

mit etwas frisch geglühter Knochenkohle entfärbt, eingeengt und von einer geringen, syrupösen Ausscheidung abgegossen. Ist die Lösung hellgelb und frei von Zersetzungsproducten, so krystallisirt nach einiger Zeit das Hydrazid in farblosen Nadeln. Dunkle unreine Lösungen hinterlassen das Hydrazid beim Verdunsten als einen zähen Syrup, der erst nach langem Verweilen im Vacuum Neigung zur Krystallisation zeigt.

Das Hydrazid, das bei ca. 129° unter Zersetzung schmilzt, ist in allen Solventien, ausser Ligroin und aromatischen Kohlenwasserstoffen, leicht löslich.

0.1243 g Sbst. (im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure getrocknet):  
12.1 ccm N (19°, 747 mm).

$C_{11}H_{16}O_5N_2$ . Ber. N 10.94. Gef. N 11.00.

Noch empfindlicher ist das *p*-Bromphenylhydrazid der Xylonsäure, das schwerer zur Krystallisation zu bringen ist.

Erwähnt sei noch, dass Xylonsäure zum Unterschied von Lyxonsäure durch zweibasiches Bleiacetat auch beim Erwärmen nicht gefällt wird, wohl aber durch ammoniakalischen Bleiessig in der Kälte als voluminöser, flockiger Niederschlag.

### 238. Ferdinand Henrich und Otto Rhodius: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcinmonomethyläther.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingeg. am 3. April 1902; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

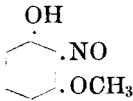
Bei Versuchen mit dem  $\alpha$ -Nitrosoresorcinmonoäthyläther, den Kietaibl<sup>1)</sup> zuerst dargestellt hat, fand der Eine von uns<sup>2)</sup>, dass dieser Aether in zwei ähnlichen Modificationen existirt wie das Mononitrosoorcin<sup>3)</sup>. Gleichzeitig hatte sich ergeben, dass das Reductionsproduct des Kietaibl'schen  $\alpha$ -Nitrosoresorcinäthyläthers durch Oxydation mit Luft in alkalischer Lösung einen rothen Körper giebt, der demjenigen sehr ähnlich ist, welcher durch die analoge Oxydation des Amidoorcin-monomethyläthers entsteht. Mit der Untersuchung dieser Verbindungen ist Hr. Schierenberg im hiesigen Laboratorium beschäftigt. Um zu sehen, ob man durch Nitrosirung des Resorcinmonomethyläthers zu ähnlichen Verbindungen gelangen kann, haben wir diese Reaction studirt.

<sup>1)</sup> Wiener Monatshefte 19, 536 [1898].

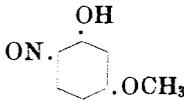
<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 3423 [1899].

<sup>3)</sup> Henrich, diese Berichte 29, 989 [1896], und Monatsh. 18, 142 [1897].

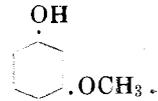
Zunächst fanden wir, dass die Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcinmonomethyläther analog verläuft wie bei dem entsprechenden Aethyläther. Es wurden drei stellungsisomere Mononitrosoderivate isolirt, welchen, in Analogie mit Kietabl's Formeln, folgende Constitution (oder deren tautomere Form) zukommt:



I.



II.



III.

Die Constitution von III als einem *p*-Nitrosophenol (oder *p*-Chinonoxim) konnte dadurch direct erwiesen werden, dass das Reductionsproduct dieser Verbindung bei der Oxydation mit Chromsäure das

Methoxychinon,  $\text{O} \cdot \left( \text{C}_6\text{H}_4 \right) \cdot \text{O}$ , liefert.

Von den beiden anderen Nitrosoresorcinmonomethyläthern zeigt der Eine in der That die merkwürdige Eigenschaft, in ähnlicher Weise isomerisierbar zu sein wie  $\alpha$ -Nitrosoresorcinäthyläther<sup>1)</sup> und Nitrosoresorcin<sup>2)</sup>. Durch Krystallisation des Rohproductes aus Benzol erhält man die labile, grün gefärbte Modification, welche meist nach einiger Zeit von selbst, bei 128—130° aber sofort in die braungelbe Modification übergeht. Letztere entsteht direct, wenn man das Rohproduct oder die grüne Modification aus Alkohol umkrystallisirt. Löst man aber die braungelbe Modification in Benzol, so krystallisirt die grüne aus. Es lassen sich also durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol die beiden Modificationen nach Belieben in einander überführen. Beide Modificationen haben die gleiche chemische Zusammensetzung und sind monomolekular. Durch Reduction gehen sie in ein und dasselbe Amidophenol über, von dem nachgewiesen wurde, dass es der Orthocondensation fähig ist. Daraus folgt, dass die Nitrosogruppe in den beiden Nitrosoäthern an ein- und derselben Stelle im Molekül und zwar in Orthostellung zur Hydroxylgruppe sitzt. Wegen seiner Analogie mit dem Nitrosoresorcin ertheilen wir dem isomerisierbaren Nitrosoresorcinmonomethyläther die Formel I. Ich vermute, dass die beiden Modificationen einen Fall von Desmotropie im Sinne der Formeln:



darstellen. Die weitere Untersuchung soll Anhaltspunkte hierfür liefern.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 3423 [1899].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 989 [1896], Monatshefte 18, 142 [1897].

und es sollen die beiden Modificationen besonders physikalisch-chemisch eingehend untersucht werden.

Das schon erwähnte Reductionsproduct des isomerisirbaren Nitrosoäthers geht durch Oxydation in alkalischer Lösung in einen ähnlichen Körper über, wie Amidoorcin-monomethyläther bei gleicher Behandlung; das Product ist vermuthlich ein Phenoxazinderivat.

#### Nitrosirung des Resorcinmonomethyläthers.

Sie wurde in Analogie zu den Angaben Kiet aibl's<sup>1)</sup> ausgeführt. 25 g Resorcinmonomethyläther, in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst, wurden, nach Zusatz von 40 g Eisessig, unter steter Kühlung langsam mit einer Lösung von 21 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser versetzt. Die Reaction wurde in einer Kältemischung vorgenommen, und es wurde darauf geachtet, dass die Temperatur der Reactionsflüssigkeit nie über 0° stieg. Die anfangs gelb gefärbte Flüssigkeit wurde mehr und mehr dunkel und schliesslich braunroth. In kurzer Zeit schied sich ein gelbbrauner Körper so reichlich aus, dass die Flüssigkeit zu einem festen Kuchen erstarrte. Nach einer halben Stunde wurde scharf abgeseigt und die Krystallmasse so lange im Vacuum über Kalk getrocknet, bis der Geruch nach Eisessig verschwunden war. Aus der Mutterlauge schieden sich nach längerem Stehen noch dunkler gefärbte, feste Producte aus, die in analoger Weise getrocknet wurden.

Schon das verschiedene Aussehen der einzelnen Ausscheidungen deutet darauf hin, dass hier Gemische verschiedener Producte vorliegen. Es gelang, durch Extraction mit kaltem Benzol die Reactionsproducte zu trennen.

#### A. Benzollöslicher Antheil.

Nach erschöpfender Extraction der fein gepulverten, trocknen Substanz mit kaltem Benzol waren, ganz wie bei der Nitrosirung des Resorcinmonoäthyläthers, zwei Körper in Lösung gegangen. Der Eine ist leicht löslich und entsteht in geringer Menge<sup>2)</sup>, der Andere — das Hauptproduct der Reaction — ist schwerer löslich. Als von der gesammten Benzollösung etwa die Hälfte des Lösungsmittels abdestillirt wurde, schied sich der Letztere beim Erkalten in grossen, dunkelgrünen Krystallen ab, die sich meist nach einiger Zeit gelb färbten. Nahm man den Schmelzpunkt der ungepulverten, grünen Krystalle, so beobachtete man, dass sich dieselben, ohne zu schmelzen, bei 128—130° plötzlich gelb färbten und beim weiteren Erhitzen bei 154° schmolzen. Eine Stickstoffbestimmung — mit den ganzen Krystallen ausgeführt — ergab einen Werth, der auf die Formel eines Mononitrosoresorcin-monomethyläthers,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NO} \end{matrix}$ , stimmte.

<sup>1)</sup> Monatshefte 19, 536 [1898].

<sup>2)</sup> Er wird später S. 1484 beschrieben.

0.1455 g Sbst.: 11.5 ccm N (18°, 755 mm).

$C_7H_7O_3N$ . Ber. N 9.15. Gef. N 9.05.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol.

Ber. M 153. Gef. M 180, 170.

0.2282 g Sbst. erhöhten den Sdp. von 22 g Benzol um 0.15°. — 0.358 g Sbst. erhöhten den Sdp. von 22 g Benzol um 0.25°.

Die Verbindung ist schwer löslich in Wasser, Essigester, Aether und Schwefelkohlenstoff, leichter in Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit gelbbrauner Farbe. Sehr schön zeigt der Nitrosoäther die Liebermann'sche Nitrosoreaction.

Wenn man die grünen Krystalle in wenig heissem Alkohol löst und auskrystallisiren lässt, so scheiden sich schöne, braungelb gefärbte, lanzettförmige Nadelchen ab, welche, ohne vorher eine Farbänderung zu erleiden, genau wie die anfangs grünen Krystalle, bei 154° schmelzen. Nachdem die Verbindung mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt war, wurde sie analysirt:

(0.2661 g Sbst.: 21.5 ccm N (20°, 748 mm). — 0.1872 g Sbst.: 0.3784 g  $CO_2$ , 0.0789 g  $H_2O$ . — 0.24 g Sbst.: 0.3664 g AgJ.

$C_7H_7O_3N$ . Ber. C 54.90, H 4.57, N 9.15,  $OCH_3$  20.25.

Gef. » 55.12, » 4.67, » 9.25, » 20.12.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Landsberger-Walker'schen Methode in Alkohol ergab:

Ber. M 153. Gef. M 150.1, 149.6.

0.231 g Sbst. in 20 ccm erhöhten den Siedep. um 0.12°. — 0.2485 g Sbst. in 18.5 ccm erhöhten den Siedep. um 0.14°.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie bei dem grünen Körper. Löst man die gelben Nadeln in Benzol auf, so ist die Lösung braungelb gefärbt und scheidet beim Erkalten jene grünen Krystalle aus, die beim Erhitzen auf 128—130° gelb werden und dann bei 154° schmelzen. Durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Alkohol können die grüne und braungelbe Modification nach Belieben aus einander dargestellt werden.

Da dieses isomerisirbare Nitrosoderivat für uns das grösste Interesse hatte, wurde es eingehender studirt. Das Kaliumsalz wurde durch Versetzen der alkoholischen Nitrosoresorcinätherlösung mit alkoholischem Kali dargestellt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt.

0.1025 g Sbst.: 0.049 g  $K_2SO_4$

$C_7H_6O_3NK$ . Ber. K 20.48. Gef. K 20.41.

Die wässrige Lösung des Kaliumsalzes giebt mit vielen Metallsalzlösungen gefärbte Niederschläge. Das Silbersalz z. B. ist rothflockig. Beim Ansäuern der Lösung des Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure entsteht ein gelblicher Niederschlag, der, unter dem Mikroskop betrachtet, aus feinen gelblichen Nadelchen besteht. Zwei

Arten von Krystallen wie sie beim Ansäuern einer Nitrosoorcinkaliumlösung entstehen, konnten hier nie beobachtet werden.

#### Reduction der zwei *o*-Nitrosoresorcin-monomethyläther.

Sowohl die grüne als auch die braungelbe Modification des Nitrosoresorcin-monomethyläthers geben bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure das Chlorhydrat ein- und desselben Amidophenols.

1.9 g fein gepulverter *o*-Nitrosoresorcin-monomethyläther wurden allmählich in eine Lösung von 8.5 g Zinnchlorür in 20 ccm concentrirter Salzsäure eingetragen. Nachdem die Reductionsflüssigkeit auf dem Wasserbade etwas eingeeengt war, schied sich das Reductionsproduct als graugrünes Krystallmagma reichlich ab. Da dasselbe noch Zinn enthielt, wurde es durch Schwefelwasserstoff in der üblichen Weise von demselben befreit.

So erhielten wir wenig gefärbte Kryställchen, die sich aus concentrirter Salzsäure umkrystallisiren liessen und bei 214° schmolzen.

Die Analyse stimmte auf  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{NH}_2, \text{HCl}$ .

0.1737 g Sbst.: 0.3042 g  $\text{CO}_2$ , 0.0929 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2061 g Sbst.: 15 ccm N (22°, 736 mm). — 0.2013 g Sbst.: 0.164 g AgCl.

[ $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NCl}$ . Ber. C 47.86, H 5.69, N 7.97, Cl 20.22.  
Gef. » 47.76, » 5.94, » 7.99, » 20.11.

Das Chlorhydrat des 2-Amidoresorcin-monomethyläthers dürfte in reinem Zustande ganz farblos sein und ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln schwer oder nicht löslich. Nur in Alkohol, heissem Eisessig und Wasser löst es sich besser respective leicht auf. — Mit Eisenchlorid giebt die wässrige Lösung zuerst eine röthliche Färbung, nach einiger Zeit einen dunkel gefärbten Niederschlag. — Die freie Base entsteht, als flockiger Niederschlag, wenn man die wässrige Lösung des Chlorhydrats mit Sodalösung versetzt. Sie ist indessen so oxydabel, dass sie nicht rein dargestellt werden konnte.

Beim Vermischen einer warmen Lösung des Chlorhydrats (der soeben beschriebenen Base mit Pikrinsäurelösung, scheidet sich das Pikrat der Base in gelbgrünen Kryställchen ab, die beim öfteren Umkrystallisiren aus Wasser dunkelgrün werden. Eine Stickstoffbestimmung gab Werthe, die auf Formel:  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3(\text{NH}_2), \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$  stimmten.

0.1376 g Sbst.: 18.1 ccm N (19°, 736 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_9\text{N}_4$ . Ber. N 15.22. Gef. N 15.35.

Das Pikrat ist schwer löslich in Benzol, Ligroin, Chloroform und kaltem Wasser, leicht dagegen in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Essigester und Eisessig.

#### Acetylirung der Base.

1.8 g reine salzsaure Base wurden mit 18 g frisch destillirtem Essigsäureanhydrid in einem Fractionirkolben mit Rückflusskühler dreiviertel Stunden

im Oelbade auf 140—150° erhitzt, und dann das Anhydrid im Vacuum abdestillirt. Die zurückbleibende röthliche Flüssigkeit wurde mit kaltem Wasser geschüttelt, wobei sich alsbald ein fester Körper abschied, der abgesaugt und getrocknet wurde.

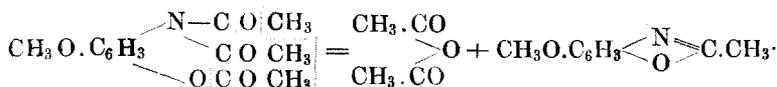
Aus einem Gemisch von wenig Benzol und viel Ligroin liess sich das Acetylderivat umkrystallisiren; es stellte in reinem Zustande schöne kleine Würfel vom Schmelzpunkt 92° dar. Die Analysen ergaben, dass drei Acetylgruppen in das Molekül eingetreten waren und dem Körper mithin die Formel:  $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\left\langle\begin{array}{l} \text{N}(\text{COCH}_3)_2 \\ \text{O}\cdot\text{COCH}_3 \end{array}\right\rangle$  zukommen muss.

0.1305 g Sbst.: 0.281 g  $\text{CO}_2$ , 0.071 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1692 g Sbst.: 0.364 g  $\text{CO}_2$ , 0.0885 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1891 g Sbst.: 9.4 ccm N (21°, 745 mm). — 0.1566 g Sbst.: 7.6 ccm N (17°, 747 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$ . Ber. C 58.8, H 5.7, N 5.3.  
Gef. » 58.73, 58.67, » 6.04, 5.81, » 5.56, 5.54.

Der Monomethyläther des Triacetyl-2-Amidoresorcins ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Essigester, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig; kaum löst er sich in kaltem Wasser und kaltem Ligroin.

Unterwirft man das Triacetylderivat in einem geeigneten Fractionirkölbchen mit niedrigem Ansatzrohr der Destillation, so geht bei 200—240° ein gelbliches Oel über, das in Aether gelöst, mit Natronlauge und Wasser gewaschen und schliesslich mit Glaubersalz getrocknet wurde. Nach dem Filtriren und Abdestilliren des Aethers erstarrte das Oel im Vacuum zu langen, gelblichen Nadeln. Durch Umkrystallisiren aus Ligroin konnte der Körper gereinigt werden und stellte so grosse weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 57° dar. Die Analyse stimmt auf folgenden Reactionsverlauf:



0.1236 g Sbst.: 9.7 ccm N (18.5°, 746 mm). — 0.123 g Sbst.: 0.2985 g  $\text{CO}_2$ , 0.0614 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ . Ber. C 66.25, H 5.52, N 8.59.  
Gef. » 66.18, » 5.54, » 8.62.

Das  $\beta$ -Methyl-*o*-methoxy-benzoxazol ist schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, leichter in Ligroin, Essigester und Aether, sehr leicht in Benzol, Alkohol, Eisessig und Chloroform löslich. In Kalilauge ist es unlöslich.

#### Einwirkung von Benzoylchlorid auf den Methyläther des 2-Amidoresorcins nach Schotten-Baumann.

1.8 g des salzsauren Amidoäthers wurden in einem kleinen Kölbchen in ca. 10 ccm Wasser gelöst, mit 2.8 g Benzoylchlorid (2 Mol.) vermischt und

nach und nach unter tüchtigem Umschütteln 10-procentige Natronlauge so lange zugegeben, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Es hatte sich dann ein Körper als krümlige Masse abgeschieden, welcher abgesaugt, mit Sodalösung und Wasser gewaschen und scharf getrocknet wurde.

Aus Benzol mehrmals umkrystallisirt, schmolz der Körper schliesslich constant bei 163°. Die Analyse lehrte, dass nur eine Benzoylgruppe in das Molekül eingetreten war.

0.1425 g Sbst.: 0.3625 g CO<sub>2</sub>, 0.072 g H<sub>2</sub>O. — 0.1311 g Sbst.: 7 ccm N (20°, 743 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 69.13, H 5.35, N 5.80.

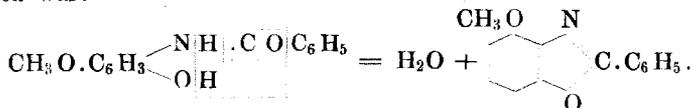
Gef. » 69.37, » 5.61, » 5.96.

Das Monobenzoylderivat des 2-Amidoresorcinmonomethyläthers ist sehr schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin, leichter in Benzol, Alkohol und Eisessig, leicht in Aether, Essigester und Chloroform.

Auch dieses Benzoylderivat lässt sich durch Destillation leicht in ein *o*-Condensationsproduct überführen:

3 g des Monobenzoylderivates wurden in einem kleinen Fractionirkolben, dessen Ablaufröhre unmittelbar über der Kugel angebracht war, über freier Flamme erhitzt. Zuerst gingen einige Wassertropfen über, dann destillirte ein dickflüssiges, schmutzigrothes Oel, das bald in der Vorlage erstarrte.

Nachdem das Reactionsproduct mit Sodalösung zerrieben, dann abgesaugt und mit Wasser gewaschen war, wurde es getrocknet und bis zum constanten Schmelzpunkt aus Ligroin umkrystallisirt. Die Analyse bestätigte, dass die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen war:



0.1135 g Sbst.: 0.3112 g CO<sub>2</sub>, 0.05 g H<sub>2</sub>O. — 0.1123 g Sbst.: 6.6 ccm N (20°, 742 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 74.66, H 4.88, N 6.22.

Gef. » 74.76, » 4.89, » 6.55.

Das  $\beta$ -Phenyl-*o*-methoxybenzoxazol bildet schöne, gelbe Krystallnadelchen vom Schmp. 65–66°. Es ist schwer löslich in Wasser und kaltem Ligroin, leicht dagegen in heissem Ligroin, sowie in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Essigester und Chloroform. In Alkali ist es unlöslich.

#### Oxydation des 2-Amidoresorcinmonomethyläthers in alkalischer Lösung.

Es wurde beobachtet, dass sich eine alkalische Lösung des Amidoresorcinäthers an der Luft von selbst oxydirt und dabei einen intensiv roth gefärbten Körper abscheidet, der dem Auto-Oxydationsproducte des Amidoorcins in alkalischer Lösung sehr ähnlich sieht.

Um diesen Körper in grösserer Menge darzustellen, haben wir je 20 g salzsauren Amidoresorcinäther in 200 ccm Wasser gelöst, mit 30 g 50-proc. Kaliumhydroxydlösung vermischt, in einen Kolben von entsprechender Grösse gegeben und durch die Flüssigkeit so lange ein langsamer Luftstrom durchgeleitet, bis sich eine abfiltrirte Probe beim Stehenlassen auf dem Uhrglase an der Luft nicht mehr mit einer rothen Haut überzog. Das war ungefähr nach zehn Tagen der Fall. Es hatte sich in ziemlicher Menge ein rother Körper abgeschieden, der durch Colireu von der dunklen Mutterlauge<sup>1)</sup> getrennt wurde.

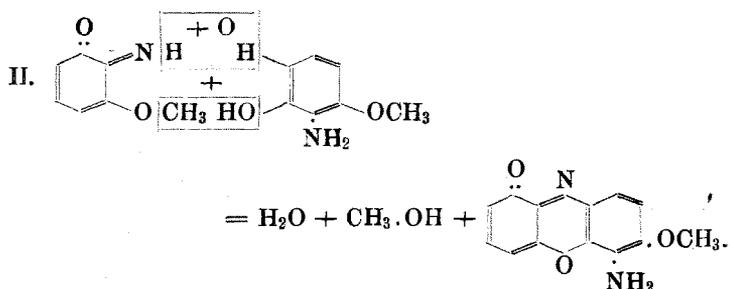
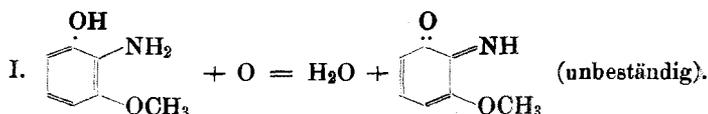
Nachdem er mit Wasser gewaschen und scharf getrocknet war, wurde er aus heissem Benzol umkrystallisirt. Beim Erkalten der Benzollösung schieden sich voluminöse, dunkelrothe Krystallaggregate ab, welche noch ein zweites Mal aus Benzol umkrystallisirt und dann analysirt wurden.

0.1444 g Sbst.: 0.3407 g CO<sub>2</sub>, 0.0584 g H<sub>2</sub>O. — 0.1284 g Sbst.: 0.3024 g CO<sub>2</sub>, 0.0517 g H<sub>2</sub>O. — 0.1154 g Sbst.: 12.4 ccm N (21°, 728 mm).

Gef. C 64.35, 64.23, H 4.49, 4.47, N 11.7.

Daraus berechnet sich die Formel C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, womit bewiesen ist, dass die Oxydation dieses *o*-Amidophenols analog verläuft, wie diejenige des Amidoorcinmonomethyläthers.

Wir interpretiren diesen Oxydationsverlauf vorläufig durch folgende Gleichungen:



Ob dem Körper wirklich diese oder eine isomere Formel zukommt, bleibe einstweilen dahingestellt. Eine eingehende Untersuchung dieses und ähnlicher Körper ist im Gange.

Der vermeintliche Phenoxazinkörper färbt sich, wenn man seinen Schmelzpunkt nimmt, bei 260—270° dunkler und schmilzt unter Zersetzung bei 300—302° (uncorr.). Er ist unlöslich in Ligroin, sehr

<sup>1)</sup> Die Mutterlauge scheidet beim Ansäuern ebenfalls einen rothen Körper aus, der indessen noch nicht näher untersucht werden konnte.

schwer in Alkohol, Aether, Essigester, Eisessig und Chloroform in der Kälte, mässig löslich in heissem Benzol und heissem Eisessig. Von concentrirter Schwefelsäure wird er mit violetter Farbe aufgenommen, welche beim Verdünnen mit Wasser in roth umschlägt.

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure löst sich der Phenoxazinkörper auf und scheidet nach einiger Zeit eine dunkelgefärbte, chlorhaltige Verbindung aus, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

#### Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Oxydationsproduct.

1 g des feingepulverten Phenoxazinkörpers wurden mit 12 g Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde unter Rückfluss erhitzt. Alsbald schieden sich aus der carminrothen Flüssigkeit zahlreiche, kleine, voluminöse, ziegelrothe Nadelchen aus, die nach dem Erkalten abgesaugt und aus einer Mischung von 1 Theil Essigsäureanhydrid und 2 Theilen Eisessig umkrystallisirt wurden. Die Stickstoffbestimmung stimmte auf ein Monoacetylderivat.

0.1478 g Sbst.: 13.3 ccm N (19°, 733 mm). — 0.124 g Sbst.: 11.1 ccm N (19°, 733 mm).

$C_{15}H_{12}O_4N_2$ . Ber. N 9.9. Gef. N 9.99, 9.91.

Das Acetylderivat  $C_{13}H_8O_3.NH.COCH_3$  löst sich schwer in Alkohol, Aether, Chloroform, Ligroin, Essigester, Benzol und kaltem Eisessig, etwas leichter ist es in heissem Eisessig löslich.

#### Reduction des Phenoxazinkörpers.

Mit den üblichen sauren Reductionsmitteln erhielt man aus dem Phenoxazinkörper ein farbloses Reductionsproduct, das sich aber bei den Reinigungsversuchen stets so stark oxydirte, dass es nicht in reinem Zustande gefasst werden konnte. Daher wurden Reduction und Acetylirung gleichzeitig vorgenommen.

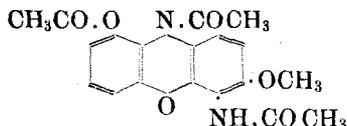
1 g des rothen Oxydationsproductes wurde in 10 ccm Eisessig gelöst und in die kochende Lösung so lange Zinkstaub eingetragen, als die Flüssigkeit noch gefärbt erschien. Dann wurde rasch in 5 g heisses Essigsäureanhydrid filtrirt und unter Rückfluss noch 10 Minuten gekocht. Als die Reaktionsflüssigkeit unter Umrühren in Wasser gegossen wurde, schied sich nach einiger Zeit ein schwach gefärbtes Acetylderivat aus, das nach dem Waschen und Trocknen aus Xylol in fast farblosen Kryställchen anschoss.

Nach einer Stickstoffbestimmung müssten 2 Atome Wasserstoff an das Molekül des Phenoxazinkörpers angelagert und gleichzeitig drei Acetylgruppen eingetreten sein.

0.1386 g Sbst.: 9.5 ccm N (20°, 742 mm).

$C_{19}H_{18}O_6N_2$ . Ber. N 7.6. Gef. N 7.64.

Ob dem Acetylderivat wirklich die Formel:



zukommt, muss die weitere Untersuchung lehren.

Alle bisher beschriebenen Derivate leiten sich von dem in Benzol löslichen Hauptproduct der Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcinmonomethyläther ab. Es kann nach den beschriebenen Derivaten kein Zweifel mehr darüber aufkommen, dass sich die Nitroso-Gruppe zu der freien Hydroxylgruppe in Orthostellung befindet.

Während sich dieser Nitrosokörper nach dem Einengen der Benzollösung von der Extraction des Rohproductes der Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcinmonoäthyläther abgeschieden hatte, blieb noch ein zweiter Nitrosokörper in Lösung. Derselbe liess sich aus den letzten Mutterlaugen des Ersten gewinnen und durch häufiges Umkrystallisiren aus Benzol-Ligroin reinigen.

0.1696 g Sbst.: 14.2 ccm N (20°, 729 mm). — 0.1643 g Sbst.: 0.335 g CO<sub>2</sub>, 0.072 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 54.9, H 4.57, N 9.15.  
Gef. » 55.5, » 4.86, » 9.20.

Nach den Resultaten der Analyse liegt also hier ein dem zuerst beschriebenen isomerer Nitrosoresorcinmonomethyläther vor, von dem es wahrscheinlich ist, dass er die Hydroxyl- und die Nitroso-Gruppe ebenfalls in Orthostellung enthält. Er entspricht Kietaibl's β-Nitrosoresorcinmonoäthyläther.

Diese Verbindung, welche die Liebermann'sche Nitroso-Action sehr schön zeigt, ist von den vier isomeren Nitrosoresorcinäthern die am leichtesten lösliche. In Benzol, Eisessig, Aether und Essigester löst sie sich sehr leicht mit braungelber Farbe in der Kälte auf. Etwas schwerer, aber immer noch leicht, wird die Verbindung von Alkohol und Schwefelkohlenstoff aufgenommen. Nur Ligroin löst in der Kälte sehr wenig, in der Hitze etwas mehr auf, und zwar mit grüner Farbe. Aus einem Gemisch von wenig Benzol und viel Ligroin krystallisirt dieses Nitrosoderivat in bräunlich gefärbten Krystallagregaten vom Schmp. 138°. Es entsteht in geringer Menge und wurde, weil für uns von geringerem Interesse, nicht weiter untersucht. Wenn man es mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt und die Reductionsflüssigkeit überalkalisch macht, so scheidet sich unter dem oxydirenden Einfluss der Luft ein rother Körper ab, der noch näher untersucht werden soll.

#### B. Benzolunlöslicher Theil.

Als das Rohproduct der Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcinmonomethyläther erschöpfend mit kaltem Benzol extrahirt

war, blieb ein Rückstand, der ziemlich viel Unorganisches enthielt. Es erwies sich als das Beste, ihn mit wenig Eisessig auszukochen. Aus der Lösung schieden sich Krystalle aus, die zur Entfernung alles Unorganischen noch mehrmals aus Eisessig umkrystallisirt wurden. So resultirten kleine, längliche, glänzende Blättchen von mattgelber Farbe. Der Schmelzpunkt ist nicht genau zu bestimmen. Beim Erhitzen färbt sich die Substanz zwischen 160—170° dunkler und zersetzt sich später. Die Analyse stimmte auch hier auf einen Körper von der Formel  $\text{HO.C}_6\text{H}_3(\text{NO}).\text{OCH}_3$ .

0.1366 g Sbst.: 0.2746 g  $\text{CO}_2$ , 0.0601 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.116 g Sbst.: 9.75 ccm N (21°, 740 mm).

$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$ . Ber. C 54.90, H 4.57, N 9.15.

Gef. » 54.82, » 4.89, » 9.31.

Auch dieser Körper giebt die Liebermann'sche Nitroso- und ist von den vier Isomeren der am schwersten lösliche. Benzol, Ligroin, Aether und auch Schwefelkohlenstoff nehmen ihn in der Kälte garnicht auf; Essigester löst ihn in geringer Menge, Alkohol und Eisessig sehr leicht auf. Dass sich in diesem Nitrosoresorcinomonomethyläther Nitroso- und Hydroxyl-Gruppen in *p*-Stellung zu einander befinden, folgt daraus, dass sein Reductionsproduct bei der Oxydation mit Chromsäurelösung das bekannte Methoxy-benzochinon liefert.

#### Reduction des Methoxy-*p*-Nitrosophenols.

1.5 g desselben wurden portionsweise in eine Lösung von 7 g Zinnchlorür in 20 ccm concentrirter Salzsäure eingetragen. Schon während des Eintragens schied sich das Reductionsproduct ab. Nachdem alles eingetragen war, wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann erkalten gelassen. Die ausgeschiedenen Nadeln erwiesen sich als Zinndoppelsalz, das in der üblichen Weise durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit wurde.

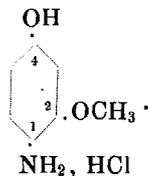
So erhielten wir das salzsaure Salz eines Methoxy-*p*-amido-phenols in graublauen Kryställchen, die mehrmals aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirt wurden.

0.1329 g Sbst.: 0.2331 g  $\text{CO}_2$ , 0.0714 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NCl}$ . Ber. C 47.86, H 5.69.

Gef. » 47.83, » 5.96.

Der Körper hat die Constitution:



Seine wässrige Lösung, mit Eisenchlorid versetzt, nimmt eine rothviolette Farbe an.

### Oxydation des 2-Methoxy-*p*-amidophenols.

0.5 g salzsaures Salz wurden in 4 ccm Wasser gelöst und in eine Lösung von 1.8 g Kaliumbichromat in 46 g Wasser und 4 g concentrirter Schwefelsäure langsam niedertropfen gelassen. Nachdem die Reaktionsflüssigkeit eine halbe Stunde gestanden hatte, wurde ausgeäthert und die getrocknete ätherische Lösung durch Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Es blieb eine grüngelbe Krystallmasse, die beim vorsichtigen Sublimiren schöne, hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 140° lieferte. Dieselben erwiesen sich in allen Eigenschaften als identisch mit Methoxychinon. Ausser dem Schmelzpunkt, wurden die Löslichkeiten und die Reaction mit concentrirter Schwefelsäure verglichen. Beim Erhitzen seiner Eisessiglösung mit Anilin entstehen Chinonanilide, kurz es kann kein Zweifel darüber herrschen, dass hier Methoxychinon vorliegt.

### 239. G. P. Drossbach:

#### Ueber ultraviolette Absorptionsspectren.

(Eingegangen am 12. April 1902.)

Die Fortsetzung meiner Mittheilung über ultraviolette Absorptionserscheinungen hat eine Verzögerung erfahren, weil ich es für wünschenswerth hielt, das gesammte Material nochmals durchzuarbeiten, einerseits um die gegenüber älteren Beobachtungen bestehenden Differenzen aufzuklären, andererseits weil selbst ganz unbedeutende Verunreinigungen die Erscheinungen stören können. Werden z. B. die nach dem Oxydverfahren gewonnenen basischen Nitratfractionen durch Alkalilauge zersetzt und danu in Chloride verwandelt, so kann es trotz grösster Sorgfalt vorkommen, dass hinreichende Mengen Nitrat unzersetzt bleiben; sodass die kräftige Absorption des Nitrates das Hauptspectrum überdeckt. Die Chloridlösungen wurden daher stets aus stark geblühten Oxyden hergestellt.

Als weiteres Beispiel nehme ich den als Lösungsmittel wichtigen Alkohol, welcher in der reinsten Handelsform die kurzen Wellen stark absorbirt, während ein von Kahlbaum bezogener, von höheren Homologen vollständig freier Aethylalkohol sich als optisch farblos erwies. Ich habe eine grosse Zahl chemischer Verbindungen auf ihr Absorptionsvermögen geprüft, gebe jedoch hier nur die für den Chemiker interessanten Resultate wieder.

Die Versuchsbedingungen waren die früher<sup>1)</sup> angegebenen. Lediglich der Vollständigkeit wegen ergänze ich meine Angaben

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 91 [1902].