

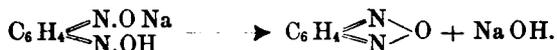
Da das *Meta*chloral und auch die kaum löslichen polymeren Formaldehyde in ihrem Verhalten dem *Meta*acetaldehyd viel mehr ähneln, als dem *Para*acetaldehyd, so werden sie wohl auch analog konstituiert sein, also nicht den Formeln  $(\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO})_3$  und  $(\text{CH}_2\text{O})_3$ , sondern den Formeln  $(\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO})_{2n}$  und  $(\text{CH}_2\text{O})_{2n}$  entsprechen.

**622. A. Hantzsch und W. H. Glover: Zur Konstitution und Körperfarbe von Derivaten der Dioxime des *o*-Benzochinons und Naphthochinons.**

(Eingegangen am 15. Oktober 1907.)

Die kürzlich erschienene Arbeit von Julius Schmidt und Julius Söll<sup>1)</sup> über »Konstitution und Körperfarbe bei Phenanthrenchinon-Abkömmlingen« veranlaßt uns, die bereits in der 1905 erschienenen Dissertation von H. Glover enthaltenen, ganz ähnlichen Resultate im Auszuge zu veröffentlichen.

*o*-Benzochinondioxim ist bekanntlich schwach farbig, es bildet aber einerseits dunkelrote Alkali- (und Säure-) Salze, andererseits ein farbloses Anhydrid<sup>2)</sup>. Ob seine Alkyl- und Acylderivate  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{OR}(1) \\ \text{N} \cdot \text{OR}(2) \end{smallmatrix}$  auch farblos sind, konnte nicht festgestellt werden, da die schon an sich sehr zersetzlichen Salze bei Alkylierungs- und Acylierungsversuchen sehr leicht in das Anhydrid übergehen:



Dafür wurden vom  $\beta$ -Naphthochinondioxim analoge Derivate,  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{OR}(1) \\ \text{N} \cdot \text{OR}(2) \end{smallmatrix}$  dargestellt. Dieselben sind trotz der Farblosigkeit des Anhydrids  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{O}$  gelb; jedoch wechselt bei all diesen Stoffen die Intensität der Farbe je nach der Natur des Lösungsmittels sehr stark. Auffallend ist ferner, daß die Körperfarbe dieser Verbindungen bei den Benzolderivaten am stärksten hervortritt, bei den Naphthalinkörpern schwächer wird und nach den Ergebnissen der Arbeit von Schmidt und Söll bei den entsprechenden Phenanthrenkörpern am schwächsten ausgeprägt ist. So sind die Dioximsalze in der Benzolreihe rot, in der Phenanthrenreihe gelb; so sind die Alkyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 2454 [1907].

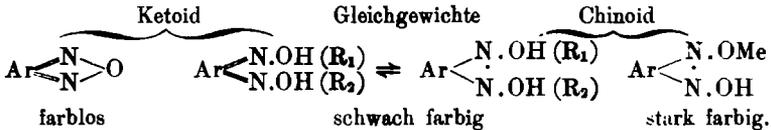
<sup>2)</sup> Th. Zincke und Schwartz, Ann. d. Chem. 307, 84 [1899].

und **Acylderivate** in der Naphthalinreihe gelb, in der Phenanthrenreihe farblos usw.

Die Tatsache, daß den farblosen Dioxim-anhydriden schwach farbige freie Dioxime und ebensolche Alkyl- oder Acylderivate, außerdem aber sogar stark farbige Salze zugehören, würde, wenn alle diese Stoffe von analoger Struktur, also im Sinne der üblichen Auffassung folgendermaßen konstituiert wären:



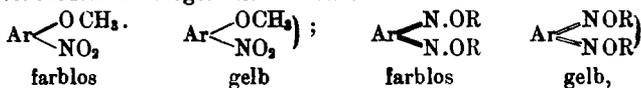
bedeuten, daß durch bloße einfache Hydratisierung Körperfarbe auftreten und durch einfache Salzbildung wesentlich verstärkt werden kann. Die namentlich bei den Derivaten des *o*-Benzochinon-dioxims sehr starken Farbvertiefungen bei der Salzbildung weisen aber vielmehr auf die Natur dieser Orthodioxime als Pseudosäuren, oder mit anderen Worten auf konstitutive Veränderungen hin. Diese konnte man am einfachsten durch Annahme zweier verschiedener Verbindungstypen, eines farblosen ketoiden und eines farbigen chinoiden Typus, formell darstellen.



wobei natürlich für den chinoiden stärker sauren Typus, namentlich für die Salze, auch noch andere Formeln in Betracht kommen könnten, aber hier nicht diskutiert werden sollen<sup>1)</sup>.

Eine derartige Auffassung, welche die auffallende Farbänderung bei der Salzbildung wenigstens im Prinzip zu erklären gestattet, wird durch die später zu behandelnden Verhältnisse bei den Chinonmonoximen und Oximidoketonen  $\begin{array}{c} \text{— C=N.OH} \\ \text{— C=O} \end{array}$ , sowie ihren Salzen und Äthern sehr wahrscheinlich gemacht werden. So begnügen wir uns

<sup>1)</sup> So könnte z. B. die Körperfarbe der gelben Orthodioxime und ihrer Derivate, ähnlich wie dies für die gelben Modifikationen der an sich (fast) farblosen Nitrophenoläther von mir nachgewiesen worden ist (diese Berichte 40, 1570 [1907]), durch eine strukturell nicht wiederzugebende Bindung der Orthosubstituenten hervorgerufen worden sein:



womit die »chinoiden« Formeln etwas modifiziert werden würden.

vorläufig damit, anzudeuten, daß die erwähnten Erscheinungen dem Satze von der Gleichfärbigkeit von Säure, Salzen und Estern nur scheinbar widersprechen, tatsächlich also auf intramolekularen Bindungswechsel als die wahre Ursache des Farbenwechsels hinweisen.

#### Experimentelles.

*o*-Benzochinon-dioxim ist wegen der Leichtigkeit seines Zerfalls in Wasser und sein Anhydrid (Phenylfuran) zur Reinigung, bezw. Leitfähigkeitsbestimmung so lange aus alkoholischer Lösung mit Wasser zu fällen, bis es völlig geruchlos geworden ist. Wegen der Schwerlöslichkeit in Wasser konnten nur etwa  $\frac{1}{500}$ -Lösungen hergestellt werden; sie sind gleich dem Dioxim gelb und reagieren sehr schwach sauer.

| Leitfähigkeit bei 25°. |      |       |            |
|------------------------|------|-------|------------|
| v                      | μ    | 100 m | k          |
| 512                    | 3.70 | 0.98  | 0.00000018 |
| 1924                   | 5.00 | 1.31  | 0.00000017 |

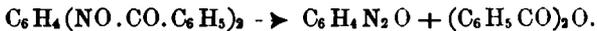
*o*-Benzochinondioxim ist also 100-mal so schwach wie Essigsäure.

Salze. Das Dioxim löst sich in Alkalien mit intensiv blutroter Farbe; die Salze sind aber so unbeständig, daß sie bereits in wäßriger Lösung spontan farbloses Anhydrid abscheiden. Diese Reaktion ließ sich durch Zunahme der Leitfähigkeit einer  $\frac{1}{32}$ -Lösung von 1 Mol. Dioxim und 1 Mol. Natron bei 25° verfolgen. Der Anfangswert von 74.4 war nach 1½ Stunden auf 75.9, nach 16 Stunden auf 86.1 gestiegen, natürlich intolge des durch den spontanen Zerfall frei gewordenen Natrons. Aus alkoholischer Lösung läßt sich das Kaliumsalz durch ätherisches Kaliumäthylat (bereitet nach Hantzsch, diese Berichte **34**, 2512 [1901]) als tiefrote Masse fällen, die indes bereits beim Trocknen mißfarbig zu werden und nach Phenylfuran zu riechen beginnt. Auffallend ist, daß in der gelben, absolut ätherischen Dioximlösung durch trocknes Ammoniak weder ein Niederschlag, noch eine Farbänderung, also anscheinend kein konstitutiv verändertes Ammoniumsalz gebildet wird; erst durch Zusatz von Alkohol oder Wasser wird das dem Kaliumsalz entsprechende tiefrote Ammoniumsalz, wenigstens in Lösung, gebildet. Diese Erscheinungen sprechen sehr dafür, daß die roten Salze durch Isomerisation der gelben Säure entstehen.

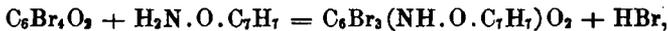
Bemerkenswert ist, daß das Dioxim sich auch in starken Säuren blutrot auflöst und aus ätherischer Lösung durch Chlorwasserstoff als blutrotes, freilich sehr unbeständiges Hydrochlorid gefällt wird.

Benzoyl- und Acetyl-derivate konnten trotz vieler Versuche nicht erhalten werden; auch nicht nach einer sonst meist mit Erfolg

angewendeten Methode, nämlich durch Behandlung der Kalium- oder Natriumsalze in absolut-ätherischer Suspension mit den Säurechloriden. Bei Anwendung von Benzoylchlorid wurde ein Gemisch von Benzoesäureanhydrid und Dioximanhydrid erhalten. Vielleicht wird zuerst doch ein Dibenzoylderivat gebildet, das sich aber sehr rasch in die beiden Anhydride spaltet:



Auch die Versuche, aus dem Dioxim Dialkyläther zu erhalten, waren erfolglos. Selbst aus Tetrabrom-*o*-benzochinon entstand durch Benzylhydroxylamin beim Erwärmen in wäßrig-alkoholischer Lösung statt des erwarteten Tetrabrom-dioximbenzyläthers,  $\text{C}_6\text{Br}_4(\text{NO} \cdot \text{C}_7\text{H}_7)_2$ , vielmehr Benzylhydroxylamino-tribrom-*o*-chinon:

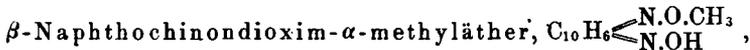


in hellorangefarbenen Nadeln, die, aus Eisessig oder Benzol umkrySTALLISIERT, bei 170° unter Verkohlung schmelzen und in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3\text{Br}_3\text{N}$ . Ber. Br 51.5, N 3.0.

Gef. » 52.3, » 3.3, 3.1.

Da somit Alkyl- und Acylderivate von *o*-Benzochinondioximen nach den gewöhnlichen Methoden nicht erhalten werden konnten, wurden entsprechende Verbindungen der Naphthalinreihe untersucht.



nach Koreffs Methode<sup>1)</sup> dargestellt, aber nicht vom Schmp. 158°, sondern 161° erhalten, ist dadurch bemerkenswert, daß er von hellgelber Farbe ist, aber tief orangegelbe Alkalisalze und alkalische Lösungen bildet.

Neutrales Kaliumsalz wird durch Digerieren des Monomethyläthers mit konzentrierter Kalilauge gebildet.

Ber. K 16.25. Gef. K 15.66.

Saures Kaliumsalz wird aus alkoholischer Lösung durch  $\frac{1}{2}$  Mol. ätherisches Kaliummethylat gefällt.

Ber. K 12.11. Gef. K 12.25, 12.72.

Die Salze zersetzen sich an feuchter Luft und werden durch Wasser weitgehend hydrolysiert, bezw. in das Dioxim-Anhydrid verwandelt.

Aus der alkoholischen Lösung des letzterwähnten Salzes erhält man durch Silbernitratlösung ein rotes, ebenfalls saures Silbersalz.

Ber. Ag 21.14. Gef. Ag 21.31, 21.61.

Ein neutrales Silbersalz konnte aus dem neutralen Kaliumsalz nicht erhalten werden; statt dessen entstand neben dem sauren Salz freies Silberoxyd, das

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 177 [1886].

wegen seiner feinen Verteilung durchs Filter ging und so von dem kristallinen sauren Salz getrennt werden konnte.

Daß die Farbintensität des Naphthochinondioxim-monomethyläthers von der Natur der Lösungsmittel abhängig und das Kaliumsalz außerordentlich viel intensiver farbig ist, zeigen folgende colorimetrische Vergleiche der  $n_{100}$ -Lösungen vermittels eines Dubosque-Colorimeters<sup>1)</sup>. Setzt man die Farbintensität der hellsten (alkoholischen) Lösung = 1, so erhält man:

|                        |         |        |            |                                 |
|------------------------|---------|--------|------------|---------------------------------|
| $n_{100}$ -Lösung in . | Alkohol | Benzol | Chloroform | KOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |
| Farbintensität .       | 1       | 2.1    | 3.6        | 36.4.                           |

Das Benzoylderivat,  $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \leftarrow N.O.CH_3 \\ \leftarrow N.O.CO.C_6H_5 \end{smallmatrix}$ , nach Schotten-Baumann unter häufigem Zerkleinern der hierbei gebildeten Klumpen erhalten, schmilzt nach dem Auswaschen mit verdünnter Lauge und Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 116—119°.

Ber. N 9.15. Gef. N 9.29.

Die bei allen Reinigungsmethoden unveränderliche hellgelbe Farbe des Benzoylderivates ist erheblich schwächer als die des nicht benzoylierten Körpers; denn der analog angestellte colorimetrische Vergleich ergab, wenn man die Intensitäten der Lösungen des Benzoylderivates in verschiedenen Medien = 1 setzt, folgendes:

|   |  |            |        |
|---|--|------------|--------|
|   | Farbintensität der $n_{100}$ -Lösung in: |            |        |
|   | Alkohol                                  | Chloroform | Benzol |
| $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \leftarrow N.O.CH_3 \\ \leftarrow N.O.CO.C_6H_5 \end{smallmatrix}$ | 1  | 1          | 1      |
| $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \leftarrow N.O.CH_3 \\ \leftarrow N.OH \end{smallmatrix}$ . .      | 1.5                                      | 9.0        | 9.1.   |

Auch die Lösungen des Benzoylderivates in den drei Medien sind von verschiedener Farbintensität; und zwar ist, umgekehrt wie beim nicht benzoylierten Oxim, die alkoholische Lösung am dunkelsten, nämlich rund dreimal so intensiv wie die Benzollösung, während die Chloroformlösung auch hier in der Mitte steht.

Diese Veränderlichkeit der Farbe der gelösten Derivate des Dioxim-Methyläthers in verschiedenen Lösungsmitteln veranlaßte noch zu einem Vergleich zweier Naphthochinondioximäther mit verschiedenen Alkylen; daher wurde als Analogon des Methyläthers noch der Benzyläther und seine Derivate untersucht.

$\beta$ -Naphthochinondioxim- $\alpha$ -benzyläther,  $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \leftarrow N.O.C_7H_7(\alpha) \\ \leftarrow N.OH(\beta) \end{smallmatrix}$ , wurde durch Behandeln des in bekannter Weise aus  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol

<sup>1)</sup> Diese Versuche waren schon zu einer Zeit begonnen, da wir noch nicht im Besitz des König'schen Spektralphotometers waren; die colorimetrischen Resultate sind natürlich viel weniger genau und können nur zu ungefähren Vergleichen der Farbintensität dienen.

und Benzylchlorid dargestellten Monoxim-benzyläthers,  $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{N.O.C}_7\text{H}_7 \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ , (goldgelbe Prismen vom Schmp. 101°; ber. N 5.3, gef. N 5.3) mit Hydroxylamin in alkoholischer Lösung gewonnen; er krystallisiert am besten aus einem Gemisch von Chloroform und Aceton in großen, gelben Prismen vom Schmp. 163°.

Ber. N 10.07. Gef. N 10.16.

Er löst sich in alkoholischen Alkalien orangegelb auf, wird aber auch rasch in Dioxim-Anhydrid übergeführt.

Das Benzoylderivat des Benzyläthers bildet schwach gelbe Nadelchen vom Schmp. 116°.

Ber. N 7.33. Gef. N 7.44.

Auch diese Benzylderivate verhalten sich in Lösungsmitteln wie die Methyl-derivate. Obgleich die absoluten Intensitäten der Methyl- und Benzyläther merklich verschieden sind (s. unten), so erhält man doch fast dieselben relativen Intensitätsunterschiede in den verschiedenen Medien, wenn man die Intensität der alkoholischen schwächst-farbigen Lösungen der Methyläther einerseits und der Benzyläther andererseits als Vergleichseinheit wählt.

| °/100-Lösung in       | Naphthochinondioxim |             | Benzoylderivat vom |             |
|-----------------------|---------------------|-------------|--------------------|-------------|
|                       | Methyläther         | Benzyläther | Methyläther        | Benzyläther |
| Alkohol . . . . .     | 1                   | 1           | 3.0                | 3.1         |
| Benzol . . . . .      | 2.1                 | 1.8         | 1                  | 1           |
| Chloroform . . . . .  | 3.6                 | 3.7         | 2.0                | 2.1         |
| Alkohol KOH . . . . . | 36.4                | 36.3        | —                  | —           |

Im übrigen zeigt sich die hypsochrome (anti-auxochrome) Wirkung des Benzoyls auch beim Benzyläther, genau wie oben beim Methyläther; denn gefunden wurde

|   | Farbintensität der °100-Lösungen in |            |        |
|---|-------------------------------------|------------|--------|
|   | Alkohol                             | Chloroform | Benzol |
| $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{N.O.C}_7\text{H}_7 \\ \text{N.O.CO.C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ | 1                                   | 1          | 1      |
| $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{N.O.C}_7\text{H}_7 \\ \text{N.OH} \end{smallmatrix}$                 | 2.5                                 | 14.0       | 14.0   |

In der folgenden Tabelle sind die bereits angegebenen colorimetrischen Messungen zusammengestellt und auf die benzolische Lösung des  $\beta$ -Naphthochinondioxim- $\alpha$ -benzyl- $\beta$ -benzoylestere als Einheit bezogen, da diese die hellste ist. Das freie  $\beta$ -Naphthochinondioxim wurde mit seinen Derivaten nicht verglichen, da man schon mit bloßen Augen erkennt, daß es viel intensiver gelb ist als jene.

| Derivate des $\beta$ -Naphthochinondioxims       | $1/100$ -n. Lösung in |            |         |
|--|-----------------------|------------|---------|
|  | Benzol                | Chloroform | Alkohol |
| $n$ -Benzyl- $\beta$ -benzyläther . . . . .      | 1.0                   | 2.0        | 3.1     |
| $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -benzyläther . . . . . | 1.2                   | 2.3        | 3.5     |
| $\alpha$ -Methyläther . . . . .                  | 10.6                  | 21.1       | 5.2     |
| $\alpha$ -Benzyläther . . . . .                  | 14.0                  | 28.3       | 7.8     |

Hieraus ersieht man nicht nur, daß, wie schon in den früheren Fällen, die Natur des Lösungsmittels einen großen Einfluß auf die Farbintensität der Lösung ausübt, sondern auch, daß die monosubstituierten Derivate intensiver farbig sind als die disubstituierten. Damit stimmt überein, daß, wie schon oben erwähnt, das freie Dioxim wiederum viel intensiver farbig ist als seine Monosubstitutionsprodukte.

Vor allem aber ist es bemerkenswert, daß die Intensitäten der Lösungen des  $\beta$ -Naphthochinondioxim- $\alpha$ -methyläthers und des Benzyläthers den Molekulargewichten der gelösten Stoffe fast genau proportional sind; denn die folgende Tabelle zeigt die Beziehung:

$$\frac{\text{Mol.-Gew. des Benzyläthers}}{\text{Mol.-Gew. des Methyläthers}} = \frac{\text{Intensität des Benzyläthers}}{\text{Intensität des Methyläthers}}$$

| Lösungsmittel        | $\frac{\text{Intensität des Benzyläthers}}{\text{Intensität des Methyläthers}}$ | $\frac{\text{Mol.-Gew. des Benzyläthers}}{\text{Mol.-Gew. des Methyläthers}}$ |
|----------------------|---|---|
| Alkohol . . . . .    | $\frac{7.8}{5.2} = 1.4$   | $\frac{278}{202} = 1.37$  |
| Benzol . . . . .     | $\frac{14.0}{10.6} = 1.3$   |   |
| Chloroform . . . . . | $\frac{28.3}{21.2} = 1.3$   |   |

### 628. G. Stadnikoff: Über die $\alpha$ -Propio-imino-essigsäure.

[Aus dem organischen Laboratorium der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 19. Oktober 1907.)

Um eine neue Stütze für die von mir vorgeschlagene Erklärung<sup>1)</sup> der Bildungsreaktion der  $\alpha$ -Iminonitrile zu gewinnen, unternahm ich die Synthese unsymmetrischer Iminosäuren, von dem Grundgedanken ausgehend, daß diese letzteren nur das Produkt der Einwirkung eines Oxynitrils auf ein Aminonitril oder einen Amino-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 1014 [1907].