

kurzer Zeit scheidet sich ein prachtvoll zinnberrother Körper ab, der sich in Ammoniak mit tiefrother Farbe löst und durch Säuren wieder gefällt werden kann. Beim Erhitzen verpufft er. Vermuthlich hat man es mit einer Azoverbindung zu thun. Ich bin gegenwärtig mit der Darstellung einer grösseren Quantität beschäftigt und hoffe, binnen Kurzem hierüber berichten zu können.

Rütti bei Bern, den 27. März 1874.

130. P. Weselsky: Zur Kenntniss des Orcins.

(Eingegangen am 1. April.)

Der interessante Bericht von Liebermann¹⁾ „über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Phenole,“ in welchem er unter Anderem auch die Producte bespricht, die er aus Orcin erhielt, veranlasst mich jetzt schon, auch meine Erfahrungen über das Verhalten dieser Verbindung zu salpetriger Säure mitzuthellen. Ich hatte, als ich die Reaction beschrieb, welche zwischen salpetriger Säure und Resorcin vor sich geht, die Absicht ausgesprochen, dieselbe auch auf das Orcin auszudehnen; die Arbeit konnte indessen mancher anderer Abhaltungen wegen nur langsam vorschreiten; da nun Liebermann leicht schon abgeschlossener Resultate haben kann, als ich, so werde ich meine Versuche mit diesem Körper nicht weiter fortsetzen und beschränke mich auf die Beschreibung dessen, was ich bis jetzt erhalten habe.

Vor Allem muss ich constatiren, dass die Reaction beim Orcin anders verläuft, als beim Resorcin, dass nach dem von mir mit dem Letzteren eingeschlagenen Verfahren die Ausbeute an dem neuen Product viel geringer ist, und dieses Oreinderivat, wenn auch äusserlich den Azoprodukten des Resorcins sehr ähnlich, doch nicht auch ein Azoprodukt zu sein scheint.

Mein Verfahren war genau dasselbe, welches ich beim Resorcin ausführlich beschrieben habe, und auf welches ich hiermit verweise²⁾.

Die in mehrere kleinere Gefässe vertheilte ätherische, mit meinem Reagens (salpetrigsäurehaltige Salpetersäure) versetzte Orcinlösung bräunt sich nach einiger Zeit und setzt nach etwa 24stündigem Stehen an den Wänden und am Boden spärlich feine, sandige, dunkelbraunrothe, unter dem Mikroskope undeutlich krystallinische Körner an, die sich auch beim längeren Stehen nicht weiter vermehren. Sie werden auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gut ausgewaschen.

Eisessig erwies sich als das beste Lösungsmittel, sie umzukrystallisiren; sie wurden dann in etwas deutlicher krystallinischer Form, von

¹⁾ Diese Berichte VII, S. 247.

²⁾ Annalen der Chemie Bd. 162, S. 273.

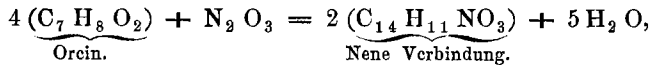
dunkelbrauner Farbe mit metallgrünem Reflex wiedererhalten. Viel weniger leicht lösen sie sich in Alkohol und nur spurenweise in Aether. Am leichtesten löslich, und zwar mit intensivster, prachtvollster Purpurfarbe, sind sie in Wasser, dem eine Spur eines Alkalis oder Ammoniak zugesetzt war. Diese Lösungen zeigen besonders bei grosser Verdünnung eine solche zinnberrothe Fluoreszenzerscheinung, wie ich sie früher beim Diazo-resorufin beobachtet habe. Concentrirte Schwefelsäure löst sie gleichfalls mit purpurrother Farbe, die beim längeren Stehen oder Erwärmen sich in eine braune umwandelt. Die Substanz verpufft beim Erhitzen nicht und verträgt eine ziemlich hohe Temperatur, ohne sich zu zersetzen. Für die Analyse wurde sie bei 110° C. getrocknet. Ihre Zusammensetzung fand ich zu:

	I.	II.	III.	IV.
C =	69.2	69.7	—	—
H =	4.8	4.5	—	—
N =	—	—	5.4	6.1.

Die einfachste Formel, der diese Zahlen entsprechen, ist $C_{14} H_{11} NO_3$, sie verlangt:

C =	69.7
H =	4.5
N =	5.8.

Liebermann theilt mit, dass, wie er fand, aus der Einwirkung des Ammoniaks auf Orcin bei Luftzutritt zwei Farbstoffe hervorgehen, deren Zusammensetzung durch $C_{14} H_{13} NO_4$ und $C_{14} H_{12} N_2 O_3$ ausgedrückt ist; man sieht, dass demnach eine Beziehung zu bestehen scheint zwischen meiner Verbindung und besonders dem ersteren dieser Orceïne, welches sich nur durch ein plus von H_2O von ihm unterscheidet; es lässt sich annehmen, dass meine Verbindung nach der Gleichung entstanden ist:



und damit scheint sich zu bestätigen, dass, wie Liebermann vermuthet, eine Art Orceïn auch aus Orcin und salpetriger Säure erzeugt werden kann.

Dass die Reaction so wesentlich verschieden von der beim Resorcin eintretenden ist, wird wohl durch die Gegenwart der Methylgruppe im Orcin bedingt sein müssen.

Behandelt man diesen Körper, der so lange unbenannt bleiben mag, bis seine Constitution näher bekannt ist, mit concentrirter heisser Salpetersäure, so liefert er eine dunkelrothbraune Lösung, aus welcher beim Erkalten sehr hübsche, glänzende, fast zinnberrothe Prismen

auskrystallisiren. Von der Flüssigkeit getrennt, bringt man sie, um sie zu trocknen, auf eine feine Thonplatte.

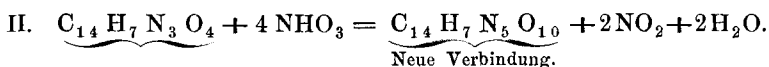
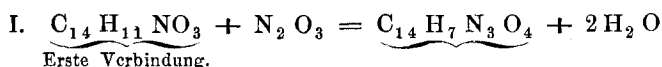
Die Verbindung löst sich in Wasser und Weingeist mit carmoisinrother Farbe. Die wässrige Lösung wird auf Ammoniakzusatz braun; die ätherische Lösung zeigt noch in grösster Verdünnung die prachtvollste zinnoberrothe Fluorescenz. Sie verträgt eine Temperatur von 160° C. ohne Zersetzung. Höher erhitzt verpufft sie.

Bei der Analyse fand ich:

	I.	II.	III.
C =	41.2	41.6	—
H =	1.9	1.9	—
N =	—	—	16.3;

daraus lässt sich berechnen: $C_{14}H_7N_3O_{10}$, welche Formel verlangt: C = 41.4, H = 1.7, N = 17.2.

Als Bildungsgleichung liesse sich annehmen:



Dass man es hier mit einer den salpetersauren Tetraazoverbindungen des Resorcins ähnlichen zu thun hat, ist sehr wahrscheinlich. Bei einer Bestimmung des Stickstoffs nach der Varrentrapp-Willischen Methode fand ich Stickstoff = 9.6; für N_3 berechnet sich 10.3 pCt.

Bei der spärlichen Ausbeute, welche das Orcin von der ersteren der beschriebenen Verbindungen geliefert hatte (es waren nur ohngefähr 3 pCt. erhalten worden), war es wahrscheinlich, dass sich der grösste Theil desselben in anderer Weise umgesetzt habe, und da ich vom Resorcin her wusste, dass sich neben dem Diazoresorcin stets etwas Mononitroresorcin bildet, so habe ich in den ätherischen, von dem neuen Körper getrennten Flüssigkeiten zunächst nach Nitroresorcin gesucht und wirklich eine ansehnliche Menge von Mononitroresorcin gefunden, welches überdies in zwei isomeren Modificationen auftritt. Beide Verbindungen sind von ausserordentlich schönen äusseren Eigenschaften und werden in folgender Weise erhalten:

Man destillirt den Aether dieser Flüssigkeiten ab und erhält einen braunen, syrupösen Rückstand. Wenn man denselben mit Wasser kocht, so gehen mit den Wasserdämpfen auch die Dämpfe der einen der beiden Verbindungen fort, die, wenn ein Kühlapparat angebracht war, sich in demselben verdichten. Da jedoch bei dem Kochen der Masse bald ein starkes Stossen eintritt, so muss man das Abtreiben

dieser flüchtigen Verbindung so bewerkstelligen, dass man den braunen Rückstand von der Darstellung der orceinartigen Verbindung mit viel Wasser in eine Retorte bringt, die mit einem Kühlapparate verbunden ist, und durch deren Tubulatur man mittelst einer bis fast auf den Boden reichenden Glasröhre den Dampf von siedendem Wasser einströmen lässt. In einer Vorlage verdichtet sich nun mit den Wasserdämpfen zugleich das Nitroorcein zu feinen, orangegelben Nadeln, während ein ganz geringer Theil in der gelben Flüssigkeit sich gelöst befindet. Wenn das condensirte Wasser farblos erscheint, kann man die Operation unterbrechen. Man sammelt die in der Flüssigkeit suspendirten Krystalle auf einem Filter und wäscht sie mit kaltem Wasser aus. Zu ihrer Reinigung benützt man am besten ihre grosse Sublimationsfähigkeit. Dadurch erhält man die Verbindung in orangerothen, langen, zarten, goldglänzenden Nadeln von grösster Schönheit. Sie lösen sich in kaltem Wasser sehr wenig, sehr leicht dagegen in Alkohol und Aether; sie schmelzen bei 120° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. Sie sind nach der Formel $C_7 H_5 NO_2 \left. \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \right\}$ zusammengesetzt

$C_7 H_5 NO_2$	Gefunden.
$C = 49.7$	49.8
$H = 4.1$	4.4
$N = 8.2$	8.3.

Es sei die Verbindung als α -Nitroorcein von der zweiten isomeren unterschieden.

Erhitzt man dieselbe mit überschüssigem Barytwasser zum Sieden, so löst sie sich mit dunkelbraunrother Farbe, und gleich darauf scheiden sich aus der noch heissen Flüssigkeit bronzefarbige, glänzende

Nadeln aus, welche ohne Zweifel die Verbindung $C_7 H_5 NO_2 \left. \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right\} Ba$

darstellen; suspendirt man diese in Wasser, erhitzt und leitet Kohlensäure durch, so fällt kohlen-saurer Baryt, und aus dem dunkelbraunrothen Filtrate schiessen nach einiger Zeit hübsche, metallglänzende, grünlichbraune, tafelförmige Kryställchen des sauren Salzes an:

$C_7 H_5 NO_2 \left. \begin{array}{l} \text{O} \text{ ba} \\ \text{O} \text{ H} \end{array} \right\}$	Gefunden.
$Ba = 28.9$	28.4.

β -Nitroorcein.

Nach dem Abtreiben der vorigen Verbindung hat man in der Retorte eine braune, etwas trübe Flüssigkeit und einen pechartigen Rückstand. Den Letzteren kocht man noch mehrmals mit Wasser aus, vereinigt alle diese Flüssigkeiten, bringt sie auf ein kleineres Volum,

filtrirt durch ein nasses Filter und lässt erkalten. Von einer kleinen Menge neuerdings ausgeschiedenen Harzes muss in der Regel noch einmal abfiltrirt werden. Bei gehöriger Concentration erscheinen nun zuerst haarfeine, schmutzige Nadeln, die sich nach einiger Zeit in solidere Krystalle umwandeln. Dieses Rohprodukt reinigt man am besten durch Kochen seiner verdünnten weingeistigen Lösung mit Thierkohle. In dem Filtrate bilden sich dann sehr hübsche, kurze, feine Nadeln von reiner, dunkelcitronengelber Farbe. Aus sehr concentrirten wässerigen Lösungen fällt die Verbindung zuerst als ein Oel heraus, welches beim Abkühlen krystallinisch erstarrt.

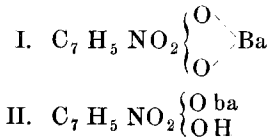
Sie schmilzt bei 115° C. und enthält Krystallwasser. Weingeist und Aether lösen sie sehr leicht. Ihre Analyse ergab:

$C_7 H_5 NO_2 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH, H_2 O \end{array} \right.$	Gefunden.	
$\underline{H_2 O = 9.6}$	I.	II.
	10.1	9.8.

Die bei 100° C. getrocknete Substanz ist:

$C_7 H_5 NO_2 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \right.$	Gefunden.	
$\underline{C = 49.7}$	I.	II.
H = 4.1	50.0	—
N = 8.2	4.3	—
	—	8.5.

Ich konnte aus dem β -Nitroorcin die Bariumverbindungen



gewinnen.

Ausser diesen existirt noch eine Doppelverbindung des zweiten Salzes mit dieser Modification des Nitroorcins.

I. Beim Absättigen des Nitroorcins mit der äquivalenten Menge Barythydrat entsteht eine Lösung von der Farbe des doppeltchromsauren Kalis, aus der sich bald ein dunkelmorgenrothes, krümelig krystallisirtes Salz ausscheidet; dasselbe enthält Krystallwasser, welches es bei 150° C. entlässt. Ich fand für die Verbindung:

$C_7 H_5 NO_2 \left\{ \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \right\} Ba, 3 H_2 O$	Gefunden.
$\underline{Ba = 38.2}$	38.1
$3 H_2 O = 15.0$	14.9.

II. Die Lösung dieser vorigen Verbindung, in der Kochhitze mit Kohlensäure behandelt, wird unter Abscheidung von kohlensaurem

Baryt dunkelcitronengelb, und aus dem Filtrate erhält man sehr schöne, goldglänzende, zu Büscheln verwachsene Prismen. Sie entlassen beim Trocknen gleichfalls Krystallwasser und geben:

$C_7 H_5 NO_2 \left\{ \begin{array}{l} O\text{ba} \\ OH, 4 H_2 O \end{array} \right.$	Gefunden.
$\text{Ba} = 22.2$	22.4
$4 H_2 O = 23.3$	24.1.

Sättigt man eine siedende Lösung von β -Nitroorcin mit kohlen-saurem Baryt ab, so entstehen in dem Filtrate glänzende, kurze Nadelchen von etwas dunklerer Farbe, deren Analyse auf eine lose Verbindung von einem Molekül des vorigen Salzes mit drei Molekülen Nitroorcin schliessen lässt. Aus derselben zieht Alkohol das Nitroorcin aus, und es hinterbleibt das saure Salz.

Nitrobibromorcin.

Diese Verbindung entspricht einem Nitrobibromresorcin, welches ich seiner Zeit beschrieben habe¹⁾. Man erhält sie dadurch, dass man eine ätherische Lösung des β -Nitroorcins mit Brom bis zum Vorwalten des Letzteren versetzt; es scheiden sich dann gelbe Krystalle aus, die durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigt werden und sattgelbe, glänzende Blättchen bilden. Sie schmelzen bei $112^{\circ} C.$ unter Abgabe von Brom.

Die Analyse ergab:

$C_7 H_3 Br_2 NO_2 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \right.$	Gefunden.
$Br = 48.9$	48.2.

Ich habe auch das saure Bariumsalz dieser Verbindung dargestellt und analysirt, welches morgenrothe Nadeln bildet und entsteht, wenn man eine Lösung derselben in Barytwasser in der Hitze mit Kohlensäure behandelt, filtrirt und krystallisiren lässt:

$C_7 H_3 Br_2 NO_2 \left\{ \begin{array}{l} O\text{ba} \\ OH, H_2 O \end{array} \right.$	Gefunden.
$Ba = 16.6$	16.5.

Ein dieser Bromverbindung entsprechendes Jodprodukt entsteht durch Behandlung der alkoholischen Lösung des β -Nitroorcins mit Jod und Quecksilberoxyd. Es bildet dunkelgelbe, kurze, wollige Nadelchen.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz, März 1874.

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 164, S. 7.