

170. Ferd. Henrich:

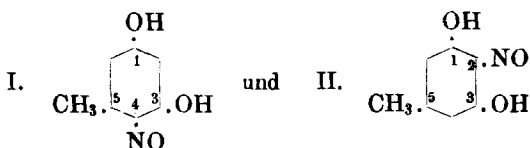
Ueber die Constitution des Mononitrosoorcins.

[Aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Erlangen.]

(Eingegangen am 10. März 1903.)

Lässt man 1 Mol. salpetrige Säure in alkalischer Lösung auf Orcin einwirken, so entsteht ein Salz des Mononitrosoorcins, aus dem man durch Ansäuern je nach den Versuchsbedingungen α - oder β -Mononitrosoorcin gewinnen kann¹⁾. Diese beiden Modificationen gehen bei der Reduction in ein und dasselbe Amidoorcinc über. Wie ich vor Kurzem zeigte²⁾, erleidet dieses Amidoorcinc in alkalischer Lösung eine Autooxydation zu Farbstoffen, welche dem Lakmus und der Orseille sehr nahe stehen und wahrscheinlich mit ihnen identisch sind. Um die chemische Natur jener Farbstoffe aufzuklären, ist es darum von grösster Wichtigkeit, die Constitution des oben erwähnten Nitroso- und Amido-Orcins zu kennen.

A priori sind zwei Möglichkeiten für die Bildung kernsubstituierter Mononitrosoorcine gegeben, nämlich:



(oder eine von deren tautomeren Formen). Zuerst ertheilte man dem Mononitrosoorcinc eine Formel entsprechend I³⁾.

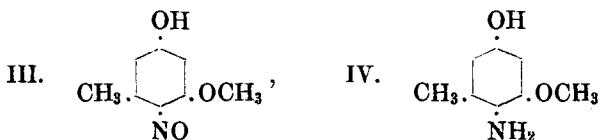
Nun zeigte ich vor längerer Zeit, dass α - und β -Nitrosoorcinc sehr stark sauren Charakter besitzen und sich wie eine Säure mit z. B. dreiprozentiger methylalkoholischer Salzsäure zu ein und demselben Monomethyläther esterificiren lassen. Die Methoxylgruppe dieses Esters befindet sich aber nicht, wie zu erwarten war, am Stickstoff, sondern am Kohlenstoff. Durch den Eintritt der Nitrosogruppe hatte also die eine Phenolhydroxylgruppe einen stark sauren Charakter erhalten, und es schien mir damals nur die Ansicht discutabel zu sein, dass sich diese Wirkung auf eine benachbarte Hydroxylgruppe er-

¹⁾ Diese Berichte 29, 989 [1896]; Wiener Monatshefte 18, 163 [1897].

²⁾ Zeitschrift für Farben- und Textil-Chemie Jahrg. I, Heft 22, S. 595 und 599.

³⁾ Roscoe-Schorlemmer, Bd. 4, Theil II, S. 378.

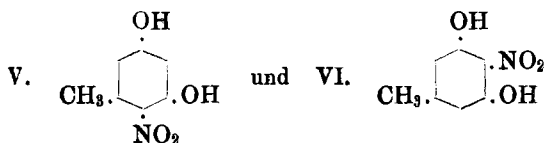
strecke. Im Sinne der Constitutionsformel I musste das zu der Formel III (resp. einer tautomeren Form) für das Esterificirungspro-



duct der Nitrosoorcine führen. Für das Reductionsproduct jenes Nitrosoäthers folgte dann die Formel IV, und man hätte erwarten können, dass sich eine solche Verbindung zu einem Methoxy-*p*-toluchinon oxydiren liesse. Das gelang aber nicht, und ausserdem zeigte das Reductionsproduct in hohem Maasse die Erscheinung der Orthocondensation, wobei stets die Methoxygruppe erhalten blieb. Daher glaubte ich annehmen zu müssen¹⁾, dass die Substituentenvertheilung im Mononitrosoorcine so wäre, wie es die Formel II zum Ausdruck bringt.

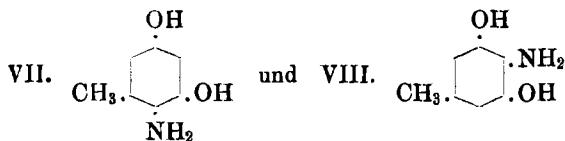
Bald ergab aber das weitere Studium Resultate, die mit dieser Annahme unvereinbar waren, und so wurde versucht, die Constitutionsfrage auf anderem Wege zu lösen.

Zunächst hoffte ich durch den Vergleich zweier Verbindungen, denen die Constitution I und II zukommen muss, eine Entscheidung treffen zu können. Da es aber bisher nicht gelang, ein zweites Mononitrosoorcine darzustellen, so lenkte sich der Blick alsbald auf die beiden Mononitroorcine. Bereits vor vielen Jahren hat Weselsky²⁾ ein mit Wasserdämpfen flüchtiges (α -) und ein damit nicht flüchtiges (β -) Mononitroorcine beschrieben. Die Isomerie beider muss durch die Formeln:



zum Ausdruck gebracht werden. Welche Constitution dem α -, welche dem β -Mononitroorcine zukommen muss, liess sich bisher noch nicht feststellen.

Bei der Reduction lieferten α - und β -Nitroorcine zwei unter einander verschiedene Amidoorcine, deren Constitution den Formeln:



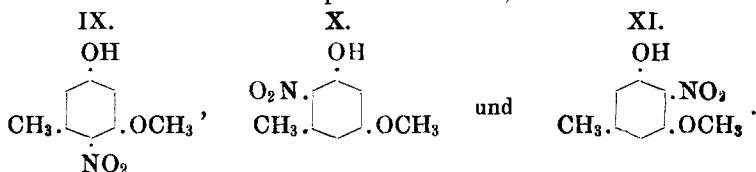
¹⁾ Wiener Monatshefte 22, 232 [1901]. ²⁾ Diese Berichte 7, 439 [1874].

entsprechen musste. Das Reductionsproduct des mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen (β -)Nitroorcins war identisch mit dem Amidoorcine aus Nitrosoorcine. Wir wollen es deshalb in Zukunft β -Amidoorcine nennen.

Man hätte nun erwarten können, dass sich eine Verbindung der Formel VII bei der Oxydation mit Chromsäure in ein Oxy-*p*-toluchinon überführen liesse, eine solche der Formel VIII nicht. Der Versuch ergab aber, dass keines der Reductionsproducte der beiden Mononitroorcine ein Parachinon giebt. Beide werden vielmehr unter den üblichen Oxydationsbedingungen durchgreifend verändert. Auch auf diesem Wege liess sich somit eine Entscheidung nicht treffen.

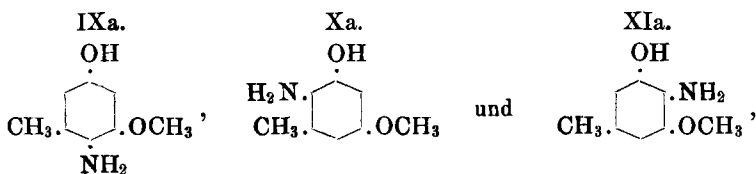
Es lag nahe anzunehmen, dass bei der Oxydation eines Amidoorcins der Formel VII die in Orthostellung befindliche Hydroxylgruppe in Mitleidenschaft gezogen wird und so die Bildung eines Oxy-*p*-toluchinons verhindert. Wenn aber das Wasserstoffatom jener orthoständigen Hydroxylgruppe z. B. durch eine Methylgruppe ersetzt war, musste es möglich sein, durch Oxydation zu einem Parachinon zu gelangen.

Zwecks Beschaffung eines solchen Amidoorcine-monomethyläthers wurde die Nitrirung des Orcine-monomethyläthers in Angriff genommen. Wenn eine Nitrogruppe den Benzolkern dieser Verbindung substituiert, so sind drei isomere Nitrokörper zu erwarten, nämlich:



In Gemeinschaft mit Hrn. G. Nachtigall fand ich (s. die übernächste Abhdl., S. 889), dass bei der Einwirkung von 1 Mol. Salpetersäure auf 1 Mol. Orcine-monomethyläther nur zwei Nitroorcine-monomethyläther in grösserer Menge entstehen, von denen der eine mit Wasserdämpfen flüchtig ist, der andere nicht. Im Folgenden seien beide der Kürze halber als flüchtiger und nicht flüchtiger Nitroorcine-äther bezeichnet. Für die Constitution der beiden Nitroäther blieb die Auswahl zwischen den drei Formelpaaren: IX und X, IX und XI, X und XI.

Wird nun in den drei, diesen Nitrokörpern entsprechenden Amidoorcine-äthern:



die Methoxylgruppe in die Hydroxylgruppe verwandelt, so sieht man, dass

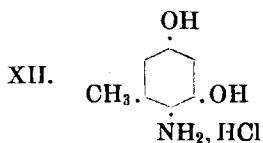
IXa und Xa ein und dasselbe Amidoorcine,

IXa und XIa } aber zwei unter einander verschiedene Amido-

Xa und XIa }

orcine liefern müssen.

Als die Reductionsproducte des flüchtigen und nicht flüchtigen Nitroorcine monomethyläthers mit concentrirter Salzsäure auf 160° erhitzt wurden, spaltete sich Chlormethyl ab, und es resultirte ein und dasselbe salzsaure Amidoorcine. Diesem Letzteren kann darum nur die Formel:



zukommen. Dieses Amidoorcinechlorhydrat ist nun in allen seinen Eigenschaften identisch mit dem Reductionsproduct des α - und β -Mononitrosoorcine und liefert in alkalischer Lösung durch Selbstoxydation die dem Lakmus und Orcein ähnlichen Farbstoffe. Damit erscheint mir die Constitution des β -Amidoorcine definitiv im Sinne der Formel XII festgelegt.

Im α - und β -Mononitrosoorcine muss somit die Vertheilung der Substituenten im Benzolkern der Formel XII entsprechen. Welche von den möglichen tautomeren Formeln dem α -, welche dem β -Nitrosoorcine zukommt und wie die Esterificirung derselben zu erklären ist, soll später gezeigt werden.

171. Ferd. Henrich und W. Meyer: Ueber die beiden Mononitroderivate des Orcine.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 10. März 1903.)

Im Jahre 1875 hat Weselsky¹⁾ bei der Darstellung seiner Orcinefarbstoffe zwei isomere Mononitroorcine als Nebenproducte erhalten, von denen das eine (α -) mit Wasserdämpfen flüchtig war, das andere (β -) nicht. Diese Nitroderivate spielten bei der Constitutionsbestimmung des Nitrosoorcine eine gewisse Rolle (s. die vorhergehende Ab-

¹⁾ Weselsky, diese Berichte 7, 439 [1874].