

687. Ferd. Heurich: Ueber die Constitution des Mononitrosoresorcins.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

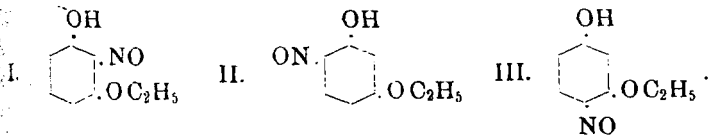
(Eingegangen am 20. November 1902.)

Theoretischer Theil.

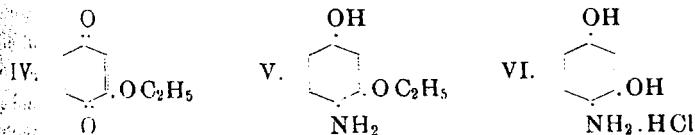
A. Fèvre, der das Mononitrosoresorcin zuerst darstellte¹⁾, konnte seine Constitution noch nicht mit Sicherheit feststellen. Das Reducionsproduct dieser Nitrosoverbindung stimmte in seinen Eigenschaften mit dem von Wesselsky dargestellten, und als Para-Verbindung angesprochenen Amidoresorcin, nahe überein. Darum vermuthete Fèvre, dass das Ausgangsmaterial *p*-Nitrosoresorcin wäre. Gleichzeitig sagte er²⁾ aber über den von ihm ausgeführten Vergleich der beiden Amidoverbindungen: »Néanmoins ces propriétés ne me paraissent pas assez caractéristiques pour établir avec certitude l'identité des deux produits«.

Da mich das Amidoresorcin aus Nitrosoresorcin seiner Oxydationsproducte wegen interessirte, war es wünschenswerth, seine Constitution ganz sicherzustellen.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcinmonoäthyläther erhielt C. Kietz³⁾ drei Mononitrosoverbindungen, denen er folgende Constitution (resp. deren tautomere Form) zuschreibt:



Die Constitution des Nitrosoäthers III wurde dadurch sichergestellt, dass sein Reducionsproduct durch Oxydation mit Bichromatlösung das Aethoxychinon (Formel IV) lieferte. Damit ist be-

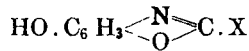


wiesen, dass sich in der aus dem Nitrosoäther III erhaltenen Base eine Hydroxylgruppe mit der Amidogruppe in Para-Stellung befindet, dass der Base also die Constitution der Formel V zukommen muss. Als nun das Chlorhydrat dieser Base mit concentrirter Salzsäure auf 150° erhitzt wurde, spaltete sich

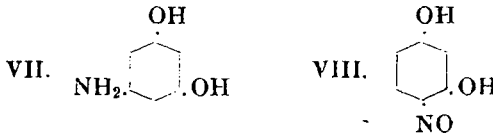
¹⁾ Bull. soc. chim. 39, 585 [1883]. ²⁾ ibid. S. 589.

³⁾ Wiener Monatshefte 19, 536 [1898].

Chloräthyl ab, und es konnte aus der Reactionsflüssigkeit ein Chlorhydrat isolirt werden, welchem die Formel VI zukommen musste. Dieses erwies sich in allen seinen Eigenschaften als identisch mit dem Reductionsproduct des Mononitrosoresorcins von Fèvre, und somit muss sich auch in Letzterem die Amidogruppe in Parastellung zu einer Hydroxylgruppe befinden. Dass die Amidogruppe zur anderen Hydroxylgruppe in Orthostellung steht, liess sich auch experimentell dadurch bestätigen, dass es gelang, aus dem Reductionsproduct des Mononitrosoresorcins durch Orthocondensation Oxazolderivate von der allgemeinen Formel:



darzustellen. — Um auch die letzten Zweifel zu beseitigen, wurde die Base aus Mononitrosoresorcin mit dem Phloramin (Formel VII)



verglichen, das nach Hlasiwetz's Vorschrift²⁾ aus Phloroglucin und Ammoniak hergestellt wurde. Es ergab sich, dass beide Basen völlig verschieden von einander sind.

Damit ist mit aller Sicherheit bewiesen, dass dem Nitrosoresorcin von Fèvre in der That die Constitution der Formel VIII oder eine tautomere Formel derselben zukommt.

Experimenteller Theil.

Darstellung des Mononitrosoresorcins. Wenn man Resorcin in saurer Lösung mit salpetriger Säure behandelt, so wird es stets in Dinitrosoresorcin verwandelt. Bei der Einwirkung von 1 Mol.-Gew. salpetriger Säure auf 1 Mol.-Gew. Resorcin in saurer Lösung entsteht ein Gemisch von Dinitrosoresorcin und Resorcin¹⁾, aber kein Mononitrosoresorcin. Letzteres erhielt Fèvre³⁾ erst, als er in alkoholischer Lösung arbeitete. Er löste Resorcin in der fünf- bis zehnfachen Menge Alkohol, fügte unter guter Kühlung ein Mol.-Gew. Aetznatron und 1 Mol.-Gew. Amylnitrit zu. Nach einiger Zeit schied sich das Natriumsalz des Mononitrosoresorcins ab, aus dem in der üblichen Weise das Mononitrosoresorcin in Freiheit gesetzt wurde. So entsteht es in

¹⁾ Ann. d. Chem. 119, 202.

²⁾ Fitz, diese Berichte 8, 631 [1875].

³⁾ Fèvre, Bull. soc. chim. 39, 585.

er Ausbeute von 75—80 pCt. J. F. Walker,¹⁾ änderte das Verfahren von Fèvre insofern etwas ab, als er statt Aetznatron Natriumalkoholat einwirken liess.

Auf der Beobachtung fussend, dass das Kaliumsalz des Mononitrosoresorcins wesentlich schwerer in Alkohol löslich ist als das Natriumsalz, konnte ich durch Anwendung von Aetzkali an Stelle von Aetznatron die Ausbeute zu einer quantitativen gestalten. 33 g Resorcin wurden in 90 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 24 g Aetzkali in möglichst wenig absolutem Alkohol versetzt. Nachdem diese Lösung mit Kältemischung gut durchgekühlt war, wurden 39 g kaltes Amylnitrit unter Umrühren zugegeben. Das Reaktionsgemisch färbt sich alsbald dunkelroth und erstarrt nach drei- bis vier-stündigem Stehen im Eise vollständig zu einer Krystallmasse, sodass man das Gefäss umkehren kann, ohne ein Herausfliessen befürchten zu müssen. Man saugt das so gebildete Kaliumsalz ab, wäscht mit Alkohol und Aether nach und trocknet es. — Musete man bei dieser Vorschrift schon darauf achten, dass die Temperatur nicht übersteigt, so war gute Abkühlung bei der Abscheidung des freien Nitrosoresorcins noch wichtiger. Am besten rührt man 50 g Nitrosoresorcinkalium mit Wasser zu einem dünnen Brei an, giebt reichlich Eisstücke zu und säuert mit einer Lösung von 25 g concentrirter Schwefelsäure in 75 g Wasser, in der ebenfalls Eisstücke schwimmen, vorsichtig an. Das Mononitrosoresorcin muss sich als hellgelber Krystallbrei abscheiden, der sich gut filtriren lässt. Die Ausbeute ist so gut wie quantitativ.

Das Nitrosoresorcin ist viel weniger beständig als das Nitrosoresorcin. Schon beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol kann es vorkommen, dass es sich zersetzt, wenn man nicht vorsichtig genug zu Werke geht.

I. Die Reduction des Mononitrosoresorcins

wurde mit Zinnchlorür und Salzsäure in einer Weise ausgeführt, die in der folgenden Abhandlung näher beschrieben ist. Man erhält ein salzsaures Salz in derben, etwas bräunlich gefärbten Krystallen.

Lässt man auf dieses Chlorhydrat 1—2 Stunden lang Essigsäureanhydrid bei einer Temperatur einwirken, die 160° nicht wesentlich übersteigt, so entsteht ein Acetylderivat vom Schmp. 106—108°, dessen Analyse zeigte, dass vier Acetylgruppen in das Molekül des Amjdioresorcins eingetreten waren.

0.29 g Sbst.: 0.6108 g CO₂, 0.1314 g H₂O. — 0.3217 g Sbst.: 14.9 ccm N (10°, 723 mm).

Tetraacetylderivat. Ber. C 57.32, H 5.16, N 4.79.

Gef. » 57.24, » 5.03, » 5.06.

¹⁾ Diese Berichte 17, 401 [1884].

11. Abspaltung der Aethoxylgruppe aus 3-Aethoxy-4-amido-phenol-chlorhydrat¹⁾.

Das Chlorhydrat dieses Amidoresorcinmonoäthyläthers charakterisirte Kietaibl dadurch als eine Paraverbindung, dass er es mit Bichromat oxydirte. Hierbei entstand ein Körper, der so große Aehnlichkeit mit dem Aethoxychinon von Will und Pukall zeigte, dass Kietaibl es für identisch damit anspricht, obwohl er den Schmelzpunkt um 10° niedriger fand als jene Forscher und eine Analyse aus Materialmangel nicht ausführen konnte. Um alle Zweifel aus dem Wege zu räumen, stellte ich das Chinon aus Kietaibl 3-Aethoxy-4-amidophenolchlorhydrat dar und fand nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Ligroin den Schmelzpunkt bei 117—119°, während Will und Pukall 117° angaben. Eine Elementaranalyse führte Hr. cand. chem. Nachtigall auf meine Bitte hin im Bajonetrohr aus:

0.1372 g Subst.: 0.3183 g CO₂, 0.0698 g H₂O.

C₉H₉O₃. Ber. C 63.20, H 5.20.

Gef. » 63.27, » 5.70.

Will und Pukall fanden l. c. » 63.30, » 5.79.

Zur Abspaltung der Aethoxylgruppe aus Kietaibl *p*-Amidoresorcin-monoäthyläther wurde 1 g seines Chlorhydrats mit der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure eine Stunde lang im Rohr auf 150° erhitzt. Das Rohr öffnete sich unter Druck. Es entwich ein Gas, das mit stark leuchtender, grün gesäumter Flamme brannte und ohne Zweifel Chloräthyl war. Nachdem die Reactionsflüssigkeit im Vacuum auf ein kleines Volumen eingedampft war, wurde sie im Exsiccator erkalten gelassen. Am anderen Tage hatten sich derbe, bräunliche Krystalle ausgeschieden, die mit dem Reductionsproduct des Mononitrosoresorcins verglichen wurden.

Beim Umkrystallisiren der beiden Chlorhydrate verschiedener Provenienz aus verdünnter Salzsäure (2 Theile concentrirte Salzsäure + 1 Theil Wasser) schieden sich in beiden Fällen derbe Kryställchen ab, die unter dem Mikroskop vollkommen gleichartig aussahen: kurze, flache, meist zweiseitig schief abgeschnittene Prismen von oft sechseckiger Gestalt.

Auch die folgenden Reactionen gaben beide Chlorhydrate verschiedenen Ursprungs in durchaus gleicher Weise.

1. Einwirkung von Alkali. Eine mässig verdünnte Lösung der Chlorhydrate wurde auf einem Uhrglase mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt. Alsbald zeigte sich ein blauer Schimmer, dann eine prächtige, blaugrüne Färbung, die allmählich durch dunkelgrün in schmutzig grün, zuletzt in schmutzig braungelb überging.

¹⁾ Kietaibl, Wiener Monatshefte 19, 550.

²⁾ Diese Berichte 20, 1132 [1887].

2. Die mässig verdünnte, wässrige Lösung der Chlorhydrate gab, mit wenig Eisenchloridlösung versetzt, eine dunkelbraungelbe bis dunkelrothgelbe Färbung, die sich beim Stehen vertiefte. Concentrirte Lösungen schieden zuletzt braune Flocken ab.

3. Salpetersäure zur ziemlich concentrirten Lösung der Chlorhydrate zugefügt, erzeugte eine rothgelbe (granatrothe) Färbung.

4. Setzt man zur mässig concentrirten Lösung der Chlorhydrate Silbernitratlösung in einigem Ueberschuss zu, so zeigt sich zuerst der Chlorgehalt an, dann erfolgt Abscheidung eines dunklen Körpers, der vermuthlich Silber ist.

5. Acetylderivate. In analoger Weise wie das Reductionsproduct des Mononitrosoresorcins wurde auch das aus Kietaibl's Aethoxy-4-amidophenolchlorhydrat durch Abspaltung der Aethoxygruppe erhaltene Chlorhydrat acetylirt. Das so erhaltene Acetyl-derivat zeigte dieselbe Krystallisationserscheinung, den gleichen Schmelzpunkt von 106—108° wie das oben beschriebene Tetracetyl-amidoresorcin. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Identität.

0.1437 g Subst.: 6.4 ccm N (18°, 740 mm.)

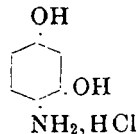
$C_6H_3(O.COCH_3)_2.N(COCH_3)_2$. Ber. N 4.8. Gef. N 5.01.

688. Ferd. Henrich und Benno Wagner:
Ueber Derivate des 4-Amidoresorcins.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 20. November 1902.)

Das Chlorhydrat des 4-Amidoresorcins,



wurde bisher auf folgenden Wegen dargestellt:

1. Aus dem nicht flüchtigen Mononitrosoresorcin von Weselsky durch Reduction mit Zinn und Salzsäure¹⁾.
2. Mit dem gleichen Reduktionsmittel aus dem *p*-Benzolazoresorcin²⁾.
3. Aus dem Mononitrosoresorcin von Fèvre mit Hilfe von Zinnchlorür und Salzsäure³⁾.

¹⁾ Ann. d. Chem. 164, 5.

²⁾ Diese Berichte 16, 1330 [1883]; vergl. auch Will und Pukall, *ibid.* 20, 1121 [1887].

³⁾ Bulletin de la Soc. chim. de Paris 39, 588.