B. Einwirkung von alkalischem Hydroxylamin auf Paranitrosophenole.

Versetzt man eine stark alkalische Nitrosophenollösung mit wenigstens 3 Molekeln Hydroxylamin, so beginnt sehr bald Gasentwicklung, während sich die Flüssigkeit in kurzer Zeit nahezu entfärbt. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure entsteht nur eine geringe Trübung, aber das Reactionsproduct kann jetzt mit Aether entzogen werden. Der anfangs fast ungefärbte ölige Aetherrückstand vermag

zwar zu krystallisiren, färbt sich aber zusehends dunkler und verwandelt sich bald in eine theerige, schwarzgrüne Masse, die stark nach Phenol riecht, und auf deren weitere Untersuchung einstweilen verzichtet wurde.

Analoge Erscheinungen beobachtet man bei der Einwirkung von alkalischem Hydroxylamin auf Nitrosothymol, mit dem Unterschiede, dass die Entfärbung der mit wenigstens 3 Molekeln Hydroxylamin versetzten alkalischen Lösung viel längere Zeit, etwa 48 Stunden, erfordert. Die alsdann auf Zusatz von Essigsäure ausfallende, fast farblose, undeutlich krystallinische Substanz lässt sich zwar abfiltriren, färbt sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur auf dem Filter, sehr schnell beim Erwärmen rothviolett, indem sie zugleich eine harzige Consistenz annimmt. Destillirt man, ohne den Niederschlag abzufiltriren, die mit Essigsäure versetzte Flüssigkeit mit Wasserdampf, so zersetzt sich zunächst der weisse Körper unter Aufblähen und stürmischer Gasentwicklung (Stickstoff!) und zerfliesst zu einem schwarzrothen Oel, während mit dem Wasserdampf beträchtliche Mengen von Thymol überdestilliren. Nach beendigter Destillation bleibt im Kolben ein hartes, asphaltartiges, tiefschwarzes Harz in nicht bedeutender Menge zurück, während aus der ebenfalls im Kolben verbliebenen, wenig gefärbten, wässrigen, essigsäuren Flüssigkeit nach dem Neutralisiren mit Natronlauge geringe Mengen, mit etwas Harz verunreinigtes, Nitrosothymol ausfallen, die sich der Reaction wahrscheinlich entzogen haben.

Löst man den frisch gefällten, weissen Körper sofort in verdünnter Natronlauge und setzt das gleiche Gewicht eines Phenols, wie z. B. Phenol, Kresol, Thymol oder α -Naphtol, nicht dagegen β -Naphtol, hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit bei Luftzutritt, besonders schnell beim Schütteln, prachtvoll und intensiv berlinerblau. Bei hinreichender Concentration scheiden sich die entstandenen Farbstoffe in Gestalt lebhaft kupferglänzender, harziger Massen aus, welche sich in reinem Wasser leicht mit prächtig blauer Farbe lösen und auf Zusatz von Kochsalz ausgesalzen werden. Keiner derselben konnte bisher krystallisirt erhalten werden. Zusatz einer verdünnten Mineralsäure zu den blauen Lösungen bewirkt sofort Farbumschlag in Fuchsinroth und sodann schon beim Stehen in der Kälte ziemlich rasch, momentan beim Kochen fast völlige Entfärbung. Versetzt man die noch rothe, saure Flüssigkeit wieder mit Lauge, so wird sie wieder blau, nicht dagegen die entfärbte. Dies Verhalten deutet darauf hin, dass die blaue Verbindung ein Natronsalz der rothen ist. Leider mussten alle Versuche, einen Einblick in die Natur dieser interessanten, in ihrem Verhalten in mancher Beziehung an die Farbstoffe der Blumen erinnernden Körper an ihrer grossen Unbeständigkeit scheitern. Bemerkenswerth ist, dass derartige Farbstoffe nur bei Anwendung von Phenolen,

nicht dagegen von Aminen wie Anilin und den Naphtylaminen erhalten werden konnten.

Da aus einer Vergleichung des Verhaltens von Nitrosophenol und Nitrosothymol hervorzugehen schien, dass die Gegenwart von Substituenten im Benzolkern die Beständigkeit der mit alkalischem Hydroxylamin gebildeten Substanzen erhöhe, so haben wir noch das Verhalten des Bromnitrosothymols untersucht, in der Hoffnung, hier vielleicht zu einem beständigen, rein darstellbaren Product zu gelangen. Unsere Erwartung wurde jedoch nicht erfüllt, da sich zeigte, dass der aus Bromnitrosothymol entstandene Körper nahezu ebenso unbeständig ist, wie das Derivat des Nitrosothymols selbst, so dass wir uns auch hier auf die Untersuchung der Zersetzungsproducte beschränkt sahen. Das zu den Versuchen verwendete Bromnitrosothymol war durch Bromiren von Nitrosothymol nach einem bei anderer Gelegenheit zu beschreibenden Verfahren erhalten worden. Dasselbe ist identisch mit dem Monoxim des α -Bromthymochinons, welches Einer von uns aus diesem Chinon und salzsaurem Hydroxylamin erhalten und früher¹⁾ beschrieben hat.

Wir haben zunächst festgestellt, dass mindestens 3 Moleküle Hydroxylamin nöthig sind, um die Reaction, welche hier noch langsamer und unter sehr träger Gasentwicklung verläuft, zu Ende zu führen.

Der nach eingetretener Entfärbung mit Essigsäure ausgeschiedene Körper wurde abfiltrirt und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Es ging ein stark nach gebromtem Thymol riechendes, gelbes Oel über, während die Zersetzungserscheinungen die gleichen waren wie bei dem Nitrosothymolderivat. Das theilweise krystallinisch erstarrte Destillat wurde in Aether aufgenommen und einigemal mit verdünnter Sodalösung ausgeschüttelt, so lange sich diese noch violett färbte. Auf Zusatz von Salzsäure entstand in der violetten Sodalösung ein dichter, goldgelber, krystallinischer Niederschlag, welcher aus siedendem Alkohol in rhombischen Täfelchen krystallisirte und überhaupt alle Eigenschaften des α -Oxythymochinons zeigte, welches aus Diamidothymol durch Destillation mit Wasser und Eisenchlorid entsteht. Die Ausbeute war jedoch sehr gering, indem aus 5 g Bromnitrosothymol circa 0.2 g erhalten wurden.

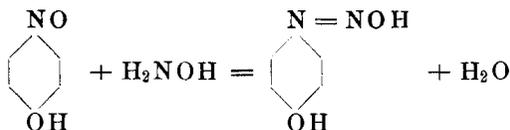
Der von der Sodalösung getrennte Aether gab an Aetznatron eine Substanz ab, welche beim Ansäuern sich ölig abschied, stark nach Bromthymol roch und durch einmalige Destillation mit Wasserdampf unter Zusatz von etwas Soda nahezu farblos erhalten wurde.

Die Analyse ergab einen für Monobromthymol um einige Procente zu niedrigen Bromgehalt. Die Eigenschaften des Körpers, in Zusammenhang gebracht mit den bei der Untersuchung des Nitrosothymols er-

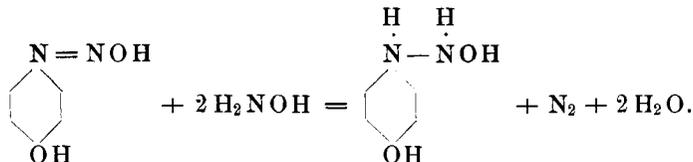
¹⁾ Diese Berichte XXII, 3266.

haltenen Resultaten, deuten jedoch mit Sicherheit darauf hin, dass Monobromthymol vorlag, welches durch geringe Mengen von Nebenproducten verunreinigt war. Die nach dem Abdestilliren des gelben Oeles im Kolben verbliebene Lösung enthielt neben ziemlichen Mengen Harz, Spuren von Bromnitrosothymol, sowie einen gelben, in viel Wasser löslichen krystallinischen Körper in zur Untersuchung nicht ausreichender Menge.

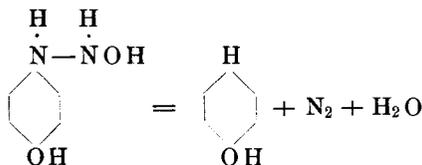
Versucht man, sich auf Grund der festgestellten Thatsachen ein Bild von der Constitution der zersetzlichen weissen Körper zu machen, so ist erstens in Betracht zu ziehen, dass die Einwirkung des alkalischen Hydroxylamins in allen Fällen unter Gasentwicklung verläuft, zweitens, dass wenigstens 3 Moleküle Hydroxylamin zur Entfärbung nöthig sind, und drittens, dass bei der Zersetzung in allen Fällen neben Harz Phenole als Hauptproducte entstehen. Als einfachste Hypothese bietet sich dann die Annahme, dass hier die Parachinonoxime als wahre Nitrosophenole reagiren. Es entstehen zuerst nach der Gleichung



Diazophenole, welche durch zwei weitere Moleküle Hydroxylamin zu Hydrodiazophenolen reducirt werden:



Letztere, nämlich die Hydrodiazophenole, werden dann die unbeständigen farblosen Körper sein, welche sich beim Erwärmen mit Wasser oder verdünnten Säuren im Wesentlichen nach der Gleichung



in Phenole, Stickstoff und Wasser zersetzen. Die ausserdem gebildeten Producte können ihre Entstehung Nebenreactionen verdanken, welche ja bekanntlich auch bei der Zersetzung des Diazobenzols in Phenol und Stickstoff aufzutreten pflegen.

Aachen, im August 1890.

Anorgan. Laboratorium der königl. techn. Hochschule.