

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

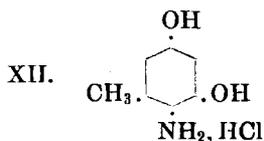
IXa und Xa ein und dasselbe Amidoorcine,

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.]

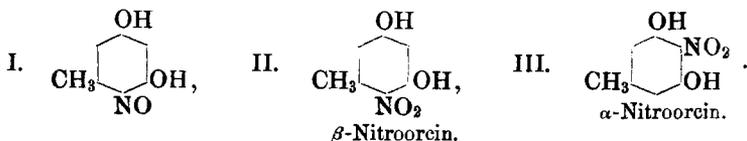
(Eingegangen am 10. März 1903.)

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].

handlung). Indem es nun gelungen ist, die Constitution des Nitrosoorcins aufzuklären, ergab sich daraus auch die Constitution der beiden Mononitroorcine, welche bisher noch unbekannt war.

Dem Nitrosoorcinn kommt die Formel entsprechend I. oder eine tautomere Form zu. Da das nicht flüchtige Nitroorcinn bei der Reduction dasselbe Amidoorcinn liefert wie Nitrosoorcinn, muss es seine Nitrogruppe an derselben Stelle haben, wie jenes die Nitrosogruppe. Dem mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen (β -)Nitroorcinn kommt somit die Formel II. zu.



Für das mit Wasserdämpfen flüchtige (α -)Nitroorcinn bleibt dann nur noch die Constitution entsprechend III. übrig.

Da Weselsky seine Versuchsbedingungen auf die Gewinnung seiner Orcinfarbstoffe anlegte, erhielt er die Nitroorcine nur in einer Menge von 10 pCt. des angewendeten Orcins. Wir fanden nach mannigfachen Versuchen, dass man durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure in genau molekularer Menge auf eine stark verdünnte Lösung von Orcin in Aether, die Ausbeute bis auf 45 pCt. steigern kann.

Je 7 g krystallisirtes Orcin wurden in 250 g Aether gelöst, die Lösung mit Eiswasser gekühlt und mit 2.8 g rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1.515) tropfenweise unter Umschütteln versetzt. Nach kurzem Stehen erhitzen wir die Reactionsmischung noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade unter Rückfluss und destillirten dann den Aether fast ganz ab. Zum Rückstande kamen 150 ccm Wasser und dann wurde Wasserdampf durch die Flüssigkeit geleitet. Dieser führte 0.7 g α -Nitrokörper in die Vorlage, der sich z. Th. in langen, gelbrothen Nadeln absetzte und schon sehr rein war. Im Kolben blieb etwas Oel zurück, das in der Hauptsache aus Weselsky's Orcirufin bestand. Man goss davon ab und dampfte im Wasserbade ziemlich stark ein. Nach dem Erkalten und eintägigem Stehen hatten sich dann 3.5—4 g β -Nitroorcinn in derben Krystallen abgeschieden. Zur Reinigung wurde es nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisirt. Dieses löst in der Hitze eine ziemliche Menge davon und scheidet es beim Erkalten in braunen, körnig aggregirten Krystallen ab, welche Krystallbenzol enthalten und darum schon über 80° zu schmelzen beginnen. Durch Trocknen auf dem Wasserbade kann man sie leicht vom Benzol befreien.

α -Nitroorcin lässt sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol völlig reinigen und besteht dann aus langen, orangefarbigem Nadeln, die bei 127° schmelzen (Weselsky giebt 120° an). In Alkohol, Chloroform, Benzol, Aether und Eisessig ist es schon in der Kälte leicht löslich. Ligroin löst in der Kälte ziemlich leicht auf und scheidet es beim Erkalten krystallisirt wieder ab. Wasser löst sehr schwer in der Kälte, wenig in der Wärme auf. Soda wird schon in der Kälte zersetzt. Das α -Nitroorcin ist eine schwache Säure. Sein festes Kaliumsalz, mit Wasser übergossen, wird zum grössten Theil in die freie Verbindung hydrolysirt. Mit Methylalkohol und Salzsäure wird es nicht esterificirt.

β -Nitroorcin schmilzt in ganz reinem Zustande bei 122°, während Weselsky 115° fand. Die vom gebundenen Benzol befreiten Krystalle bilden gelbbraune Massen, die in den üblichen Lösungsmitteln, besonders Benzol, Ligroin und Chloroform, durchweg schwerer löslich sind als das α -Nitroorcin. Sodalösung wird schon in der Kälte unter Kohlensäure-Entwicklung zersetzt. Eine Analyse bestätigte es, dass ein Mononitroderivat vorliegt.

0.162 g Sbst.: 0.2975 g CO₂, 0.0623 g H₂O. — 0.1574 g Sbst.: 12.2 ccm N (20°, 737 mm).

C₇H₇O₄N. Ber. C 49.7, H 4.1, N 8.3.

Gef. » 50.09, » 4.31, » 8.58.

Während sich Nitrosoorcin mit Methylalkohol und Salzsäure glatt esterificiren liess, war es nicht möglich, β -Nitroorcin unter denselben Versuchsbedingungen in einen Methyläther überzuführen. Es musste vielmehr der Umweg über das Silbersalz gewählt werden, der in der folgenden Abhandlung beschrieben ist.

Kaliumsalz des β -Nitroorcins. 3.4 g β -Nitroorcin wurden in 7 ccm Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 1.4 g Aetzkali (1 Mol.) versetzt. Es entstand ein Brei von grünen Krystallen, der nach einiger Zeit abgesaugt wurde. Ausbeute 4 g. Die Analyse stimmte auf ein Monokaliumsalz.

0.2508 g Sbst.: 0.1043 g K₂SO₄.

Ber. K 18.84. Gef. K 18.64.

Silbersalz des β -Nitroorcins. 4 g Kaliumsalz, in 20 ccm Wasser gelöst, wurden mit einer Lösung von 3.4 g Silbernitrat in 12 ccm Wasser versetzt. Das sich abscheidende Silbersalz wurde nach einiger Zeit möglichst unter Lichtabschluss abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet. Es bildet eine hell orangegelbe Masse, die sich in feuchtem Zustande nach einiger Zeit dunkel färbt.

Während das Nitrosoorcin sehr leicht der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure unterliegt, lassen sich die Nitroorcine wesentlich

schwerer reduciren, und ausserdem vollzieht sich die Reduction beim α -Nitroorcin wesentlich schwerer als bei der β -Verbindung.

Reduction des α -Nitroorcins. 3 g Nitrokörper wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und allmählich zu einer Lösung von 18 g Zinnchlorür in 40 ccm concentrirter Salzsäure gegeben. Es musste ziemlich lange gekocht werden, bis die Reduction vollendet war. Nun wurde der Alkohol abgekocht und die Reducionsflüssigkeit, da sie auch nach längerem Stehen in der Kälte nichts Krystallisirtes abschied, mit Wasser verdünnt und in der üblichen Weise mit Schwefelwasserstoff entzint. Das so gewonnene salzsaure Salz wurde durch Umkrystallisiren aus concentrirter Salzsäure gereinigt und bildete dann lange, weisse Nadeln, die keinen scharfen Schmelzpunkt zeigten. Die Analyse stimmte auf ein salzsaures Amidoorcine ohne Krystallwasser.

0.2 g Sbst.: 0.3540 g CO₂, 0.1066 g H₂O. — 0.1675 g Sbst.: 12.3 ccm N (20°, 731 mm).

C₇H₁₀O₂NCl. Ber. C 48.57, H 5.71, N 8.0.
Gef. » 48.28, » 5.97, » 8.1.

Die Reduction des β -Nitroorcins geschah unter ähnlichen Versuchsbedingungen wie die der α -Verbindung, war indessen früher vollendet als jene. Es krystallisirte alsbald aus der zinnhaltigen Lauge jenes krystallwasserhaltige, salzsaure Amidoorcine, das der Eine von uns schon früher¹⁾ beschrieb. Um die Unterschiede der beiden Amidoorcine deutlicher hervortreten zu lassen, geben wir die Eigenschaften in folgender Tabelle nebeneinander:

Reductionsproduct des mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Nitroorcins (sogen. β -Amidoorcine, entspr. Formel II). Krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in kurzen, derben, meist schön ausgebildeten Krystallen, die oft rhomboëdrische Form haben.

Ist in verdünnter Salzsäure (2:3) schwerer löslich.

Eisenchloridlösung. Der erste Tropfen erzeugt eine dunkelbraunrothe Wolke, die allmählich verschwindet und einer hellbraungelben Färbung Platz macht. Weiterer Zusatz erzeugt dasselbe Spiel, bis schliesslich ein eisenhaltiger Niederschlag entsteht.

Reductionsproduct des mit Wasserdämpfen flüchtigen Nitroorcins (sogen. α -Amidoorcine, entspr. Formel III). Krystallisirt ohne Krystallwasser in langen, weissen Nadeln, die an den Enden schief abgeschnitten sind.

Ist in verdünnter Salzsäure (2:3) leichter löslich.

Eisenchloridlösung, tropfenweise zu einer verdünnten Lösung gesetzt, erzeugt zuerst hellgelbe, dann hellbraungelbe Färbung.

¹⁾ Diese Berichte 30, 1109 [1897].

Natronlauge, unter denselben Bedingungen zugegeben, bewirkt braungelbe Schlieren, die mit fortschreitender Oxydation immer dunkler werden; zuletzt ist die Flüssigkeit dunkelorange gefärbt.

Kaliumbichromat färbt die Lösung granatroth.

Natronlauge, im Ueberschuss zu einer mässig verdünnten Lösung gegeben, erzeugt zuerst eine grünliche Färbung, dann dunkelgrüne Schlieren und schliesslich eine dunkelbraungelb gefärbte Flüssigkeit.

Kaliumbichromat-Lösung giebt zuerst eine grünelbe, dann eine braungelbe Färbung.

172. Ferd. Henrich und G. Nachtigall: Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf den Monomethyläther des Orcins.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 10. März 1903.)

Bisher stellte man den Monomethyläther des Orcins durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine alkoholisch-alkalische Lösung von Orcin dar. Wegen der vielen Nebenproducte, die hierbei entstehen, war es nur durch Aufwendung von grossen Materialmengen und von viel Zeit möglich, ganz reines Monomethylorcin zu gewinnen¹⁾. Nachdem neuerdings die von Ullmann und Wenner²⁾ vorgeschlagene Methode der Methylierung mit Dimethylsulfat so schöne Erfolge gezeitigt hat, lag es nahe, sie auch beim Orcin zu versuchen. In der That bewährt sich die Methode auch hier, und es gelingt nach folgender Vorschrift in kurzer Zeit, den Monomethyläther des Orcins in sehr reinem Zustande und relativ guter Ausbeute darzustellen. 56 g krystallisirtes Orcin wurden in 360 g zehnpromentiger Natronlauge gelöst und 52 g Dimethylsulfat zugegeben. Die sich von selbst erwärmende Reactionsflüssigkeit wurde zuerst 1½ Stunden geschüttelt und dann noch eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Nachdem der alkalischen Lösung das Alkaliunlösliche (ca. 15 g) durch Aether entzogen war, wurde angesäuert und ausgeäthert. Die getrocknete ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdestilliren des Aethers 47 g Rohproduct, das der Destillation unterworfen wurde. Weitaus die grösste Menge (31.5 g) ging bis 267° über und besass bereits einen Methoxylgehalt von 18 pCt. (Ber. 22.4 pCt.). Nach dreimaliger Destillation siedete alles constant bei 256°. Es waren 23 g entstanden, die reinen Monomethyläther repräsentiren, wie eine Methoxylbestimmung zeigte.

¹⁾ Wiener Monatshefte 18, 172—175.

²⁾ Diese Berichte 33, 2476 [1900].