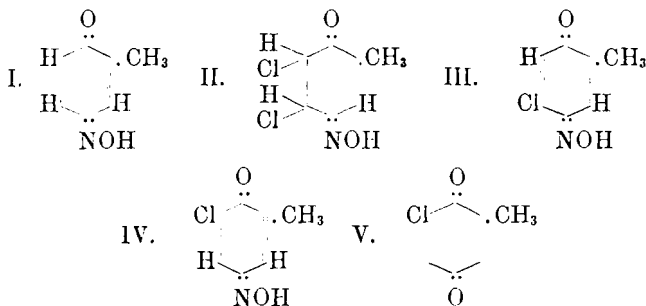


123. F. Kehrman: Zur Stereochemie der Chinon-oxime.  
VIII. Über die Konstitution der Chlor-toluchinon-oxime von  
Oliveri und Tortorici, dargestellt aus *o*-Kresol und  
*m*-Kresol.

[Gemeinsam mit St. Hempel.]

(Eingegangen am 25. April 1916.)

Oliveri und Tortorici<sup>1)</sup> haben durch Addition von Chlor in Chloroformlösung an Nitroso-*o*-kresol (Formel I) ein Dichlorid erhalten, welches sich durch Erwärmen mit 50-prozentigem Alkohol in ein Chlor-nitroso-kresol = Chlortoluchinon-oxim verwandelt. Sie lassen es unentschieden, welche der beiden Formeln III und IV ihm zukommt, indem sie voraussetzen, daß die Addition von Chlor an Nitroso-*o*-kresol ein Dichlorid von der Formel II liefere:



Um die Frage zur Entscheidung zu bringen, haben wir das betreffende Chlortoluchinon-oxim durch Reduktion in Amino-chlor-kresol und durch dessen Oxydation in das zugehörige Chlor-toluchinon umgewandelt. Letzteres erwies sich als identisch mit *m*-Chlor-toluchinon (Formel V), womit bewiesen ist, daß erstens das Additionsprodukt von Chlor an Nitroso-*o*-kresol der Formel II und zweitens das daraus durch Abspaltung von Chlorwasserstoff erhaltene Chlor-toluchinon-oxim der Formel IV entspricht.

In Übereinstimmung hiermit ergab sich die Identität dieses Chlortoluchinon-oxims mit demjenigen, welches durch Einwirkung von Hydroxylamin auf *m*-Chlor-toluchinon erhalten<sup>2)</sup> und vor kurzem beschrieben worden ist. Dadurch ist ferner bewiesen, daß Hydroxylamin auf *m*-Chlor-toluchinon in normaler Weise, d. h. unter Ersatz des sterisch begünstigten Chinon-Sauerstoffes, einwirkt.

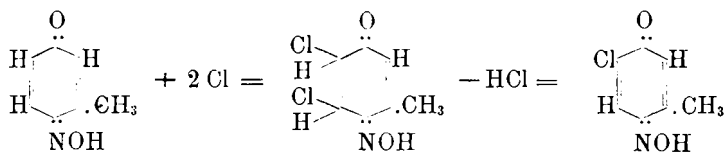
Die eingangs genannten italienischen Chemiker haben ferner auch aus Nitroso-*m*-kresol ein Dichlor-Additionsprodukt und daraus durch

<sup>1)</sup> G. 27, II 575.

<sup>2)</sup> B. 48, 2022 [1915].

HCl - Abspaltung ein Chlortoluchinon-oxim erhalten, dessen Formel bisher unsicher ist<sup>1)</sup>.

Wir haben seine Konstitution in gleicher Weise durch Reduktion und darauf folgende Oxydation bestimmt und *p*-Chlor-toluchinon erhalten. Die Einwirkung von Chlor auf Nitroso-*m*-kresol und die Abspaltung von HCl aus dem Dichlorid verlaufen also entsprechend folgendem Schema:



Das gebildete *x*-Chlor-toluchinon-oxim ist demnach identisch mit dem Monoxim des *p*-Chlor-toluchinons, welches vor längeren Jahren von dem einen von uns und Tichwinsky<sup>2)</sup> beschrieben worden ist.

#### Experimentelles.

Das Dichlorid des Nitroso-*o*-kresols wurde nach den Angaben der genannten Chemiker dargestellt und durch kurzes Erwärmen mit 50-prozentigem Alkohol in Chlor-toluchinon-oxim übergeführt.

Dessen Reduktion zu Amino-chlor-kresol geschah durch Erwärmen mit Zinnchlorür und wäßriger Salzsäure bis zur erfolgten Auflösung und starkes Abkühlen nach Zusatz von etwas konzentrierter Salzsäure.

Es krystallisierte unter diesen Umständen direkt ein zinnfreies Chlorhydrat aus, welches in Wasser gelöst, auf Zusatz der nötigen Menge Natriumacetat das Amino-chlor-kresol in blättrigen Krystallen ausschied. Nach dem Trocknen und Umkrystallisieren aus Benzol schmolz der Körper bei 138°. Proben von diesem und dem aus *m*-Chlor-toluchinon erhaltenen, vor kurzem beschriebenen Amino-chlor-kresol schmolzen im gleichen Bade gleichzeitig und waren auch sonst identisch.

Versetzte man die nicht zu verdünnte wäßrige Lösung des Chlorhydrats mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromat in geringem Überschuß und erwärmte vorsichtig, so trat alsbald Chinongeruch auf, und es bildeten sich in der Lösung lange hellgelbe Nadeln.

Nach dem Abkühlen filtriert und aus heißem Wasser umkrystallisiert, zeigten sie Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften des *m*-Chlor-toluchinons, wie ein direkter Vergleich bestätigte.

<sup>1)</sup> Vergl. Beilstein, III. Aufl., III. Ergänzungsband, S. 266 Artikel über *x*-Chlor-toluchinon-oxim.

<sup>2)</sup> A. 303, 14 [1898].

Die Reduktion des  $\alpha$ -Chlor-toluchinon-oxims und die Oxydation des erhaltenen Aminochlorkresols zum Chinon wurde genau in der vorstehend für das isomere Oxim benutzten Art und Weise durchgeführt. Das Amino-chlor-kresol sowohl wie das Chlor-toluchinon wurden mit den Originalpräparaten von Tichwinsky direkt verglichen und ergaben sich damit als völlig identisch; jedoch wurde gefunden, daß der früher angegebene Schmelzpunkt<sup>1)</sup> des Amins 205° auf einem Irrtum beruhen muß, da dieses Mal in mehreren Bestimmungen verschiedener Präparate 218—220° gefunden wurden.

Lausanne, 25. März 1916, Organ. Labor. der Universität.

#### 124. F. Ullmann: Berichtigung.

(Eingegangen am 3. Mai 1916.)

Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., macht mich darauf aufmerksam, daß ich in der vor kurzem erschienenen Arbeit von Bincer und mir<sup>2)</sup> verschiedene Literaturstellen übersehen habe. Es handelt sich dabei um Patente der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, worin einige der von uns beschriebenen Substanzen bereits erwähnt und teilweise nach gleichen Methoden hergestellt worden sind. So ist das 1-Chlor- $\omega$ -dibrom-methyl-anthrachinon im amerik. Patent 893507 beschrieben und im J. pr. [2] 80, 288 erwähnt. Auch den Aldehyd daraus hat Hr. Max Isler erhalten (D. R.-P. 174984, C. 1906 II, 1371), und die durch Oxydation daraus hergestellte 1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure ist im D. R.-P. 247411 (C. 1912 II, 213) erwähnt. Im gleichen Patent ist auch die von den HHrn. A. Lüttringhaus und W. Braren ausgeführte Überführung in die Amino-anthrachinon-carbonsäure beschrieben. Anilino-anthrachinoncarbonsäure, die Umsetzung mit  $\beta$ -Naphthylamin, 2,1-Anthrachinonacridon siehe D. R.-P. 237236 (C. 1911 II 735). Jedoch sei hier hervorgehoben, daß das 2,1-Anthrachinon-acridon schon früher auf andere Weise von mir hergestellt wurde (F. Ullmann, B. 43, 538 [1910]; D. R.-P. 227853, C. 1910 I, 2039). Das Anthrachinon-naphthacridon ist von Lüttringhaus hergestellt (D. R.-P. 237236 und 248170, C. 1912 II, 216) und seit 1911 unter dem Namen Indanthrenrot BN extra im Handel (Schultz, Farbstofftabellen).

Das bedauernde Versehen ist dadurch veranlaßt worden, daß ich die Arbeit schon vor längerer Zeit nur an Hand der Notizen meines Mitarbeiters während meiner Anwesenheit an der Front zusammenstellte und jetzt vor der Drucklegung es leider vernachlässigt habe, solche auf die Vollständigkeit der Literaturangaben zu prüfen.

<sup>1)</sup> vielleicht durch ein fehlerhaftes Thermometer verursacht.

<sup>2)</sup> B. 49, 746 [1916].