

Mitteilungen.

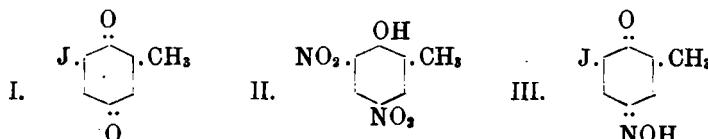
240. F. Kehrmann: Zur Stereochemie der Chinon-oxime¹⁾.

(Eingegangen am 28. Oktober 1915.)

VII. Über die Monoxime der 3-Halogen-toluchinone.

(Bearbeitet gemeinschaftlich mit den Hrn. F. Mußmann und C. Facchinetti.)

Vor 26 Jahren²⁾ habe ich gemeinsam mit Hrn. F. Mußmann das Monoxim des 3-Jod-toluchinons (Formel I) durch Einwirkung überschüssigen Hydroxylamin-chlorhydrats in alkoholischer Lösung auf das Chinon dargestellt und durch seine Überführung in das Dinitro-*o*-kresol



(Formel II) vom Schmp. 85—86° nachgewiesen, daß ihm die Konstitutionsformel III zukommt.

Es gelang damals weder ein Dioxim darzustellen, noch die Existenz raumisomerer Formen zu beobachten. Wir hatten ferner, von denselben Gesichtspunkten ausgehend, die Untersuchung der Oxime des 3-Chlor- und des 3-Brom-toluchinons begonnen; die Arbeit hatte indessen infolge meines Fortgangs von Freiburg i. Br. eine Unterbrechung erleiden müssen, und da mein früherer Mitarbeiter inzwischen sich einer anderen Tätigkeit zugewandt hatte, so habe ich erst im Jahre 1896 die Untersuchung gemeinsam mit Hrn. C. Facchinetti³⁾ wieder aufgenommen.

Wir haben das 3-Chlor-toluchinon und das analoge Brom-Derivat durch Erwärmen mit überschüssigem Hydroxylamin-chlorhydrat in die Oxime verwandelt. Auch hier entstehen ausschließlich die begünstigten Monoxime (Formel IV und V):

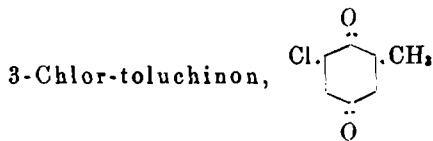


¹⁾ Fortsetzung von A. 310, 89 [1900].

²⁾ J. pr. [2] 39, 397 [1889].
³⁾ Carlo Facchinetti, Thèse de docteur 1897, Genève, Imprimerie Maurice Reymond & Co.

deren Acetyl-Derivate in je zwei wahrscheinlich raumisomeren Formen existieren, von denen jeweils das eine, als äußerst labil, nicht in reinem Zustande hat erhalten werden können.

Eine Oximierung des zweiten Chinon-Sauerstoffatoms gelang nicht, so daß das Verhalten der 3-Halogen-toluchinone der Regel entspricht¹⁾.



Es ist von Claus und Schweitzer²⁾ durch Behandeln von Dichlor-*o*-kresol mit wäßrigem Chromsäure-Gemisch, sowie von Claus und Jackson³⁾ durch Oxydation von Chlor-brom-*o*-kresol mit Chromsäure und Eisessig erhalten worden. Wir haben es durch Oxydation von Dichlor-*o*-kresol mit Chromsäure und Eisessig dargestellt. Je 10 g *o*-Kresol wurden in etwa 100 ccm Eisessig gelöst und in die mit Eis gekühlte Mischung die berechnete Menge aus konzentrierter Salzsäure und Permanganatlösung entwickelten, mit Kohlensäure verdünnten, gasförmigen Chlors langsam eingeleitet. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, das ausgeschiedene Dichlorkresol von der Mutterlauge getrennt, in etwa 100 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von Natriumbichromat in 60-prozentiger Essigsäure so lange portionsweise versetzt, als noch Reduktion und Temperaturerhöhung der Mischung eintritt. Ist der Endpunkt erreicht, so verdünnt man stark mit Wasser, filtriert den gelben Krystallbrei ab, und destilliert ihn so lange mit Wasserdampf, als noch etwas übergeht. Das in Gestalt eines goldgelben, schnell krystallinisch erstarrenden Öles erhaltenen Chinon wird abgesaugt und einmal aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält zollange goldgelbe Nadeln, welche scharf bei 90° schmelzen und auch im übrigen die von Claus und Jackson angegebenen Eigenschaften besitzen.

3-Chlor-toluchinonoxim (Formel IV, S. 2021).

10 g Chinon wurden mit 50 ccm Alkohol erwärmt und die konzentrierte wäßrige Lösung von 1½—2 Molekülen Hydroxylamin-chlorhydrat hinzugefügt. Nach einviertelstündigem Erhitzen auf dem

¹⁾ Die Veröffentlichung der in dieser und der folgenden Arbeit mitgeteilten Versuche hat sich infolge verschiedener Umstände bis zum heutigen Tage, das ist zum Teil beinahe 20 Jahre nach ihrer Durchführung, verzögert.

²⁾ B. 19, 928 [1886].

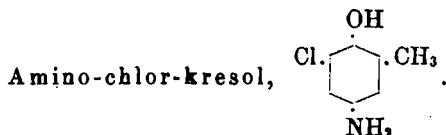
³⁾ J. pr. [2], 38, 328 [1888].

siedenden Wasserbade war die Umsetzung beendet; man ließ erkalten, wobei die Hauptmenge des Oxims in glänzenden hellgelben Blättern krystallisiert. Die davon abgesaugte Mutterlauge schied den Rest auf Zusatz von viel Wasser vollkommen aus. In heißem Wasser löst sich das Oxim wenig, leicht dagegen in Alkohol, Benzol und Eisessig, wenig in siedendem Ligroin. Verdünnte Laugen lösen leicht mit grünlich-gelber Farbe. Zur Analyse wurde das aus Alkohol krystallisierte Präparat fein gepulvert und über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

$C_7H_8NO_2Cl$. Ber. C 49.56, H 3.49, N 8.16, Cl 20.69.
Gef. » 49.30, » 3.55, • 8.46, • 20.05.

Das Acetyl-Derivat wurde durch kurzes Erhitzen des Oxims mit Essigsäureanhydrid und etwas entwässertem Natriumacetat, Versetzen mit Wasser, Abfiltrieren des nach 12 Stunden erstarrten hellgelben Öles, Trocknen und Umkrystallisieren aus Ligroin in zwei Formen erhalten, nämlich in hellgelben Nadeln vom Schmp. 72° und in kurzen, dicken, bernsteingelben Prismen, deren Schmelzpunkt bei 62° gefunden wurde. Von diesen gelang es nur, die Nadeln vollkommen rein zu erhalten, welche demnach wohl die stabilere Modifikation repräsentieren. Die Prismen lieferten bei wiederholtem Umkrystallisieren stets Gemische mit Nadeln, so daß wir auf die vollständige Reinigung verzichten mußten. Zur Analyse wurden die Nadeln bei $50-60^\circ$ getrocknet.

$C_9H_8NClO_2$. Ber. C 50.58, H 3.74, N 6.56.
Gef. » 50.61, » 4.04, » 6.85.



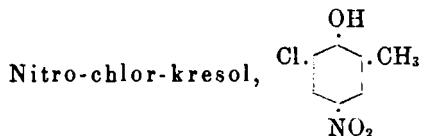
20 g Oxim wurden mit soviel Alkohol übergossen, daß nach dem Schütteln ein dünner Brei resultierte, und unter Umschwenken des Kolbeninhalts mit einer Lösung von etwas mehr als der theoretischen Menge krystallisierten Zinncchlorürs in konzentrierter Salzsäure vermischt. Unter kräftiger Wärmeentwicklung tritt vollkommene Auflösung des Oxims und gleich darauf Ausscheidung des Chlorostannats des Reduktionsproduktes ein. Die Krystalle wurden nach dem Abkühlen abgesaugt und mit etwas Salzsäure gewaschen. Man löste sie in siedendem Wasser, entzinnte mit Schwefelwasserstoff und kochte das Filtrat vom Schwefelzinn in einem mit Glastrichter bedeckten Kochkolben auf dem Drahtnetze stark ein, bis die Ausscheidung von Krystallen des Chlorhydrats begann.

Durch Zusatz von etwas rauchender Salzsäure und Abkühlen wurde die Krystallisation vervollständigt. Um aus diesem in farblosen

Blättern krystallisierten Salze die Base darzustellen, versetzte man seine wäßrige Lösung mit Ammoniumcarbonat in geringem Überschusse, saugte die in anfangs farblosen, sich an der Luft rasch rötenden Nadelchen der ausgeschiedenen Base ab, trocknete über Schwefelsäure und krystallisierte aus Benzol um. Man erhielt fast farblose, sich an der Luft bräunende Nadeln vom Schmp. 137°, welche in Wasser, Alkohol und Äther nicht leicht löslich sind.

Zur Analyse wurden die Krystalle gepulvert und bei 100° getrocknet.

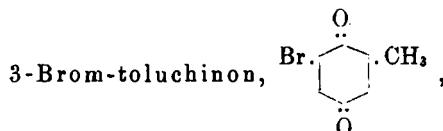
C_7H_8NOCl . Ber. C 53.33, H 5.08, N 8.88.
Gef. » 53.07, » 5.15, » 8.44.



Verdünnte Salpetersäure vom spez. Gew. 1.1 oxydiert das fein gepulverte Oxim langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Stickoxyden. Sobald sich das Reaktionsprodukt nicht weiter verändert, saugt man ab, wäscht mit Wasser, trocknet und krystallisiert aus Ligroin um. Man erhält hübsche, hellgelbe Prismen vom Schmp. 122°, welche kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, Ligroin und in verdünnten Laugen löslich sind. Zur Analyse wurde die gepulverte Verbindung bei 100° getrocknet.

$C_7H_6NO_3Cl$. Ber. N 7.46. Gef. N 8.06.

Die Konstitution der beiden zuletzt beschriebenen Substanzen wurde zwar nicht direkt bestimmt, folgt aber mit Sicherheit aus der bewiesenen Konstitution der auf ganz analogem Wege dargestellten und analoge Eigenschaften aufweisenden Bromderivate, welche nachfolgend beschrieben sind.

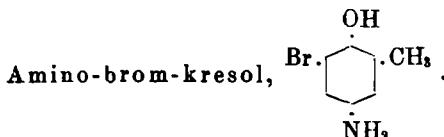


wurde, ausgehend vom Dibrom-*o*-kresol, nach demselben Verfahren dargestellt, wie das analoge Chlor-Derivat. Es bildet zollange, orangegelbe Nadeln vom Schmp. 93.5° aus Alkohol und zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das Chlor-Derivat.

3-Brom-toluchinon-oxim (Formel V, S. 2021),

wurde ebenfalls in gleicher Weise erhalten wie das chlorierte Oxim. Es krystallisiert aus Benzol in citronengelben, glänzenden Blättern. Durch Acetylieren entstehen zwei, wahrscheinlich raumisomere Acetyl-derivate, von denen das allein einheitlich zu erhaltende stabilere bei 74° , das andere noch unreine bei 71° schmolz. Die Analyse des höher schmelzenden zwischen 50° und 60° getrockneten Präparates ergab:

$C_9H_8O_2NBr$. Ber. N 5.42. Gef. N 5.70.



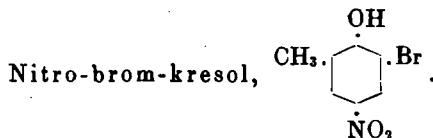
Wurde aus dem Oxim in gleicher Weise durch Reduktion mit Zinncchlorür dargestellt und gereinigt, wie das analoge Chlorderivat. Das Chlorhydrat krystallisiert in farblosen, in Wasser leicht löslichen Nadeln. Es wurde bei 100° getrocknet.

$C_7H_8NOClBr$. Ber. C 35.22, H 3.77, N 5.93.
Gef. » 35.78, » 4.33, » 6.01.

Auch die Base wurde in gleicher Weise wie die Chlor-Verbindung erhalten. Sie krystallisiert aus Benzol in fast farblosen Nadeln vom Schmp. 142° . Zur Analyse wurde sie gepulvert und bei 110° getrocknet.

C_7H_8NOBr . Ber. C 41.56, H 3.96, N 6.93, Br 39.60.
Gef. » 41.45, » 4.39, » 7.15, » 39.18.

Durch Erhitzen des Chlorhydrats mit Acetanhydrid und entwässertem Natriumacetat wurde ein in farblosen Nadeln aus Benzol krystallisierendes Acetyl-derivat vom Schmp. 165° erhalten.



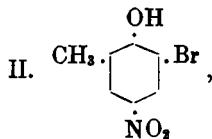
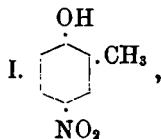
Entsteht durch mehrstündige Einwirkung kalter verdünnter Salpetersäure vom spez. Gew. 1.1 auf feingepulvertes Brom-toluchinon-oxim.

Das abgesaugte, mit Wasser gewaschene und getrocknete Produkt krystallisiert aus Ligroin in hübschen, citronengelben Prismen vom Schmp. 120.5° , welche in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und auch in verdünnten Laugen leicht löslich sind. Zur Analyse wurden die zerriebenen Krystalle bei 100° getrocknet.

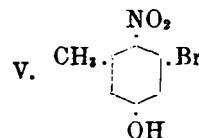
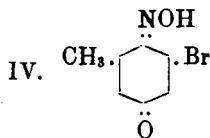
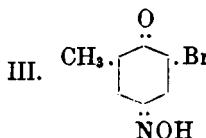
$C_7H_6NO_3Br$. Ber. C 36.20, H 2.58, N 6.03, Br 34.47.

Gef. * 2.83, * 6.85, » 34.22.

Ein mit dem beschriebenen in jeder Hinsicht identisches Nitro-brom-kresol wurde erhalten, als nach Rapp¹⁾ dargestelltes *p*-Nitro-*o*-kresol (Formel I), in wenig Eisessig gelöst und nach Hinzugabe

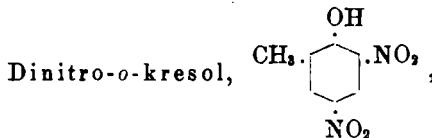


von 1 Molekel Brom bei gewöhnlicher Temperatur bis zum Verschwinden desselben sich selbst überlassen blieb. Man fällt dann mit Wasser, saugt ab, trocknet und krystallisiert aus Ligroin. Schmp. 120°. Zufolge dieser Bildungsweise kann dem Körper nur die vorstehende Formel II zukommen; er ist ein Derivat des *o*-Kresols, womit die eine der beiden möglichen Strukturformeln, nämlich die Formel IV, des zugrunde liegenden Oxims ausgeschlossen wird, da aus einem



Oxim dieser Konstitution durch Oxydation und Reduktion, wie leicht ersichtlich ist, Derivate des *m*-Kresols entstehen müssen. (Formel V.)

Durch Vorstehendes ist also bewiesen, daß, wie vorauszusehen, der Angriff des Hydroxylamins auf 3-Brom-toluchinon sich lediglich auf das durch Ortho-Substituenten nicht beeinflußte Sauerstoffatom erstreckt. Das Gleiche gilt aus Analogiegründen nun auch für das analoge Chlor-Derivat, während es für das Jod-Derivat bereits früher direkt bewiesen worden ist.



entsteht recht glatt durch Erhitzen des Brom-toluchinon-oxims mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1.2 auf dem Wasserbade bis zu beendeter Bromentwicklung. Nach dem Erkalten der Lösung entstehen gelbe Nadeln, welche aus Alkohol umkrystallisiert bei 85.5° schmelzen.

$C_7H_6N_2O_5$. Ber. N 14.14. Gef. N 14.33.

¹⁾ A. 224, 175.

**VIII. Über das Dioxim des 4-Chlor-toluchinons
und die Monoxime des 4,6-Dichlor-toluchinons und des
3,6-Dichlor-toluchinons.**

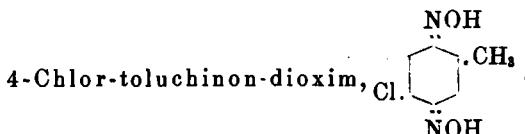
(Bearbeitet gemeinschaftlich mit den Hrn. Giuseppe Silva¹⁾
und Cornelius Keleti²⁾.)

Die früher gemeinsam mit den Hrn. C. Rüst und M. Tichinsky³⁾ ausgeführte Untersuchung der Monoxime des 4-Chlor- resp. 4-Brom-toluchinons hatte ergeben, daß diese Oxime in je zwei wohl charakterisierten, raumisomeren Formen existieren; dagegen waren die Eigenschaften der zugehörigen Dioxime bisher unbekannt. Ich hatte daher in Genf zuerst Hrn. C. Mittelmann und nach dessen leider bald nachher erfolgtem Tode Hrn. G. Silva mit der Fortsetzung betraut.

Letzterer hat nach Beendigung des Studiums des 4-Chlor-toluchinon-dioxims noch die Einwirkung von Hydroxylamin auf 4,6-Dichlor-toluchinon untersucht, welches durch Anlagerung von Chlorwasserstoff und Oxydation aus 4-Chlor-toluchinon erhalten wurde.

Hr. C. Keleti dagegen hat, in Fortsetzung der weiter vorn veröffentlichten Arbeit von Facchinetto, das 3-Chlor-toluchinon durch Anlagerung von Chlorwasserstoff in 3,6-Dichlor-toluchinon übergeführt und dessen Oximierung studiert.

Als allen diesen Arbeiten gemeinsames Resultat mag heute hervorgehoben werden, daß sich ganz allgemein die Oximierungs-Regel der Chinone bestätigt hat. Ein neuer Fall von Raumisomerie wurde hingegen nicht aufgefunden.



Beide Modifikationen des früher beschriebenen Monoxims werden in ein und dasselbe Dioxim umgewandelt, wenn sie, in konzentriert alkoholischer Lösung mit der doppelten theoretischen Menge Hydroxylamin-chlorhydrat versetzt, während 24 Stunden rückfließend gekocht werden, indem man durch zeitweisen Zusatz kleiner Mengen von Natriumcarbonat die freiwerdende Salzsäure neutralisiert. Das als dunkelbraunes, sandiges Pulver ausgeschiedene Produkt saugt man ab, löst in der eben hinreichenden Menge verdünnter Natronlauge, erhitzt

¹⁾ Giuseppe Silva, Thèse de docteur, Lausanne 1901.

²⁾ Cornelius Keleti, Thèse de docteur, Genève 1902.

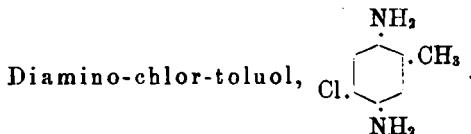
³⁾ A. 803, 1 [1898].

unter Zusatz von etwas Tierkohle eben zum Kochen, filtriert und fällt durch Ansäuern mit Essigsäure das Dioxim in Gestalt eines fast weißen, feinpulvigen Niederschlags. In Wasser unlöslich, krystallisiert der Körper aus Alkohol und Essigsäure immer in nicht deutlich ausgebildeten hellgelben Krystallkörnern, welche sich gegen 240° bräunen und zersetzen. Auf Zusatz von festem Ätznatron zur konzentrierten rötlich-gelb gefärbten, alkalischen Lösung krystallisiert ein goldgelbes Natrium-Salz in dicken prismatischen Krystallen. Die Stickstoff-Bestimmung des bei 110° getrockneten Oxims ergab:

$C_7H_7N_2O_2Cl$. Ber. N 15.01. Gef. N 14.77.

Durch Aufkochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat erhält man aus dem Dioxim leicht ein Diacetyl-Derivat, dessen fraktionierte Krystallisation seine Einheitlichkeit bewies, im Gegensatz zum einfachsten Chinondioxim, dessen Diacetyl-Derivat in zwei deutlich verschiedenen Modifikationen¹⁾ existiert. Aus Eisessig erhält man dieses Diacetyl-Derivat in durchaus einheitlichen, farblosen, dicken Prismen, welche jedoch keinen glatten Schmelzpunkt zeigen, sondern sich bei ungefähr 185° nach vorhergegangener Braunfärbung zersetzen. Zur Analyse gepulvert und bei 110° getrocknet.

$C_{11}H_{11}N_2O_4Cl$. Ber. C 48.79, H 4.06, N 10.35, Cl 13.12.
Gef. » 48.42, » 4.51, » 10.58, » 13.17.



Man erhält das Dichlorhydrat dieser Base durch Erwärmen des Dioxims mit Zinnchlorür, Salzsäure und Alkohol bis zur Auflösung und Eindampfen. Das auskrystallisierte Zinndoppelsalz löst man in Wasser, entzinnt mit Schwefelwasserstoff und kocht das Filtrat in einem enghalsigen Glaskolben stark ein, bis Krystalle erscheinen. Auf Zusatz von etwas 10-prozentiger Salzsäure erstarrt die fast farblose Lösung zum Krystallbrei, welchen man nach dem Abkühlen absaugt.

Zur Analyse wurde das Salz, welches sich in feuchtem Zustand an der Luft rötlich färbt, zunächst über Natronkalk und dann bei 110° getrocknet

$C_7H_{11}N_2Cl_2$. Ber. N 12.29, Cl 46.40.
Gef. » 11.87, » 45.87.

Durch Behandeln mit Acetanhydrid und Natriumacetat verwandelt sich das Dichlorhydrat in ein Diacetyl-Derivat, welches aus siedendem Alkohol

¹⁾ B. 28, 340 [1895].

in schneeweissen, seidenglänzenden Nadelchen anschließt. Sie wurden zur Analyse bei 110° getrocknet.

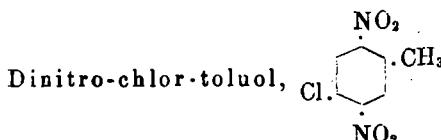
$C_{11}H_{13}N_2O_2Cl$. Ber. C 54.88, H 5.40.
Gef. » 54.60, » 5.69.



fällt als citronengelbes Pulver auf Zusatz wässriger, mit etwas Natronlauge versetzter Ferricyankalium-Lösung zur verdünnten alkalischen Lösung des Dioxims sehr vollständig aus. Zersetzt sich, nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen gegen 163—165°. Besitzt die typischen Eigenschaften der *p*-Dinitrosokörper, ist in Wasser und Laugen unlöslich, lässt sich nicht ohne Zersetzung umkristallisieren, geht durch Reduktionsmittel zunächst in Dioxim und dann in Diamin über, während Oxydationsmittel in Dinitrokörper umwandeln.

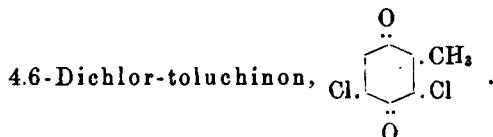
Die Analyse der über Schwefelsäure im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Substanz ergab:

$C_7H_5N_2O_2Cl$. Ber. C 45.52, H 2.71, N 15.17.
Gef. » 45.55, » 2.38, » 15.24.



Ein Teil Dinitrosö-Derivat wurde mit 10 Tln. reiner konzentrierter Salpetersäure erwärmt. Unter Entwicklung brauner Dämpfe erfolgt bald völlige Lösung. Auf Wasserzusatz trübt sich diese unter Ausscheidung eines fast farblosen, rasch zu hellgelben Nadeln erstarrenden Öles. Aus Ligroin krystallisieren dicke bernsteingelbe Prismen vom Schmp. 107°. Zur Analyse wurde gepulverte und bei 90—100° getrocknete Substanz angewandt.

$C_7H_5N_2O_4Cl$. Ber. C 38.80, H 2.31.
Gef. » 38.73, » 3.07.



Das zugehörige Hydrochinon ist neben Trichlor-hydrochinon das Hauptprodukt der Einwirkung von wässrigem Chlorwasserstoff auf

4-Chlor-toluchinon. Zu seiner Darstellung verreibt man letzteres mit etwas verdünnter Salzsäure und setzt dann in Anteilen rauchende Säure hinzu, bis die beginnende Einwirkung sich durch Dunkelfärbung und Verdickung der Masse bemerkbar macht. Zuletzt erwärmt man auf dem Wasserbade, bis der Krystallbrei fast weiß geworden ist. Man verdünnt nun mit Wasser und saugt ab. Durch Auflösen in der gerade hinreichenden Menge siedender 50-prozentiger Essigsäure und Auskrystallisieren eines Anteils gelingt es, die Hauptmenge des entstandenen Trichlor-Derivates zu entfernen. Das Filtrat oxydiert man mit kalter wäßriger Natriumchromat-Lösung, filtriert das ausgeschiedene Chinon und krystallisiert aus Alkohol um. Bei einem so ausgeführten Versuch wurden vier Krystallfraktionen erhalten. Die erste enthielt viel Trichlortoluchinon und schmolz bei 135—140°; die zweite war reines Dichlor-Derivat vom Schmp. 85—86°; die dritte, ebenfalls noch recht rein, schmolz bei 83—84°; die vierte endlich unscharf bei 80°.

Die von der Oxydation herrürenden Mutterlaugen gaben an Äther ziemlich viel regeneriertes 4-Chlor-toluchinon ab, welches sich der Anlagerung des Chlorwasserstoffs entzogen hatte. Aus Alkohol krystallisiert 4,6-Dichlor-toluchinon in goldgelben, großen blättrigen Krystallen, welche in Wasser sehr wenig, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig löslich sind.

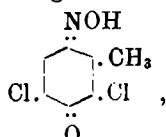
4,6-Dichlor-toluchinon-oxim.

Die Suspension von 1 Mol. Chinon in der 10-fachen Gewichtsmenge Alkohol wurde mit 1½ Mol. Hydroxylamin-chlorhydrat gelöst in wenig Wasser versetzt und auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt. Dann ließ man 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Enthielt das angewandte Roh-Chinon noch etwas Trichlor-Derivat, so wurde dieses nicht angegriffen, krystallisiert ziemlich vollständig aus und konnte durch Absaugen entfernt werden. Das Filtrat schied auf Wasserzusatz das Oxim in Gestalt hellgelber Nadelchen aus, welche durch Auflösen in etwas kalter verdünnter Soda-Lösung, Filtrieren und Ausfällen mit verdünnter Essigsäure ganz rein erhalten wurden. Zur Analyse wurde es über Schwefelsäure getrocknet.

C_7H_5NO, Cl_2 . Ber. C 40.77, H 2.42, N 6.80.

Gef. » 40.42, » 3.00, » 6.76.

Ein Dioxim konnte nicht erhalten werden. Die Konstitution des Monoxims kann nur die folgende sein:



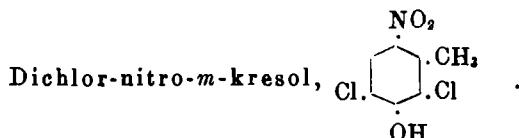
da es bisher niemals gelungen ist, ein Chinon-Sauerstoffatom, welches auf beiden Seiten Halogen zu Nachbarn hat, zu oximieren, während umgekehrt eine Methyl-Gruppe als Nachbar die Reaktionsfähigkeit des Chinon-Sauerstoffs nur unbedeutend vermindert. Immerhin fehlt noch der direkte Nachweis.

Durch Benzoylierung nach Schotten-Baumann wird ein Benzoyl-Derivat, durch Oxydation ein Nitro-dichlor-kresol erhalten.

Das erstere, durch Schütteln der alkalischen Lösung des Oxims mit Benzoylchlorid und Umkristallisieren aus Alkohol dargestellt, schmolz bei 154° und wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_{14}H_9NCl_2O_3$. Ber. C 54.19, H 2.90, N 4.52.

Gef. » 54.17, » 3.68, » 4.60.



Fein gepulvertes Oxim wurde mit verdünnter Salpetersäure vom spez. Gew. 1.1 auf dem Wasserbad erwärmt. Unter Entwicklung von Stickstoffoxyden trat alsbald Oxydation ein. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde mit kaltem Wasser verdünnt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und aus Ligroin umkristallisiert. So wurden hellgelbe, glänzende, lange Nadeln erhalten welche bei 128° zu einer rötlichen Flüssigkeit schmolzen und sich bei wenig höherer Temperatur zersetzen. Wurde zur Analyse bei $90-100^{\circ}$ getrocknet.

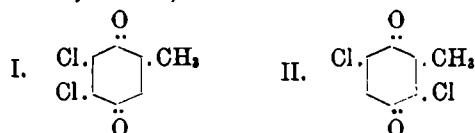
$C_7H_5NO_3Cl_2$. Ber. C 37.84, H 2.25, N 6.30.

Gef. » 38.25, » 2.65, » 6.34.

Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure verwandelte das Oxin unter Abspaltung von Ammoniak in 4,6-Dichlor-hydrotoluchinon.

Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf 3-Chlor-toluchinon.

Diese Reaktion scheint bisher noch nicht studiert worden zu sein; sie könnte zu den beiden folgenden isomeren Dichlor-tolu chinonen (I. und II.) führen, welche beide noch nicht bekannt sind



Wir konnten aus dem Reaktionsprodukt nur ein Dichlor-toluochinon isolieren, welches seinen Eigenschaften nach nur das 3.6-Derivat sein kann. Es ist völlig verschieden von dem schon länger bekannten 4.6-Derivat und reagiert nicht mit verdünnten Laugen unter Bildung von Chlor-oxy-toluochinon, was der Fall sein müßte, wenn es das 3.4-Derivat mit benachbarter Stellung der beiden Chloratome wäre. Das 3.6-Derivat ist übrigens dasjenige, welches in erster Linie zu erwarten steht, da Chlor lieber in Ortho zu Methyl, als in Ortho zu Chlor eingreift. Es entsteht aus dem 3-Chlor-toluochinon unter gleichen Bedingungen und ähnlichen Erscheinungen, wie das 4.6-Dichlor-toluochinon aus 4-Chlor-toluochinon. Nebenbei bildet sich immer etwas Trichlor-Derivat (ca. 5 % der Totalausbeute), während eine entsprechende Menge Monochlor-Derivat lediglich reduziert wird. Durch Krystallisation des Roh-Chinons aus Alkohol erhält man zunächst eine Ausscheidung von Trichlorchinon, welche man durch Absaugen entfernt. Das Filtrat scheidet dann beim Stehen nach Zusatz von etwas Wasser lange, goldgelbe Prismen ab, eine Verbindung des Dichlorchinons mit Krystall-Alkohol, welche bei 67° schmelzen. Aus der heiß gesättigten alkoholischen Lösung dieser Prismen krystallisieren während des Erkaltens zuerst alkoholfreie, wie Trichlor-Derivat ausschende Blätter, welche jedoch bei längerem Verweilen in der Mutterlauge verschwinden, um durch die Prismen ersetzt zu werden. Diese verwittern an der Luft unter Verlust des Alkohols, während die Blätter luftbeständig sind und bei 76° schmelzen. In siedendem Wasser ist es etwas löslich und mit Wasserdampf flüchtig unter Entwicklung des charakteristischen Chinongeruchs. Alkohol, Eisessig und Benzol lösen sehr leicht. Zur Analyse wurde es gepulvert und über Schwefelsäure getrocknet.

$C_7H_4Cl_2O_2$. Ber. C 43.94, H 2.09, Cl 37.17.
Gef. » 44.02, » 2.03, » 37.50.

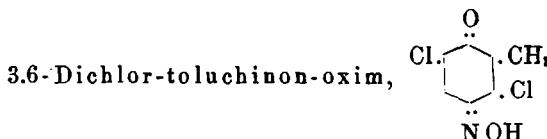
Das entsprechende Hydrochinon wurde aus reinem Chinon durch Einleiten von SO_2 -Gas in dessen alkoholische Lösung bis zur Entfärbung, Aufkochen und Fällen mit Wasser in Gestalt farbloser, bei 85° schmelzender Nadeln erhalten. Es wurde zur Analyse über Schwefelsäure getrocknet.

$C_7H_6O_2Cl_2$. Ber. C 43.52, H 3.11, Cl 36.78.
Gef. » 43.90, » 3.36, » 36.70.

Sein Diacetyl-Derivat, in bekannter Weise mit Hilfe von Natriumacetat und Acetanhydrid dargestellt, krystallisiert aus Alkohol in farblosen Prismen oder feinen Nadeln vom Schmp. 110.5°.

Zur Analyse bei 100° getrocknet.

$C_{11}H_{10}Cl_2O_4$. Ber. C 47.65, H 3.61.
Gef. » 47.59, » 3.50,



3 g Chinon wurden in 30 ccm Alkohol heiß gelöst und die Lösung abgekühlt. Zu der so erhaltenen Suspension wurden 2 g Hydroxylamin-chlorhydrat, in wenig Wasser gelöst, hinzugefügt und das Gemisch auf dem Wasserbade auf 50° erwärmt. Nun wurden 0.67 g entwässertes Natriumcarbonat in Anteilen innerhalb eines Tages hinzugefügt, während die Masse auf Zimmertemperatur abgekühlt war. Von Zeit zu Zeit wurde vorsichtig angewärmt, um auskristallisiertes, noch nicht in Reaktion getretenes Chinon zu lösen. Sobald letzteres nicht mehr krystallisierte, wurde die dunkelrote Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Die nach 12 Stunden ausgeschiedene Krystallmasse des Oxims wurde nach dem Absaugen und Waschen mit etwas Wasser nochmals aus wenig Alkohol umkristallisiert. Man erhielt so hellgelbe, konzentrisch gruppierte Nadelchen, welche in Wasser kaum, leicht in Alkohol, Äther und Benzol, wenig in Ligroin löslich sind. Verdünnte Laugen lösen mit grünlich-gelber Farbe.

Das Oxim schmilzt bei 135° und zersetzt sich gleich darauf. Es wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

$C_7H_4NO_2Cl_2$. Ber. C 40.77, H 2.42, N 6.80, Cl 34.46.
Gef. • 40.15, • 2.62, • 6.80, • 34.75.

Durch Erwärmen des Oxims mit Acetanhydrid und etwas Natriumacetat erhält man leicht ein Acetyl-Derivat, welches aus Benzol in kompakten rhombischen Prismen krystallisiert. Die Krystalle sind von Hrn. M. Jerschhoff im mineralogischen Institut der Genfer Universität gemessen worden. Wir verdanken demselben die folgenden Daten:

Krystallsystem: Rhombisch.

Verhältnis der Parameter: $a:b:c = 0.86265 : 1 : 1.1592$.

Winkel der Normalen.

Beobachtet.	Berechnet.
$(011):(0\bar{1}1) = 98^\circ 26'$	
$(110):(011) = 60^\circ 19'$	$60^\circ 21'$
$(011):(1\bar{1}0) = 119^\circ 41'$	$119^\circ 39'$
$(110):(1\bar{1}0) = 81^\circ 34'$	

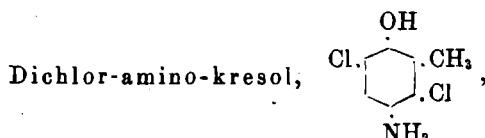
Die Symmetrie nähert sich derjenigen des Quadratischen Systems. Die Krystalle können aufgefaßt werden als Kombination des Makrodoma mit dem Brachydoma oder auch des Prisma mit Brachydoma.

Unter dem Mikroskop ergab sich ebenfalls das Vorliegen rhombischer Symmetrie. Die Krystalle zeigen deutlichen Pleochroismus, hellgelb: rotbraun. Der Schmelzpunkt liegt bei 85°.

Zur Analyse wurden die Krystalle gepulvert und über Schwefelsäure getrocknet.

$C_9H_7NO_3Cl_2$. Ber. C 43.54, H 2.82, N 5.64.

Gef. » 43.17, » 3.09, » 5.61.

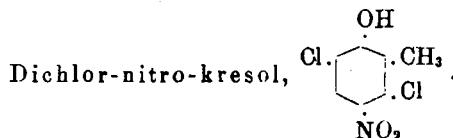


entsteht aus dem Oxim durch vorsichtige Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure. Man vermischt zuerst die alkoholische Lösung des Oxims ohne äußere Wärmezufuhr mit der ein und einhalbten theoretischen Menge krystallisiertem Zinnchlorür, gelöst in konzentrierter Salzsäure und erwärmt alsdann bis zur Entfärbung auf dem Wasserbade. Nach dem Verjagen des Alkohols und Abkühlen krystallisiert ein Chlorostannat, welches man in Wasser löst, mit Ammoniumcarbonat bis zur eben erfolgten Ausfällung des Zinnhydroxyds versetzt, aufkocht und filtriert. Auf Zusatz von mehr Ammoniumcarbonat zum Filtrat krystallisiert dann die Base in Gestalt langer, fast farbloser Nadeln, welche abfiltriert, getrocknet und aus Benzol krystallisiert, in farblosen, dicken, bei 128° schmelzenden Nadeln erscheinen. Diese wurden zur Analyse bei 100° getrocknet.

$C_7H_7NOCl_2$. Ber. C 43.74, H 3.64, N 7.28.

Gef. » 43.40, » 3.66, » 7.39.

Das auf bekannte Art dargestellte Diacetyl-Derivat bildet farblose, bei 129° schmelzende Nadeln, welche in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind.



Verdünnte Salpetersäure vom spez. Gew. 1.1 oxydiert das Oxim bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Stickstoffoxyden. Nach beendigter Reaktion wurde mit Wasser verdünnt, abfiltriert, getrocknet und aus Ligroin umkrystallisiert. So wurden hellgelbe, kleine Krystalle vom Schmp. 135° erhalten, welche in Wasser kaum, in den gewöhnlichen organischen Solvenzien leicht löslich und mit

Wasserdämpfen ziemlich flüchtig sind. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_8H_7NO_2Cl_2$. Ber. C 37.84, H 2.25, N 6.30.
Gef. » 37.58, » 2.56, » 6.47.

Das Acetyl-Derivat des vorstehend beschriebenen Körpers bildet nach dem Umkristallisieren aus Ligroin und Benzol gelblich-weiße Nadeln vom Schmp. 98°.

$C_9H_7NO_2Cl_2$. Ber. N 5.03. Gef. N 5.55.

Genf, Universitätslaboratorium, Dezember 1902.

241. R. Wolffenstein, A. Loewy und M. Bachster: Ester des tertären Trichlor-butylalkohols und ihre Pharmakologie.
(Eingegangen am 4. November 1915; vorgetragen von Hrn. Wolffenstein in der Sitzung vom 25. Oktober.)

Die pharmakologische Verwendung von Phenolen geschieht vielfach in der Weise, daß die Hydroxyle durch Einführung von Acylgruppen verdeckt werden.

Diese Art der Synthese ist beim Salol zuerst durchgeführt und als Salol-Prinzip bekannt. Derartige Verbindungen passieren den Magen unzersetzt und gelangen erst im alkalisch reagierenden Darm zur Aufspaltung.

Durch diese Verdeckung der Hydroxylgruppen wird aber nicht allein den Phenol-Präparaten eine schädigende oder reizende Wirkung genommen, sondern es entsteht der weitere Vorteil, daß solche »geschützte« Verbindungen ihre pharmakodynamische Wirkung nicht mit einem Schlag im übereichen Maße entfalten, um danach in ihrem Effekt unverhältnismäßig rasch abzuklingen, vielmehr eine andauernde und gleichbleibende Einwirkung ausüben.

Diese Anschauung über die Aufspaltbarkeit von Phenolestern im Organismus hat man auch auf die Alkoholester übertragen, wobei man im allgemeinen ebenfalls eine additionelle pharmakologische Wirkung des Alkohols und der Säure voraussetzte.

Mit dieser Annahme sind allerdings verschiedene bekannte Erfahrungen nicht in Einklang zu bringen. So zeigen u. a. die Ester des Glycerins, das Nitro-glycerin, wie auch das Triacetin, weder die Wirkung des Glycerins noch die der zugrunde liegenden Säuren.

Die allgemeine Schwierigkeit bei der Bearbeitung derartiger Fragen liegt von vornherein darin, daß die zur Bildung der Säureester verwandten Alkohole zumeist selbst zu indifferenter Natur sind, um