

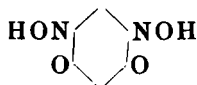
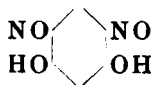
### 342. Heinrich Goldschmidt und Julius Strauss: Ueber Dinitrosoresorcin und Dinitrosoresorcin.

(Eingegangen am 23. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Bildungsweise der Nitrosophenole aus Chinonen und salzsaurem Hydroxylamin hat den Einen von uns veranlasst, diese Körperklasse als Chinonderivate, Chinonoxime, zu betrachten. Während für die *o*-Nitrosophenole, wie sie in der Naphtalinreihe vorkommen, die Richtigkeit dieser Auffassung durch mehrfache Beweise festgestellt werden konnte, sprach für die Chinonoximnatur der *p*-Nitrosophenole bis vor Kurzem nur die Entstehung aus Chinonen. Zwar haben Liebermann und Ilinski<sup>1)</sup> den schwach basischen Charakter der Nitrosophenole zu Gunsten der neuen Formel geltend gemacht, und R. Möhlau<sup>2)</sup> deutete die Beobachtung, dass Nitrosophenole wie die Oxime leicht Unterchlorigsäureester bilden, in derselben Weise; ein sicherer Beweis aber ist erst kürzlich von Nietzki und Kehrman<sup>3)</sup> erbracht worden. Dass, wie dieselben gefunden haben, Nitrosophenol durch salzsaures Hydroxylamin in Chinondioxim,  $C_6H_4(NO)_2$  verwandelt wird, ist nur unter Zugrundelegung der Chinonoximformel verständlich.

Während über die Constitution der Nitrosoderivate monovalenter Phenole verschiedene Untersuchungen ausgeführt worden sind, die schliesslich zu einem bestimmten Resultat geführt haben, hat man sich mit den nitrososubstituirten polyvalenten Phenolen hinsichtlich der Constitution nur wenig beschäftigt. Auch bei diesen Nitrosokörpern musste es fraglich erscheinen, ob sie die Nitroso- oder die Isonitroso-Gruppe enthalten. Um diese Frage zu entscheiden, hat der Eine von uns schon im Wintersemester 1885/1886 das Studium des Dinitrosoresorcins begonnen, und zwar zuerst gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. C. Hermann, dann mit Hrn. M. Hönig.

Für diese Verbindung sind je nachdem ob sie ein Nitroso- oder ein Isonitrosokörper ist, zwei Formeln möglich:



Kommt ihr die zweite Formel zu, so ist sie Dichinoyldioxim. Ein solcher Körper muss in seinem Verhalten Aehnlichkeit mit den *o*-Nitrosonaphtolen ( $\beta$ -Naphtochinonoximen) besitzen. Es war zu erwarten, dass er wie diese leicht Sauerstoff gegen die Oximidogruppe

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3198.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 280.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 613.

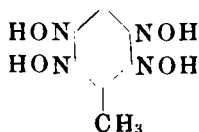
austauscht. Daher wurde die Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Dinitrosoresorcin untersucht. Hierbei zeigte es sich in der That, dass eine sehr stickstoffreiche Verbindung entsteht. Da aber die Isolirung derselben Schwierigkeiten bereitete, so wurden die Versuche damals abgebrochen. Ueber die bis dahin erhaltenen Resultate wurde der Züricher chemischen Gesellschaft berichtet.

Wir haben nun ähnliche Versuche angestellt, haben aber an Stelle von Dinitrosoresorcin sein Homologes, das Dinitrosoorcin angewandt, dass wir uns nach der Methode von Stenhouse und Groves<sup>1)</sup> bereiteten 2 g Dinitrosoorcin wurde mit 15 ccm Alkohol, worin es sehr wenig löslich ist, übergossen, zu der Mischung wurden 2 g festes salzsaures Hydroxylamin gegeben, worauf auf dem Wasserbad erwärmt wurde. Nach einiger Zeit trat vollständige Lösung ein. Wurde dann weiter erwärmt, so begann die Ausscheidung eines festen gelben Körpers, der sich im Aussehen vom Dinitrosoorcin nicht unterschied. Derselbe war in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr wenig löslich, Alkalien lösten ihn mit braungelber Farbe, Säuren fällten ihn aus einer solchen Lösung unverändert aus. Beim Erhitzen schwärzt und zersetzt er sich gegen 210°, ohne vorher zu schmelzen. Da bei der Schwerlöslichkeit der Verbindung eine Reinigung durch Umkrystallisiren nicht möglich war, so wurde das direct erhaltene Product nach Auswaschen mit Alkohol und Wasser der Analyse unterworfen.

0.0986 g gaben 23.3ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 718 mm Druck.

Gefunden		Ber. für $C_7H_5N_4O_4$
N	25.99	26.43 pCt.

Es hatte sich demnach die Verbindung  $CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_4$  gebildet. Diese wäre als Toludichinoyltetroxim zu bezeichnen. Die Stellung der Methyl- und der Oximidogruppen wird durch folgendes Schema gegeben:



Eine solche Verbindung muss ähnliche Reactionen zeigen wie das  $\beta$ -Naphtochinondioxim von H. Goldschmidt und H. Schmid<sup>2)</sup>. Es war daher zu erwarten, dass die zwei Paare Isonitrosogruppen, die sich in Orthostellung zu einander befinden, leicht Wasser abspalten würden, wie Naphtochinondioxim leicht in das Anhydrid  $C_{10}H_6\{N>O$  übergeht. Zu dem Zweck wurde das Toludichinoyltetroxim mit

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 188, 353.

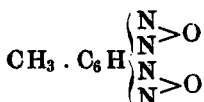
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2066.

Essigsäureanhydrid gekocht; hierbei trat Lösung ein. Die klare Flüssigkeit wurde in verdünnte Natronlauge gegossen, wobei sich ein Oel ausschied, das beim Schütteln zu einer festen Masse erstarrte. Diese wurde erst aus Benzol, worin sie sehr leicht löslich ist, dann aus Aether umkrystallisirt. So wurden flache, weisse Nadeln erhalten, die den Schmelzpunkt  $47^{\circ}$  besaßen. Die Analyse zeigte, dass wirklich Wasserabspaltung eingetreten war.

0.099 g Substanz gaben 29.3 ccm feuchten Stickstoff bei  $21^{\circ}$  und 721 mm Barometerstand.

Gefunden		Ber. für $C_7H_4N_4O_2$
N	31.91	31.82 pCt.

Die neue Verbindung besitzt demnach die Formel:



Wie Koreff<sup>1)</sup> und etwas später Ilinski<sup>2)</sup> gezeigt haben, geht  $\beta$ -Naphtochinondioxim bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln in eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Verbindung  $C_{10}H_6N_2O_2$  über.

Auf Grund der Beobachtung, dass  $\beta$ -Diphenylglyoxim,  $C_6H_5 \cdot CNOH$ , welches dem Naphtochinondioxim analog constituirt ist, bei der Oxydation ebenfalls zwei Wasserstoffatome verliert, nahm Koreff für das

Oxydationsproduct des Naphtochinondioxims die Formel  $C_{10}H_6 \begin{matrix} \{ \\ N \cdot O \\ N \cdot O \end{matrix}$  an. Eine ähnliche Verbindung musste das Toluidichinoyltetroxim bei der Oxydation liefern. Der Versuch bestätigte dies. Als zu einer Lösung des Körpers in Kalilauge eine heisse Lösung von Ferridcyan-kalium zugefügt wurde, schied sich ein gelblicher Niederschlag aus, der durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt wurde. So wurden schwach gelblich gefärbte, durchsichtige, dünne Nadeln erhalten, die bei  $103^{\circ}$  schmolzen. Die Analyse zeigte, dass die erwartete wasserstoffärmere Verbindung entstanden war.

I. 0.0715 g gaben 18 ccm feuchten Stickstoff bei  $19^{\circ}$  und einem Druck von 718 mm.

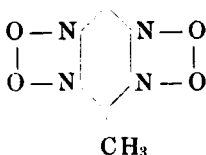
II. 0.0557 g gaben 14.3 ccm feuchten Stickstoff bei  $21^{\circ}$  und 719 mm Druck.

Gefunden		Ber. für $C_7H_4N_4O_4$
I.	II.	
N	27.28    27.60	26.92 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 181.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 349.

Die Verbindung ist ziemlich zersetzlich. Wenn man sie in feuchtem Zustand an der Luft liegen lässt, färbt sie sich roth. Ihre Constitution wird wohl durch die Formel



ausgedrückt.

Ausser den hier beschriebenen Abkömmlingen des Dinitrosoorcins, die noch eingehender untersucht werden sollen, haben wir auch die analogen Derivate des Dinitrosoresorcins zu studiren begonnen. Wie oben mitgetheilt, ist schon früher beobachtet worden, dass dieser Körper mit salzsaurem Hydroxylamin behandelt in stickstoffreichere Verbindungen übergeht. Ein solches Product der Einwirkung von Hydroxylamin auf Dinitrosoresorcin wurde mit Essigsäureanhydrid erhitzt. Hierbei wurde ein Körper erhalten, der im Aussehen und Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit dem Anhydrid des Toludichinoyltetroxims zeigte. Er bildete, durch Umkrystallisiren aus Benzol und Aether gereinigt, weisse Nadeln, die bei  $61^\circ$  schmolzen. Der Analyse zufolge besass er die Formel  $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_2$ .

0.0852 g lieferten 27.3 ccm feuchten Stickstoff bei 717 mm Druck und  $17^\circ$ .

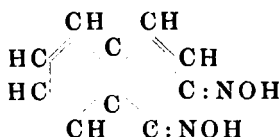
	Gefunden	Berechnet
N	34.76	34.57 pCt.

Es lag also das Anhydrid des Dichinoyltetroxims,

$\text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{l} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} > \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} > \text{O} \end{array}$  vor. Das Einwirkungsproduct von Hydroxylamin auf

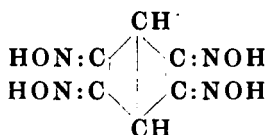
Dinitrosoresorcin ist demnach aber das Dichinoyltetroxim,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NOH})_4$ . Dinitrosoresorcin ist also als Dichinoyldioxim aufzufassen, Dinitrosoorcins als Toludichinoyldioxim.

Geht man noch näher auf die Constitution dieser Verbindungen ein, so wird auch hier die vollständige Analogie der Tetroxime mit dem  $\beta$ -Naphthochinondioxim Aufschluss geben. Diesem kommt als Abkömmling des  $\beta$ -Naphthochinons, das allgemein als Diketon betrachtet wird, die Formel

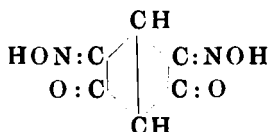


zu. Jede Isonitrosogruppe ist mit beiden Valenzen an ein Kohlen-

stoffatom gebunden. Man wird daher in den Tetroximen eine ähnliche Bindung der vier Isonitrosogruppen annehmen müssen. Dann ist die Formel des Dichinoyltetroxims in folgender Weise zu schreiben:



Das Dinitrosoresorcin besitzt die durch folgende Formel ausgedrückte Constitution:



Die Analogie, die zwischen diesen Dichinoylderivaten und den Derivaten eines Orthodiketons herrscht, steht nicht vereinzelt da. Vor Kurzem erst hat Nietzki<sup>1)</sup> hervorgehoben, dass die Rhodizonsäure, Dioxydichinoyl, sich den Orthodiketonen ähnlich verhält.

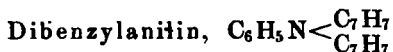
Wir gedenken zunächst auch das Trinitrosophloroglucin in den Bereich unserer Untersuchung zu ziehen, sowie auch die Mononitrosoverbindungen von Orcin und Resorcin zu studiren.

Zürich, chem. analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

### 343. C. Matzudaira: Ueber das Dibenzylanilin und seine Derivate.

(Eingegangen am 23. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Dibenzylanilin und seine Derivate sind bis jetzt noch sehr wenig gekannt und hat mich dies veranlasst das Verhalten dieses Körpers einer näheren Prüfung zu unterwerfen. Ich bin jetzt im Stande hierüber die folgende vorläufige Mitteilung zu machen.



Das Dibenzylanilin bildet farblose nadelförmige Krystalle, vom Schmelzpunkt 67°. Es ist in Aether und Benzol, auch in heissem Alkohol und Eisessig sehr löslich; dagegen in kaltem Alkohol und

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 327.