

**258. F. Kehrmann und M. Hertz: Ueber den Einfluss der Substituenten auf die Oximbildung der Chinone.**

(Eingegangen am 13. Mai.)

**Allgemeiner Theil.**

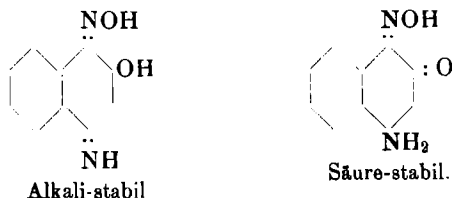
Die nachstehend beschriebenen Versuche sind in der Absicht ausgeführt worden, weitere Grundlagen für das Studium des Einflusses von substituierenden Hydroxyl- und Aminogruppen auf die Oximbildung der Chinone zu gewinnen, da es sich herausgestellt hat, dass die für die Oximierung derjenigen Chinone, welche in Bezug auf Salzbildung indifferente Substituenten enthalten, gültigen Gesetze<sup>1)</sup> nicht ohne Weiteres auf Oxy- und Aminochinone übertragen werden dürfen.

Während allerdings Körper vom Typus der Chloranilsäure bisher nicht oximirt werden konnten<sup>2)</sup>, also sich der Regel entsprechend zu verhalten scheinen, werden Oxynaphtochinon und dessen Halogen-derivate durch alkalisches Hydroxylamin glatt in Monoxime verwandelt<sup>2)</sup> und zwar wird in solchen Fällen immer das in *o*-Stellung zum Hydroxyl befindliche Chinon-Sauerstoffatom angegriffen<sup>3)</sup>.

Wie die folgenden Versuche zeigen, verhält sich Oxynaphtochinonimid gegenüber alkalischem Hydroxylamin genau wie Oxynaphtochinon, d. h. es wird das in Ortho zum Hydroxyl stehende O durch N.OH ersetzt, während das mit Oxynaphtochinonimid isomere 2-Amino-1.4-naphtochinon unter übrigens gleichen Umständen das neben der Aminogruppe stehende Sauerstoffatom austauscht.

Das in alkalischer Lösung erhaltene Oxim des Oxynaphtochinonimids existirt nun merkwürdiger Weise in zwei verschiedenen Formen, einer roth gefärbten Alkali-stabilen und einer hellgelben Säure-stabilen Modification, welche nach Belieben in einander verwandelt werden können.

Offenbar handelt es sich dabei um eine durch Platzwechsel eines Wasserstoffatoms verursachte Isomerie, die durch die folgenden beiden Formeln wiedergegeben wird.



<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 3315. Journ. prakt. Chem. [2] 40, 257.

<sup>2)</sup> l. c. 262.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 352.

Dieses Oxim liefert durch Reduction ein bisher unbekanntes Diaminonaphtol, nämlich das 1.4-Diamino-2-naphtol, welches durch Oxydation in 2-Oxy-1.4-naphtochinondiimid übergeführt werden konnte. Letzteres verwandelt sich leicht unter Austausch der in 1 befindlichen NH-Gruppe gegen Sauerstoff in das gewöhnliche Oxy-naphtochinonimid zurück.

### Experimenteller Theil.

#### Oxim des Oxynaphtochinonimids.

Die Lösung von 1 Mol. Oxynaphtochinonimid in überschüssiger kalter verdünnter Natronlauge wird mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. Hydroxylaminchlorhydrat versetzt und nach Verlauf einer Viertelstunde mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Die gelbbraune Lösung färbt sich gelblich-roth, indem das Oxim theilweise in ziegelrothen Nadelchen auskrySTALLISIRT. Erhitzt man vor dem Abfiltriren zum Sieden, so tritt anfangs Lösung ein; allein die Flüssigkeit färbt sich schnell hellgelb, und die gelbe Modification des Oxims scheidet sich selbst bei Siedehitze grösstentheils in kleinen Nadelchen aus. Dieselben wurden abgesaugt, ausgewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhielt so seidenglänzende hellgelbe Nadeln, welche gegen  $200^{\circ}$  unter Zersetzung schmolzen und bei  $110^{\circ}$  getrocknet analysirt wurden.

Analys: Ber. für  $C_{10}H_8N_2O_2$ .

Procente: C 63.83, H 4.25, N 14.89.

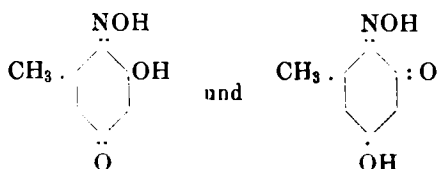
Gef.     \*     » 63.88,   » 4.34,   » 15.17.

Die gelben Nadeln lösen sich in kalter verdünnter Natronlauge nur sehr langsam, schneller beim Erwärmen zu einer reingelben Lösung. Auf Zusatz von Essigsäure wird diese ziegelroth und bei hinreichender Concentration erscheinen wieder die ziegelrothen Nadeln, welche im Gegensatz zu der gelben Form sich spielend leicht schon in kalter verdünnter Lauge auflösen. Erhitzt man dieselben mit Wasser zum Sieden, so tritt zunächst Auflösung mit rother Farbe ein, welche indessen rasch in Gelb umschlägt, indem sich die gelbe Form ausscheidet. Das weitere Studium dieser Erscheinung, welches bereits in Angriff genommen ist, wird ergeben müssen, ob die von vornherein nabeliegende Annahme, dass hier ein Fall von Wasserstoffisomerie vorliegt, begründet ist.

Wie F. Henrich<sup>1)</sup> kürzlich mitgetheilt hat, existirt das Nitroso-orcin ebenfalls in einer gelben und einer rothen Modification. Nach meiner Meinung erklärt sich die Existenz derselben vorläufig wohl

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 989.

ebenfalls am einfachsten durch die Annahme einer Desmotropie entsprechend den beiden nachstehenden Formeln



Jedenfalls ist gewiss, dass die beiden beobachteten Fälle viel Analoges aufweisen und in dieselbe Klasse von Erscheinungen gehören. Gegen die ebenfalls mögliche Annahme von Stereoisomerie spricht die Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften beider Modificationen und im Falle des Oxynaphtochinonimidoxims ihre verschiedene Acidität.

#### 1.4-Diamino-2-naphtol.

Erwärmt man das Oxim des Oxynaphtochinonimids in alkoholischer Suspension mit einem kleinen Ueberschuss von Zinnchlorür und ziemlich viel Salzsäure, so geht es unter Entfärbung in Lösung und die Flüssigkeit erstarrt bald zu einem dicken Brei farbloser Nadeln, deren Ausscheidung durch Zusatz von wässriger Salzsäure vervollständigt wird. Dieses Chlorhydrat wird zur Reinigung nochmals aus wässriger Lösung durch Salzsäure ausgeschieden und bildet dann prachtvolle zolllange farblose Nadeln, die sich bei längerem Aufbewahren oberflächlich violett färben. Die Stickstoffbestimmung des über Aetzkali constant getrockneten Salzes ergab ein auf die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{OCl}_2$  stimmendes Resultat.

Ber. Procente: N 11.33.

Gef. » » 11.38.

Ein fernerer Beweis für die Constitution dieses Salzes ergibt sich aus seinem Verhalten gegen Oxydationsmittel. Dasselbe lässt sich nur aus verdünnter Salzsäure ganz unverändert umkrystallisiren. Die Lösung in reinem Wasser färbt sich dagegen sehr rasch durch Oxydation violett. Versetzt man die wässrige Lösung mit Ammoncarbonat bis zur schwach alkalischen Reaction und leitet Luft durch, so erhält man schnell eine Ausscheidung gelbbrauner Nadeln. Da sich diese Substanz nicht umkrystallisiren lässt, ohne in Oxynaphtochinonimid überzugehen, wurde dieselbe zur Analyse aus ganz reinem Chlorhydrat dargestellt und nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser über Kali bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

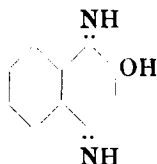
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ .

Procente: C 69.77, H 4.65, N 16.28.

Gef. » » 69.79, » 4.72, » 15.80.

Nach dem Ergebniss der Analyse ist der Körper aus dem 1.4-Diamino-2-naphtol durch Verlust von 2 Wasserstoffatomen hervor-

gegangen. Erwärmt man denselben mit Zinnchlorür und Salzsäure, so wird das Diaminonaphtol zurückgebildet. In Alkohol löst er sich mit gelber Farbe; erhitzt man zum Sieden, so wird die Lösung roth, und lässt während des Erkaltes Oxynaphtochinonimid auskrystallisiren. Diesem Verhalten entsprechend muss der Körper als 2-Oxy-1.4-naphtochinondiimid



aufgefasst werden.

Seine Verschiedenheit von dem lange bekannten isomeren 2-Amino-1.4-naphtochinonimid, welches Martius und Griess<sup>1)</sup> sowie Graebe und Ludwig<sup>2)</sup> durch Oxydation des dem Martius-Gelb entsprechenden 2.4-Diamino-1-naphtols mittels Eisenchlorid erhalten haben, ergibt sich ferner aus seinem Verhalten gegen verdünnte Salzsäure, welche ihn sofort unter Abspaltung von Ammoniak in Oxynaphtochinonimid verwandelt, während 2-Amino-1.4-naphtochinonimid mit Säuren bekanntlich recht beständige Salze liefert.

#### 1.4-Diacetamino-2-naphtol.

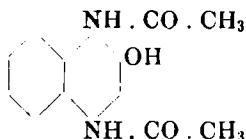
Erwärmt man das Chlorhydrat des Diamino-2-naphtols mit Essiganhydrid und Natriumacetat, so entsteht ein Diacetylderivat, welches nach dem Verdünnen der Reaktionsmasse mit Wasser und theilweisem Abstumpfen der Essigsäure ausfällt und aus Eisessig in farblosen körnigen Krystallen erhalten wird, die bei 250—260° unter Zersetzung schmelzen. Es wurde bei 110° getrocknet analysirt.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{14}N_2O_3$ .

Procente: C 65.12, H 5.42, N 10.85.

Gef. » » 65.00, » 5.55, » 10.69.

Da diese Substanz den Charakter eines Phenols besitzt und sich in verdünnter Natronlauge farblos löst, um durch verdünnte Säuren unverändert gefällt zu werden, so muss sie der folgenden Formel entsprechen.



#### Oxim des 2-Amino-1.4-naphtochinons.

Die alkoholische Suspension des Chinons wurde mit 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und dann mit Natronlauge bis zur stark

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 134, 371.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 154, 318.

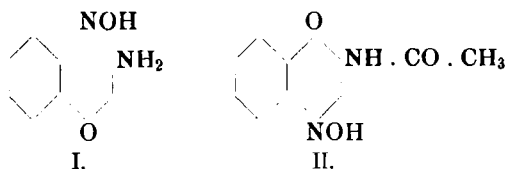
alkalischen Reaction versetzt. Nach Verlauf einer Stunde wurde die entstandene gelbbraune Lösung mit verdünnter Essigsäure angesäuert und die fast vollständig ausfallenden hellgelben Nadeln des Oxims einmal aus Alkohol umkrystallisiert. So wurden glänzende gelbe Nadeln erhalten, die sich zwischen  $220^{\circ}$  und  $230^{\circ}$  zersetzen und zur Analyse bei  $110^{\circ}$  getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_8N_2O_2$ .

Procente: C 63.83, H 4.25, N 14.89.

Gef. » » 63.99, » 4.35, » 14.75.

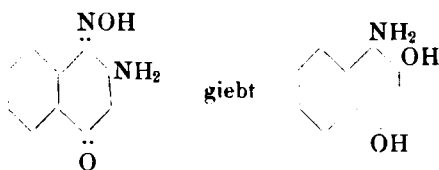
Wie das Resultat der Reduction beweist, entspricht dieses Oxim der nachstehenden Formel I



d. h. es wird das zum Amino in *o*-Stellung befindliche Chinon-Sauerstoffatom des 2-Amino-1.4-naphtochinons oximirt. Wie früher<sup>1)</sup> nachgewiesen wurde, besitzt das durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat in saurer alkoholischer Lösung auf das Acetylderivat desselben Chinons erhaltene Oxim die Formel II. Dasselbe muss daher durch Entfernung des Acetyls in das zweite theoretisch mögliche Monoxim des 2-Amino-1.4-naphtochinons übergehen können, was versucht werden soll. Die

#### Reduction des 2-Amino-1.4-naphtochinonoxims

mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung lieferte ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat, das sich durch sein Verhalten bei der Oxydation, sowie durch Schmelzpunkt und chemische Eigenschaften seines Triacetylderivates als identisch mit dem früher<sup>2)</sup> beschriebenen Chlorhydrat des 1-Amino-2.4-dioxynaphtalins erwiesen hat. Es wird also eigenthümlicher Weise bei Anwendung der erwähnten Reductionsmethode, gleichzeitig mit der Umwandlung der in I befindlichen Oximgruppe in Amino, die ursprüngliche, in 2 stehende Aminogruppe gegen Hydroxyl ausgetauscht, wie das folgende Schema zeigt.

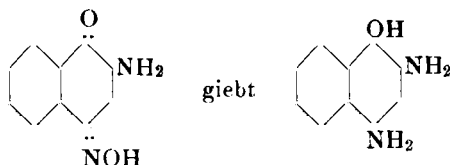


<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3346.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 351.

Fände dieser Austausch der in 2 befindlichen Aminogruppe gegen Hydroxyl nicht statt, so müsste das noch unbekannte 1.2-Diamino-4-naphtol erhalten werden, was bisher leider nicht gelungen ist.

Entspräche endlich das vorstehend beschriebene Oxim des 2-Amino-1.4-naphtochinons der zweiten theoretisch möglichen Formel, so wäre eine Verwandlung in 1-Amino-2.4-dioxynaphtalin ein Ding der Unmöglichkeit. Dieses zweite theoretisch mögliche Oxim kann durch Reduction nur in das lange bekannte 2.4-Diamino-1-naphtol übergehen, wie es übrigens schon früher<sup>1)</sup> für sein Acetylderivat bewiesen worden ist.



Die oben angenommene Formel für das in alkalischer Lösung gebildete Oxim ist demnach ebenfalls sicher bewiesen.

Die Versuche über Oximierung von Chinonen werden fortgesetzt und auf die Oxychinone der Benzolreihe ausgedehnt werden. Dabei ist beabsichtigt, auch die Oximierung der Oxychinone in saurer Lösung, worüber sich einige, zum Theil unrichtige Angaben in der Litteratur befinden, einem wiederholten Studium zu unterwerfen.

Genf, im Mai 1896. Universitäts-Laboratorium.

## 259. A. Luchmann: Beiträge zur Kenntniss der halogenisirten Amine der Fettreihe.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 13. Mai.)

Der Plan der vorliegenden Untersuchung, die auf Anregung des Hrn. Prof. S. Gabriel unternommen worden ist, war der, ausgehend von der  $\alpha$ -Brombuttersäure zum  $\alpha$ -Phenoxybutyronitril,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{CN}$  und durch Reduction desselben mittels Alkohol und Natrium zu einem  $\beta$ -Phenoxybutylamin,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{NH}_2$  und nach Einwirkung von Halogenwasserstoff auf letzteres zu einem  $\beta$ -Halogenbutylamin,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHXCH}_2\text{NH}_2$ , zu gelangen. Das negative Ergebniss der Reduktionsversuche, das bereits an anderer Stelle<sup>2)</sup> erwähnt wurde, scheint, wie das analoge Verhalten des  $\alpha$ -Phenoxyacetonitrils wahr-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3346.

<sup>2)</sup> S. Gabriel und Th. Posner, diese Berichte 27, 3510.