

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Chinon-oxime (Nitrosophenole);

von *Th. Zincke*.

Erste Mittheilung.

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

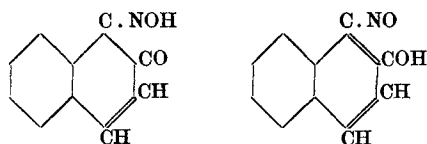
(Eingelaufen den 10. Februar 1890.)

Die interessanten Resultate, welche bei einer Reihe von Arbeiten über die Einwirkung von Chlor auf *Chinone*, *Phenole* und *Amidophenole* erhalten worden sind, legten den Wunsch nahe, auch das Verhalten der sogenannten *Nitrosophenole* oder *Chinonoxime* gegen Chlor kennen zu lernen. Bekanntlich verhalten sich diese Verbindungen bei einzelnen Reactionen genau so als seien sie Nitrosophenole — NO und OH enthaltend, während sie bei anderen so reagiren, als enthielten sie neben einem Carbonyl die Gruppe C=NOH, demnach so als seien sie Derivate von Chinonen oder Diketonen.

Welche dieser beiden Naturen unter dem Einfluss von Chlor zur Geltung kommen würde, liefs sich natürlich nicht voraussehen, wohl aber konnte man die Resultate für den einen oder den anderen Fall mit einiger Sicherheit vorhersagen.

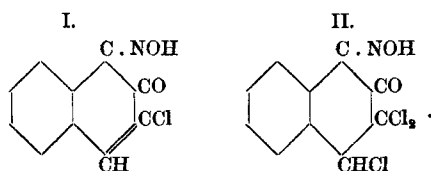
Ueberwiegt wie bei den meisten anderen Reactionen auch hier die Chinonnatur, so wird die Einwirkung aller Wahrscheinlichkeit nach ähnlich verlaufen, wie bei denjenigen Chinonen, von welchen sich die betreffenden Oxime ableiten, tritt dagegen die Phenolnatur in den Vordergrund, so darf man die Bildung interessanter Ketchloride erwarten.

Als Beispiel für das Gesagte mag das α -Oxim des β -Naphtochinons (α -Nitroso- β -Naphtol) dienen, für welches man die Formeln

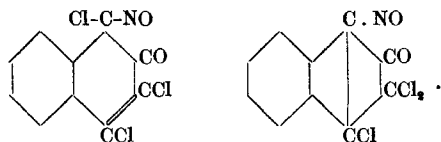


aufstellen kann.

Entspricht das Verhalten desselben der ersten Formel, so wird eine eintretende Reaction wahrscheinlich ebenso verlaufen wie beim β -Naphtochinon, es wird zunächst ein Substitutionsproduct entstehen und dann Addition von Halogen stattfinden :



Kommt dagegen die durch die zweite Formel ausgedrückte Constitution zur Geltung, reagirt das Oxim wie ein Nitrosophenol, so kann zunächst ebenfalls Substitution stattfinden, ein oder auch beide Wasserstoffatome können ersetzt werden, dann aber muß Bildung von Nitrosoketoderivaten eintreten, welche eigenartig constituirt sein können, je nachdem eine Aenderung in den Bindungsverhältnissen der Kohlenstoffatome eintritt oder nicht; die beiden folgenden Formeln geben die möglicherweise entstehenden Verbindungen wieder :



Grade der Umstand, daß die Bildung derartiger Ketoverbindungen nicht von vornherein ausgeschlossen war, hat die nachstehenden Untersuchungen veranlaßt; es ist indessen, wie ich gleich hervorheben will, bis jetzt keine Beobachtung gemacht worden, welche dafür spricht, daß sich aus den

Oximen oder Nitrosophenolen durch Einwirkung von Halogen derartige Ketoverbindungen bilden können. Das Verhalten derselben ist durchaus das von Chinonderivaten; kleine Verschiedenheiten sind in dem Verhalten der einzelnen allerdings beobachtet worden, dieselben beruhen aber jedenfalls nur auf der verschiedenen Stellung der Oximgruppe gegenüber den anderen Atomen.

Zunächst hat sich die Untersuchung auf die leicht zugänglichen *Naphtochinonoxime* (Nitrosonaphtole) erstreckt, doch soll auch das *Benzochinon-* und das *Thymochinonoxim* (Nitrosophenol und Nitrosothymol) mit in den Kreis derselben gezogen werden.

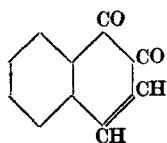
Zum Abschluss sind die Versuche mit dem *β -Naphtochinon- α -oxim* gelangt, welche Herr Schmunk ausgeführt hat; die Resultate sind zwar hinter den Erwartungen zurückgeblieben, bieten aber doch Einiges von Interesse dar.

Einwirkung von Chlor auf *β -Naphtochinon- α -oxim*;

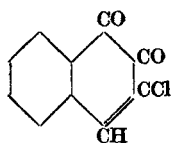
von *L. Schmunk*.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf das *β -Naphtochinon- α -oxim* liegen noch keine Versuche vor, wohl aber hat Brömme die Einwirkung von Brom auf die genannte Verbindung einer Untersuchung unterworfen; einzelne der von Brömme ausgeführten Versuche habe ich wiederholt und komme ich am Schlufs der Abhandlung auf dieselben zurück.

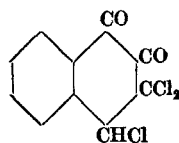
Aus meinen Versuchen ergiebt sich, dafs die Einwirkung von Chlor in anderer Weise verläuft, wie die des Broms; während sich das letztere nach Brömme's Versuchen direct an das Oxim addirt, wirkt das Chlor zunächst substituierend ein, ein Wasserstoffatom wird ersetzt und erst dann findet Addition von 1 Mol. Chlor statt; das Oxim verhält sich also genau so wie das *β -Naphtochinon*, welches in erster Linie ein Monochlorderivat, dann ein Trichlorderivat liefert :



β -Naphtochinon

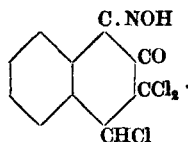
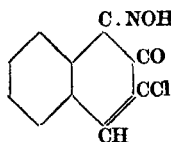
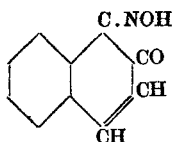


Chlor- β -Naphtochinon

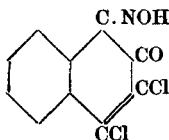


Trichlordiketohydronaphtalin.

Ganz analoge Formeln wird man den Derivaten aus dem Oxim geben müssen; dasselbe verhält sich nicht wie ein Phenol, sondern wie ein Abkömmling des β -Naphtochinons :



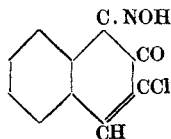
Im Gegensatz zu dem entsprechenden Naphtochinonderivat spaltet das Trichlorid des Oxims leicht Salzsäure ab und geht in ein Dichlor- β -naphtochinon- α -oxim :



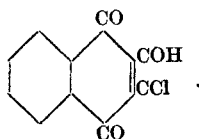
über.

Durch Einwirkung von Alkali läßt sich eine Spaltung der Dichlor- und der Trichlorverbindung nicht erreichen, eine Ueberführung der gechlorten Oxime in Inden- resp. Hydrindenabkömmlinge war nicht möglich; das Vorhandensein der Oximgruppe N.OH an Stelle von Sauerstoff verhindert also vollständig die Spaltung des einen Naphtalinringes.

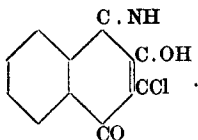
Interessant ist das Verhalten des *Monochlor-* und *Dichlor-oxims* gegen Säuren; wird die Monochlorverbindung in Eisessiglösung mit concentrirter Salzsäure gekocht, so geht sie in *Chloroxy-alpha-naphtochinon* über :



gibt



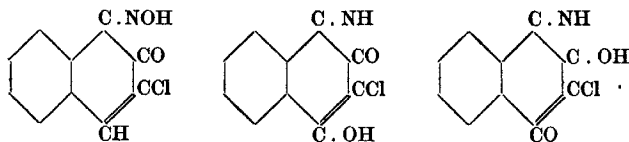
Ein gleiches Resultat wird erhalten, wenn man an Stelle von Salzsäure concentrirte Schwefelsäure anwendet und einige Zeit kocht; erhitzt man aber weniger stark — vorsichtiges Erwärmen im Wasserbad genügt — so geht die Reaction nicht so weit, man erhält ein Zwischenproduct, welches seinem ganzen Verhalten nach nichts anderes sein kann als ein *Imid* des *Chloroxy- α -naphthochinons* :



Dieses Imid geht sowohl durch Säuren als auch durch Alkalien unter Abspaltung von Ammoniak sehr leicht in Chloroxy- α -naphthochinon über.

Die Bildung dieses Zwischenproductes zeigt deutlich, daß der Uebergang des Oximderivates in das Chloroxynaphthochinon nicht so erfolgt, daß die Gruppe N.OH sich gegen Sauerstoff austauscht und intermediär ein *Chlor- β -naphthochinon* entsteht, aus welchem dann leicht Chloroxy- α -naphthochinon sich bilden könnte*).

Was die Entstehung des Imids aus dem gechlorten Oxim angeht, so läßt sich dieselbe durch eine Verschiebung des Sauerstoffs oder wohl richtiger durch einen Austausch von OH gegen H und darauf folgende Umlagerung erklären :

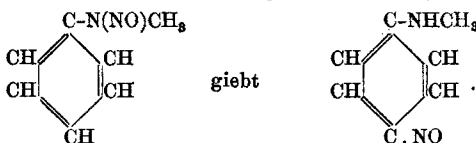


Es entsteht also zunächst ein *Oxy-imid* des β -Naphthochinons, welches aber sofort in das beständige α -Naphtho-

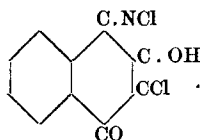
*) Das Chlor- β -naphthochinon giebt z. B. schon beim Kochen mit Alkohol β -Chloroxy- α -naphthochinon (Zincke und Kegele).

chinonderivat übergeht. Nach verschiedenen Beobachtungen von Zincke scheinen derartige β -Verbindungen nicht zu existiren, denn wo sie sich bilden konnten, wurde stets die isomere α -Verbindung erhalten.

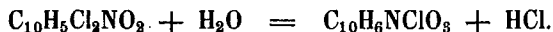
Für die obige Reaction fehlt es übrigens nicht an Analogien. Man kann sie z. B. vergleichen mit dem Uebergang der Chlorstickstoffverbindung $C_6H_5-NCl-COCH_3$ in *p*-Chloracetanilid $C_6H_4Cl-NH-COCH_3$, welche Bender *) beobachtete oder mit der Umlagerung von Nitrosoaminen in Nitrosobenzolderivate; wie Fischer und Hepp **) fanden, geht das Phenylmethylnitrosamin leicht in *p*-Nitrosomethylanilin über :



Behandelt man das *Dichloroxim* in derselben Weise wie das Monochlorderivat, so wird es nicht verändert, was leicht verständlich ist, da kein Wasserstoffatom mehr vorhanden ist, welches sich gegen OH austauschen könnte. Würde die Reaction eingetreten sein, so hätte sie zu einem Oxychlorimid führen müssen :



Reine concentrirte Schwefelsäure wirkt dagegen auf das Dichloroxim ein, es entweicht Salzsäure und es entsteht eine in Alkalien lösliche Verbindung $C_{10}H_6NClO_3$ nach der Gleichung :

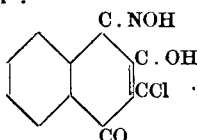


Das Verhalten der Verbindung sprach für das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe und da ein Imid augenscheinlich nicht

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2272.

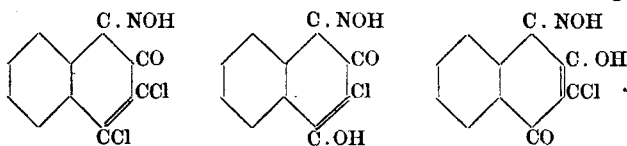
) Dasselbst **19, 2991.

vorlag, so konnte dieselbe eigentlich nur ein Oxim des Chloroxynaphtochinons sein :



Dieser Körper, welcher später auch von Kostanecki*) dargestellt und beschrieben worden ist, war damals noch nicht bekannt; um Irrthümer in unserer Interpretation zu vermeiden, mußten wir ihn aus dem Chloroxynaphtochinon darzustellen versuchen; dies gelingt in der That sehr leicht, wenn man in alkalischer Lösung**) überschüssiges Hydroxylamin darauf einwirken läßt. Die erhaltene Verbindung stimmte ganz mit der unsrigen aus dem Dichloroxim überein, und ist die Constitution dieser letzteren damit sicher festgestellt worden.

Die Bildung erfolgt jedenfalls in der Weise, daß zunächst durch Austausch von Cl gegen OH ein Derivat des β -Naphtochinons entsteht, welches sich dann in das α -Derivat umlagert :



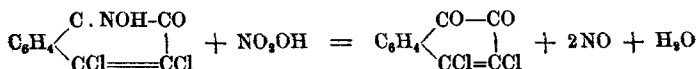
Weitere Versuche bezogen sich auf die Ueberführung der gechlorten Oxime in Nitronaphtolderivate; dieselbe ist nicht gelungen, bei der Behandlung mit Salpetersäure trat zwar Einwirkung ein, dieselbe führte aber nicht zu den erwarteten Verbindungen, es entstanden vielmehr Naphtochinon-derivate. Sehr glatt gelingt auf diese Weise die Ueberführung des Dichloroxims in Dichlor- β -naphtochinon; bei dem Monochloroxim bilden sich stets viel harzige Nebenproducte und die Reinigung des entstandenen Monochlor- β -naphtochinons

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1344.

) Auwers, daselbst **22, 604.

ist in Folge dessen recht schwierig, bei dem Trichloroxim endlich, welches Trichlordiketohydronaphtalin $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO—CO} \\ | \\ \text{CClH—CCl}_2 \end{matrix}$ hätte liefern müssen, trat keine Einwirkung ein.

Die Reaction selbst kann durch die Gleichung :



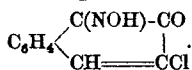
ausgedrückt werden, und unterliegt es wohl keinem Zweifel, daß andere Nitrosophenole sich ähnlich verhalten werden.

Analoge Reactionen bei Nitroverbindungen R—CO—C(NO₂)—R sind schon früher von Claisen und seinen Schülern beobachtet worden, welche dieselben durch Einwirkung von Amylnitrit in Diketone R—CO—CO—R überführen konnten; bei dieser Reaction wird Stickoxydul frei. Neuerdings haben Claissen und Manasse*) salpetrige Säure zu demselben Zweck benutzt und so den Nitrosocampher in ein Diketon (Campherchinon) übergeführt; sie sprechen bei dieser Gelegenheit die Absicht aus, das Verhalten der Nitrosophenole (Chinonoxime) in gleicher Richtung zu untersuchen und haben wir deshalb vorläufig keine weiteren Versuche angestellt.

Die günstigen Resultate, welche die genannten Chemiker mit salpetriger Säure (Essigsäure und Natriumnitrit) erhielten, veranlaßten uns, Monochloroxim und Trichloroxim in derselben Weise zu behandeln, das Ergebniss war aber dasselbe wie bei Anwendung von Salpetersäure.

Experimenteller Theil.

Monochlor-β-naphtochinon-α-oxim,



Bei der Darstellung dieser Verbindung arbeitet man am besten mit einer abgewogenen Menge von Braunstein (auf

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 530.

5 g Naphtochinonoxim 3 g 90 procentigen Braunstein); das Oxim wird in der 7 bis 8fachen Menge Chloroform gelöst und das Chlor unter guter Kühlung eingeleitet, dann wird verschlossen und über Nacht stehen gelassen; freies Chlor ist jetzt nicht mehr vorhanden und ein großer Theil des entstandenen Chloroxims hat sich in rothen kleinen Nadeln abgeschieden, welche abfiltrirt und mit etwas Alkohol gewaschen werden. Die im Chloroform gelöst bleibende Menge kann nur schwierig rein erhalten werden, da beim Abdunsten des Chloroforms meistens Verharzung eintritt, durch Zusatz von etwas Alkohol vor dem Verdunsten kann man derselben einigermaßen vorbeugen.

Das ausgeschiedene Chloroxim läßt sich leicht durch Umkrystallisiren aus heißem Alkohol reinigen; es bildet schöne gelbrothe Nadeln, welche unter starkem Aufschäumen bei 167 bis 168° schmelzen; in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol ist es in der Hitze leicht löslich; kohlensaures Natron und Natronlauge verwandeln es in grünes Natriumsalz. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte mit rother Farbe auf; beim Verdünnen mit Wasser fällt es unverändert aus.

- I. 0,2330 g lieferten 0,4886 CO₂ und 0,0632 H₂O.
 II. 0,2248 g " 0,1518 AgCl.
 III. 0,2452 g " 16 cbcm Stickstoff bei 9° und 750 mm Druck.

	Berechnet für		Gefunden		
	C ₁₀ H ₆ ClNO ₂		I.	II.	III.
C ₁₀	119,70	57,82	57,18	—	—
H ₆	6,00	2,89	3,01	—	—
Cl	35,37	17,09	—	16,70	—
N	14,01	6,77	—	—	7,74
O ₂	31,92	15,41	—	—	—

Das Natriumsalz, C₁₀H₅ClONONa, läßt sich leicht in reinem Zustande darstellen; man löst das Chloroxim in heißem Alkohol und fügt die berechnete Menge von Natronhydrat in alkoholischer Lösung hinzu; die Flüssigkeit nimmt eine tief

grüne Färbung an und beim Erkalten krystallisirt das Natriumsalz in grünen glänzenden Blättchen, welche in Wasser, sowie in verdünntem Alkohol ziemlich löslich sind. Mit den Salzen der schweren Metalle giebt das Natriumsalz gefärbte Niederschläge. Zur Analyse wurde das Natriumsalz im Vacuum getrocknet.

0,2028 g lieferten 0,0631 Na_2SO_4 .

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{ClONa}$	Gefunden
Na	10,04	10,08.

Verhalten gegen Salzsäure. Ueberführung in Chloroxynaphtochinon. — Diese Reaction vollzieht sich am leichtesten in essigsaurer Lösung. Man löst das gechlorte Oxim in der ausreichenden Menge von Eisessig in der Wärme auf, setzt etwa ein Drittel des Volumens concentrirter Salzsäure zu und kocht nun einige Zeit am Rückfluskühler. Beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt ein Theil des entstandenen Chloroxynaphtochinons heraus, der Rest kann durch vorsichtigen Zusatz von Wasser ausgefällt werden. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Eisessig wird die Verbindung gereinigt; sie schmilzt dann bei 214 bis 215° und zeigt alle Eigenschaften des Chloroxynaphtochinons; in kohlsaurem Natron war sie leicht löslich, mit Anilin gab sie in essigsaurer Lösung das charakteristische *Anilinsalz*, welches durch Alkalien und durch Mineralsäuren zerlegt werden kann.

0,1900 g lieferten 0,1306 AgCl .

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{ClO}_3$	Gefunden
Cl	17,00	16,99.

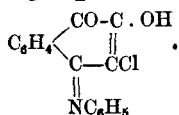
Der Verlauf der Reaction ist in der Einleitung besprochen worden.

Verhalten gegen Salpetersäure. Ueberführung in Chlor- β -naphtochinon. — Eine auch nur einigermaßen glatte Umwandlung des Chloroxims in Chlor- β -naphtochinon ist nicht gelungen, stets bilden sich in reichlicher Menge harzige Pro-

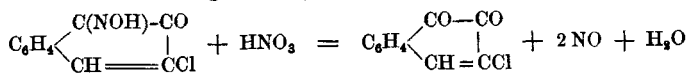
ducte, von welchen das Chlor- β -naphthochinon nur schwierig befreit werden kann. Der Grund hierfür liegt wohl in dem Verhalten des Chlor- β -naphthochinons selbst, welches verhältnismäßig leicht verharzt und sich verändert.

Die Oxydation wird in gelinder Wärme in essigsaurer Lösung mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht vorgenommen, doch muß ein größerer Ueberschuß des Oxydationsmittels vermieden werden; man fällt dann mit Wasser aus, entfernt einen Theil der harzigen Producte durch eine Mischung von Aether und Benzin, löst den Rückstand in Chloroform und läßt nach Zusatz von Benzin verdunsten; die ausgeschiedene feste Substanz wird abgepresst und noch einige Mal in derselben Weise behandelt.

Völlig rein war das so erhaltene *Chlor- β -naphthochinon* nicht, der Schmelzpunkt lag zu niedrig, aber das Verhalten der Verbindung zeigt, daß der genannte Körper vorliegt; mit Alkali übergossen trat langsam Lösung ein, beim Ansäuern schied sich das gewöhnliche Chloroxynaphthochinon aus, mit Anilin entstand in essigsaurer Lösung das charakteristische, in Alkali lösliche *Chloroxy-naphthochinonanilid* :



Die Einwirkung der Salpetersäure kann durch die Gleichung :



ausgedrückt werden. (Vergl. die Einleitung und bei Dichloroxim.)

Einwirkung von Schwefelsäure. Ueberführung in Chloroxy- α -naphthochinonimid. — Erhitzt man das *Monochlor- β -naphthochinon- α -oxim* in essigsaurer Lösung mit Schwefelsäure zum Sieden, so geht es rasch in Chloroxynaphthochinon über, läßt man die Temperatur aber nicht über 80 bis 90° steigen,

so geht die Umwandlung nicht so weit und man erhält das *Imid* des *Chloroxynaphtochinons*.

Man löst das Chloroxim in ausreichend Essigsäure in gelinder Wärme auf, setzt $\frac{1}{3}$ des Volumens an concentrirter Schwefelsäure zu und erwärmt nun auf dem Wasserbade, bis eine kleine Probe beim Verdünnen mit Wasser einen tief braunrothen Niederschlag giebt; wird zu lange erhitzt, so entsteht auch hier schliesslich nur Chloroxynaphtochinon. Das durch Ausfällen mit Wasser erhaltene Product wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder heifser Essigsäure gereinigt; es bildet schmutzig braunrothe kleine Krystallnadeln, welche unter starker Zersetzung bei 179 bis 180° schmelzen, in Aether und Benzin ist es schwer löslich, etwas leichter in Benzol.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_6NO_2Cl$, die Verbindung hat also dieselbe Zusammensetzung wie das angewandte Chloroxim.

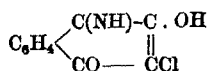
- I. 0,1826 g gaben 0,3817 CO_2 und 0,0497 H_2O .
 II. 0,1660 g " 0,1114 $AgCl$.
 III. 0,2561 g " 15,8 cbcm Stickstoff bei 10° und 746 mm Druck.

	Berechnet für		Gefunden		
	$C_{10}H_6ClNO_2$		I.	II.	III.
C_{10}	119,70	57,82	57,01	—	—
H_6	6,00	2,89	3,03	—	—
N	14,01	6,77	—	7,25	—
Cl	35,37	17,09	—	—	16,59
O_2	31,92	15,41	—	—	—

Kohlensaures Natron löst die Verbindung in der Kälte mit braunrother Farbe auf, ohne dafs Zersetzung eintritt, beim Erhitzen der Lösung macht sich bald Ammoniakgeruch bemerkbar; ebenso wirkt Natronlauge, nur energischer; beim Zusammenreiben mit gebranntem Kalk wird ebenfalls Ammoniak frei; auch durch Kochen mit Salzsäure wird die Abspaltung

von Ammoniak herbeigeführt, in allen diesen Fällen ist das Reactionsproduct Chloroxynaphthochinon, welches nach dem Reinigen bei 214 bis 215° schmolz.

Diese Versuche beweisen wohl, dafs die Verbindung eine Oximgruppe nicht mehr enthalten kann, der Stickstoff mufs als Ammoniakrest vorhanden sein; ausserdem ist jedenfalls noch eine Hydroxylgruppe zugegen, da die Verbindung sonst nicht in kohlen saurem Natrium löslich sein könnte, ihre Constitution wird daher durch die Formel :

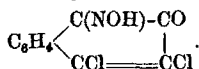


ausgedrückt werden müssen, sie ist *Chloroxy- α -naphthochinonimid*, also ein Substitutionsproduct des sogenannten Oximidonaphthols von Graebe und Ludwig.

Die Bildung einer solchen Verbindung aus einem Oxim erscheint auf dem ersten Blick befremdend, wie aber in der Einleitung auseinander gesetzt worden ist, sind ähnliche Reactionen bereits mehrfach beobachtet worden.

Beim Behandeln des Chloroxims mit Salzsäure entsteht jedenfalls auch das Imid, nur wird es hier rasch weiter verwandelt und konnte deshalb nicht nachgewiesen werden.

Dichlor- β -naphthochinon- α -oxim,



Auf directem Wege läfst sich diese Verbindung nicht erhalten; man mufs das Monochlorderivat zunächst durch Addition in die Trichlorverbindung überführen und dieser dann Chlorwasserstoff entziehen. Man löst das Trichloroxim in Methylalkohol, kühlt die Lösung gut ab und setzt nun concentrirte Kalilauge in geringem Ueberschufs hinzu; das Kalisalz der Dichlorverbindung scheidet sich in feinen grünen Nadeln aus, welche abgesaugt und mit etwas Methylalkohol

ausgewaschen werden. Durch Anreiben mit einem Ueberschuß verdünnter Salzsäure wird das Kalisalz zersetzt und das Dichloroxim nach dem Auswaschen aus heißem Eisessig umkrystallisirt.

Das *Dichlor-β-naphtochinon-α-oxim* krystallisirt in schönen glänzenden goldgelben Nadeln, welche bei 165 bis 166° unter Zersetzung schmelzen, in heißem Eisessig, heißem Alkohol, Benzol und Chloroform ist es ziemlich leicht löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte mit rother Farbe ohne Veränderung auf, beim Erwärmen findet Abspaltung von Salzsäure statt und es entsteht das Oxim des Chloroxynaphtochinons; von Salpetersäure wird es zu Dichlor-β-naphtochinon oxydirt.

In verdünntem kohlen saurem Natron oder Kali löst sich das Dichloroxim mit grüner Farbe, bei Anwendung concentrirter Lösung scheidet sich Natrium- bzw. Kaliumsalz aus.

Mit den Salzen der schweren Metalle geben Lösungen des Natrium- oder Kalisalzes Niederschläge.

- I. 0,158 g gaben 0,287 CO₂ und 0,0305 H₂O.
 II. 0,1647 g " 0,194 AgCl.
 III. 0,2790 g " bei 10° und 747 mm Druck 15 cbcm Stickstoff.

	Berechnet für		Gefunden		
	C ₁₀ H ₅ Cl ₂ ONOH		I.	II.	III.
C ₁₀	119,70	49,59	49,53	—	—
H ₅	5,00	2,07	2,14	—	—
Cl ₂	70,74	29,32	—	29,13	—
N	14,01	5,80	—	—	6,32
O ₂	31,92	13,22	—	—	—

Verhalten gegen Salpetersäure. Ueberführung in Dichlor-β-naphtochinon. — Die Einwirkung der Salpetersäure verläuft hier ungleich glatter als bei dem Monochloroxim, die Reindarstellung des entstehenden *Dichlor-β-naphtochinons* bietet keine Schwierigkeiten. Man löst das Dichlornaphtochinonoxim (2 bis 3 g) in heißer Essigsäure und setzt vor-

sichtig einige Tropfen Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht hinzu, die Reaction tritt sofort ein, die Flüssigkeit schäumt auf, und rothbraune Gase entweichen; läßt die Einwirkung nach, so erhitzt man bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist, fügt noch einige Tropfen Salpetersäure zu und giefst, wenn diese keine Reaction mehr hervorrufen, in kaltes Wasser, andernfalls mußt man noch eine kurze Zeit mit dem Erhitzen fortfahren. Der rothe krystallinische Niederschlag wird nach dem Trocknen aus heifsem Benzol oder Chloroform unter Zusatz von etwas Benzin umkrystallisirt. Man erhält schöne rothe Krystalle — Tafeln oder dicke Nadeln — deren Schmelzpunkt bei 184 bis 185° lag, während bei dem aus α -Amido- β -naphthol dargestellten Präparat 184° gefunden wurde; in Zusammensetzung und Verhalten stimmte die erhaltene Verbindung ganz mit dem Dichlor- β -naphtochinon von Zincke überein.

0,1849 g lieferten 0,2313 AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_4Cl_2O_2$	Gefunden
Cl	31,27	30,93.

In Natronlauge löste sich das erhaltene Product farblos auf, und die angesäuerte Lösung gab, mit etwas Chromsäure versetzt und schwach erwärmt, sofort Abscheidung der cha-

rakteristischen Nadeln des Dichlorketoidens $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{CCl} \end{matrix} \text{CCl}$,

während in der essigsäuren Lösung auf Zusatz von Anilin Chloroxynaphtochinonanilid (vergl. bei Monochlor-naphtochinon-oxim) entstand.

Ueber die Identität des Oxydationsproductes aus Dichlor- β -naphtochinonoxim mit Dichlor- β -chinon kann danach kein Zweifel aufkommen. Der Verlauf der Reaction wird in derselben Weise ausgedrückt werden können, wie beim Monochloroxim, doch entstehen neben dem Stickoxyd jedenfalls auch die höheren Oxyde des Stickstoffs.

Einwirkung von Schwefelsäure. Ueberführung in β -Chloroxy- α -naphthochinonoxim. — Von Schwefelsäure wird das Dichloroxim weniger leicht angegriffen als das Monoderivat, man kann es in essigsaurer Lösung mit Schwefelsäure kochen, ohne daß Einwirkung stattfindet, diese tritt erst ein, wenn mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt wird, es entwickelt sich dann Salzsäure, der etwas schweflige Säure beigemischt ist, während das Dichloroxim $C_{10}H_5Cl_2NO_2$ in eine Verbindung $C_{10}H_6ClNO_3$ übergeht.

Die besten Resultate werden erhalten, wenn das Dichloroxim in der Kälte in Schwefelsäure aufgelöst und diese Lösung dann auf dem Wasserbade so lange erwärmt wird, als noch Entwicklung von Salzsäuregas stattfindet. Man läßt dann erkalten, gießt in kaltes Wasser und krystallisirt den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag aus verdünntem heißem Alkohol um.

Die Verbindung bildet lange, schöne, goldgelbe Nadeln, welche unter starker Zersetzung bei 187 bis 188° schmelzen; in Alkohol, Aether und Eisessig ist sie leicht löslich, schwerer in Benzin, auch von kochendem Wasser wird sie gelöst. In ihrem Verhalten gleicht die Verbindung einem Oxychinon, sie löst sich leicht mit rothbrauner Farbe in kohlen-saurem Natron, giebt aber mit Anilin keine Verbindung.

- I. 0,1363 g gaben 0,268 CO_2 und 0,0437 H_2O .
 II. 0,1635 g " 0,320 " " 0,0465 "
 III. 0,1535 g " 0,0983 AgCl.
 IV. 0,2457 g " 12,7 cbcm Stickstoff bei 9° und 751 mm Druck.

	Berechnet für		Gefunden			
	$C_{10}H_6ClNO_3$		I.	II.	III.	IV.
C_{10}	119,70	53,69	53,62	53,38	—	—
H_6	6,00	2,69	3,57	3,16	—	—
Cl	35,37	15,86	—	—	15,83	—
N	14,01	6,28	—	—	—	6,14
O_3	47,88	21,47	—	—	—	—

Eine Verbindung $C_{10}H_6ClNO_3$, welche auf die angegebene Weise aus dem Oxim C_6H_4

$$\begin{array}{l} \text{C(NOH)-CO} \\ \diagdown \quad | \\ \text{CCl}=\text{CCl} \end{array}$$
entsteht, muß an Stelle von 1 At. Cl die OH-gruppe aufgenommen haben und wird man auch nicht in Zweifel sein, welches der beiden Chloratome eliminirt wird, es ist jedenfalls das in der α -Stellung befindliche; fraglich kann es aber sein, ob die so entstehende Oxyverbindung eines β -Naphtochinonderivates bestehen bleibt oder sich in die isomere α -Chinonverbindung umlagert. Der Versuch hat ergeben, daß das letztere der Fall ist, wir haben dieselbe Verbindung aus dem Chloroxynaphtochinon
$$C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO-C.OH} \\ \diagdown \quad || \\ \text{CO-CCl} \end{array}$$
darstellen können und damit die oben gegebene Formel bewiesen.

β -Chloroxy- α -Naphtochinonoxim aus Chloroxy- α -Naphtochinon.

Die Ueberführung des Chloroxynaphtochinons in das Oxim gelingt sehr leicht, wenn man dasselbe in alkalischer Lösung mit einem großen Ueberschufs von salzsaurem Hydroxylamin behandelt, wie dieses inzwischen auch von Kostanecki*) gefunden worden ist; derselbe bezeichnet das betreffende Oxim als Monochlormononitrosonaphtoresorcin, eine Bezeichnung, welche wie uns scheinen will, die nahen Beziehungen zur α -Naphtochinonreihe nicht genügend hervor-treten läßt.

Das auf obige Weise dargestellte Oxim krystallisirte aus heißem verdünntem Alkohol in langen goldgelben Nadeln, welche bei 187 bis 188° schmolzen und sich durch nichts von dem aus Dichlor-naphtochinonoxim dargestellten Körper unterschieden.

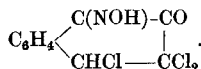
*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1342.

0,1554 g lieferten 0,097 AgCl.

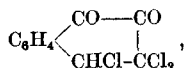
	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_6NClO_3$	
Cl	15,83	15,43.

Kostanecki giebt einen besonderen Schmelzpunkt nicht an, sondern sagt nur, dafs die Verbindung sich bei 178° unter Gasentwicklung zersetze. Nach unseren Beobachtungen tritt bei dieser Temperatur noch keine Veränderung ein, erst bei 185° macht sich dieselbe bemerkbar, dann stellt sich aber bald Zusammenschmelzen und gleichzeitig heftiges Aufschäumen ein.

Trichlor-β-ketohydronaphtalin-α-oxim,



Diese Verbindung, welche sich sehr leicht beim Behandeln mit überschüssigem Chlor aus dem β-Naphtochinonoxim bildet, steht in naher Beziehung zu dem Endproduct der Chlorirung von β-Naphtochinon, dem Trichlordiketohydronaphtalin



es ist das Monoxim desselben, hat sich aber aus dieser Verbindung noch nicht darstellen lassen.

Die Chlorirung wird wie bei der Darstellung des Monochloroxims in Chloroformlösung vorgenommen, doch ist es nicht nöthig, das zuerst sich bildende Monochlorderivat abzusecheiden. Man löst das Oxim in etwa der 8fachen Menge Chloroform, kühlt gut ab und leitet so lange trocknes Chlor ein, bis die Flüssigkeit stark danach riecht, verschleift und läßt über Nacht stehen. Der grösste Theil des Trichlorids hat sich alsdann in weissen Krystallnadeln abgeschieden, welche durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Benzol und Benzin leicht gereinigt werden können. Das in dem Chloro-

form gelöst bleibende Trichlorid ist nur schwierig in reinem Zustande zu gewinnen, läßt man das Chloroform einfach abdunsten, so bleibt ein harziger Rückstand, aus welchem nichts Krystallisirbares abgeschieden werden kann, setzt man aber vor dem Abdunsten etwas Benzin zu, so scheiden sich in der Regel krystallinische Krusten aus, welche noch etwas Trichlorid liefern.

Das Trichlor- β -ketohydronaphtalin- α -oxim krystallisirt aus Benzol-Benzin in weissen Nadeln, welche bei 185 bis 186° unter Aufschäumen schmelzen, bei längerem Liegen an der Luft nehmen sie eine röthliche Farbe an. Von Alkohol, Chloroform und Eisessig wird das Trichlorid ziemlich leicht gelöst.

- I. 0,1967 g lieferten 0,3075 CO₂ und 0,0481 H₂O.
 II. 0,1945 g " 0,3055 " " 0,0451 "
 III. 0,2211 g " 0,3410 AgCl.
 IV. 0,1039 g " 0,1598 "
 V. 0,3255 g " 13,5 cbem Stickstoff bei 751 mm Druck und 11°.

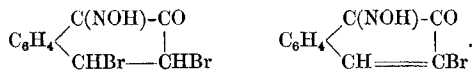
	Berechnet für		Gefunden				
	C ₁₀ H ₆ Cl ₃ NO ₂		I.	II.	III.	IV.	V.
C ₁₀	119,70	43,13	42,64	42,86	—	—	—
H ₆	6,00	2,16	2,71	2,32	—	—	—
Cl ₃	106,11	38,20	—	—	38,02	38,09	—
N	14,01	5,04	—	—	—	—	4,89
O ₂	31,92	11,46	—	—	—	—	—

Alkalien entziehen dem Trichlorid sehr leicht Chlorwasserstoff, es entsteht das oben beschriebene Dichlor- β -naphthochinonoxim, welches direct nicht zugänglich ist. Gegen Säuren ist das Trichlorid dagegen beständig, es gelang nicht, dasselbe in ähnlicher Weise umzuwandeln, wie die Dichlorverbindung; weder mit Schwefelsäure noch mit Salpetersäure war eine Einwirkung in dem gewünschten Sinne zu erzielen und auch salpetrige Säure (Natriumnitrit und Essigsäure) führt nicht zum Ziele, eine Umwandlung des Trichlorids in die zu Grunde

liegende Dichlorverbindung $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow \text{CO} \text{---} \text{CO} \\ \searrow \text{CHCl} \text{---} \text{Cl}_2 \end{matrix}$ ist bis jetzt nicht gelungen.

Vergleicht man die bei den Chlorderivaten des β -Naphthochinon- α -oxims gemachten Beobachtungen mit dem was Chr. Brömme *) bei der Untersuchung der Einwirkung von Brom auf dasselbe Oxim gefunden hat, so treten bemerkenswerthe Verschiedenheiten zu Tage, was uns veranlaßt hat, einige Versuche von Brömme zu wiederholen und sind wir hierbei mehrfach zu anderen Resultaten gekommen.

Ein großer Unterschied in dem Verhalten von Brom und Chlor liegt darin, daß das Brom nicht substituierend wirkt, es addirt sich wie Brömme gefunden hat, direct an das Oxim und führt dasselbe in ein Dibromid über, welches aber leicht Bromwasserstoff abspaltet und dadurch in ein Substitutionsproduct übergeht :



Dieses letztere gleicht in seinem Verhalten durchaus dem Monochlorderivat, welches oben beschrieben wurde **).

Aus beiden Bromverbindungen soll nun nach Brömme durch Kochen mit Eisessig und concentrirter Salzsäure ein *Bromnaphthochinon* vom Schmelzpunkt 200 bis 201^o ent-

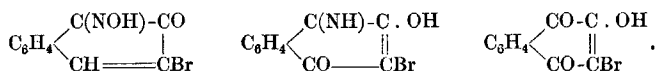
*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 386.

**) Das Monobromderivat addirt leicht 1 Mol. Chlor und geht dadurch in eine dem Trichlorketooxim entsprechende Dichlorbromverbindung über, welche unter Zersetzung bei 157 bis 158^o schmolz und aus Benzol in kleinen Nadeln krystallisirte (gefunden 9,24 Cl und 46,22 Br, berechnet 9,28 Cl und 46,75 Br). Wird diese Verbindung mit Alkali behandelt, so tritt Bromwasserstoff aus und man erhält das oben beschriebene Dichloroxim, ein Chlorbromoxim liefs sich nicht erhalten.

stehen, welches durch Alkali in gewöhnliches *Bromoxynaphtochinon* (Schmelzpt. 195⁰) übergeht.

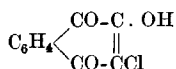
Ein Bromnaphtochinon könnte nun aus den beiden Bromoximen dadurch entstehen, dafs das Dibromid zunächst Bromwasserstoff abgibt und in das Monobromderivat übergeht, welches seinerseits die Oximgruppe gegen Sauerstoff austauscht. Ein derartig sich bildendes Bromnaphtochinon müfste aber der Formel: $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO-CO} \\ \diagdown \quad | \\ \text{CH=CBr} \end{matrix}$ entsprechen, also identisch sein mit dem von Zincke aus β -Naphtochinon erhaltenen Bromderivat, was nach den Angaben von Brömme nicht der Fall sein kann. Derselbe trägt diesem Umstande auch Rechnung und hält es nicht für unmöglich, dafs ein *Brom- α -naphtochinon* vorläge, dessen Bildung allerdings vorläufig nicht zu erklären sei.

Nach den bei dem Chlorderivat gemachten Beobachtungen scheint aber ein directer Austausch der Oximgruppe gegen Sauerstoff nicht einzutreten, der Uebergang in ein Chinonderivat vielmehr nur unter vorheriger Bildung eines Oximids möglich zu sein und demnach hätte Brömme bei seinen Versuchen direct *Bromoxy- α -naphtochinon* oder falls die Salzsäure auf letzteres einwirkt, *Chloroxy- α -naphtochinon* erhalten müssen.



Da uns diese Verhältnisse interessirten, so haben wir die betreffenden Versuche wiederholt und zunächst das Dibromid des β -Naphtochinon- α -oxims, dann das Monobromderivat desselben in essigsaurer Lösung mit concentrirter Salzsäure erhitzt, das Resultat war in beiden Fällen das gleiche; wir erhielten eine röthliche Krystallmasse, welche aus Eisessig umkrystallisirt gelbe bei 214 bis 215⁰ schmelzende

Krystallnadelchen lieferte, welche mit Leichtigkeit als *Chloroxynaphtochinon*



erkannt werden konnten.

- I. 0,1784 g lieferten 0,3758 CO₂ und 0,047 H₂O.
 II. 0,2007 g „ 0,1378 AgCl, dessen Reinheit durch Erhitzen im Chlorstrom nachgewiesen wurde, wobei keine Gewichtsabnahme eintrat.

	Berechnet für C ₁₀ H ₅ ClO ₂	Gefunden	
		I.	II.
C ₁₀	57,56	57,47	—
H ₅	2,40	2,94	—
Cl	17,00	—	16,97.

Die Reaction verläuft also jedenfalls in der oben angedeuteten Weise, es entsteht zunächst Bromoxynaphtochinon, welches unter dem Einfluss von Salzsäure in Chloroxynaphtochinon übergeht. Wie leicht dieser Uebergang stattfindet, haben die Versuche von Zincke und Gerland gezeigt *), welche diese Umwandlung zuerst beobachtet haben.

Bei Anwendung von Schwefelsäure an Stelle von Salzsäure entsteht natürlich kein Chloroxynaphtochinon, sondern Bromoxynaphtochinon, welches durch seinen Schmelzpunkt (196 bis 197°) und seine Anilinverbindung (Anilinsalz) leicht und sicher erkannt wurde. Die Einwirkung von Schwefelsäure ist unter verschiedenen Bedingungen mehrfach wiederholt worden, weil wir hofften, das Zwischenproduct: Bromoxynaphtochinonimid zu erhalten, es ist dieses indessen nicht gelungen, die Reaction ging immer zu weit und das Product war stets Bromoxynaphtochinon.

Das oben erwähnte Bromnaphtochinon glaubt Brömme nun auch durch Einwirkung von Brom auf β-Naphtochinon-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 3221.

α -oxim in Eisessiglösung in der Hitze erhalten zu haben. Auch diesen Versuch haben wir wiederholt, ohne das gewünschte Product erhalten zu können. Was wir bekamen, war ein nicht ganz reines Bromoxynaphtochinon. Durch Behandeln mit ungenügenden Mengen von Ammoniak wurde es in drei Fractionen getheilt, deren Schmelzpunkte zwischen 187 und 190° lagen und welche 30,70, 30,50 und 30,62 pC. Brom enthielten. Die letztere Bestimmung bezieht sich auf den Theil, welcher nicht in Lösung gebracht worden war, also jedenfalls etwa entstandenes Bromnaphtochinon enthielt, für welches sich 33,75 pC. Brom berechnen.

Nach unseren Erfahrungen ist also die Ueberführung von Brom- β -naphtochinonoxim in ein Bromnaphtochinon nicht möglich, und muß Br ö m m e einen Irrthum oder eine Verwechslung begangen haben. Letzteres erscheint nicht unwahrscheinlich, da nach ihm das isomere α -Naphtochinon- β -oxim ebenfalls das Bromnaphtochinon liefern soll und in der That unter gewissen Bedingungen einen bromhaltigen chinonartigen Körper giebt*).

*) Ich lasse die Einwirkung von Chlor und auch von Brom auf die beiden Oxime aus α -Naphtol jetzt durch Herrn Schmidt untersuchen und werden diese Versuche wohl die wünschenswerthe Aufklärung geben. Th. Z.
