

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 grünliche, 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 gewinnen<sup>1)</sup>. Nachdem neuerdings die von Ullmann und Wenner<sup>2)</sup> 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.

<sup>1)</sup> Wiener Monatshefte 18, 172—175.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 2476 [1900].

0.323 g Sbst.: 0.543 g AgJ.

$C_8H_{10}O_2$ . Ber.  $OCH_3$  22.46. Gef.  $OCH_3$  22.18.

### Einwirkung von 1 Mol. Salpetersäure auf 1 Mol. Orcinmonomethyläther.

Da Salpetersäure sehr stürmisch auf den Phenoläther einwirkt, so war es nöthig, bei starker Verdünnung zu arbeiten. In eine Lösung von 21 g reinstem Monomethylorcin in 600 ccm absolutem Aether, die auf 0° abgekühlt war, wurden 10 g rauchende Salpetersäure (spec. Gew. 1.515) allmählich tropfenweise zugegeben. Dann wurde auf dem Wasserbade 40 Minuten lang unter Rückfluss erhitzt und der Aether abdestillirt, nachdem 200 ccm Wasser zur Reactionsflüssigkeit hinzugefügt waren. Als darauf Wasserdampf durch die zurückbleibende Flüssigkeit geleitet wurde, gingen gelbe Nadeln (8.5 g) über. Im Kolben verblieb eine wässrige, mit Oel durchsetzte Flüssigkeit. Diese schied über Nacht Krystalle (2.0 g) ab, während das Oel zu einer krümeligen Masse (12.0 g) erstarrte. Es zeigte sich, dass diese beiden Producte Mononitroderivate des Orcinmonomethyläthers sind. Im folgenden seien beide als flüchtiger ( $\alpha$ -) und als nicht flüchtiger ( $\beta$ -) Nitroorcinmonomethyläther unterschieden. Mehr Nitrokörper als diese beiden konnten bisher nicht gefasst werden.

#### I. Untersuchung des mit Wasserdämpfen flüchtigen ( $\alpha$ -)Nitro-orcinmonomethyläthers.

Das getrocknete flüchtige Reactionsproduct liess sich aus Ligroin umkrystallisiren und bildete so schöne hellgelbe Krystalle vom Schmp. 104—106°. Eine Stickstoffbestimmung zeigte, dass ein Mononitroäther vorlag.

0.1141 g Sbst.: 7.9 ccm N (19°, 744 mm).

$C_8H_9O_4N$ . Ber. N 7.65. Gef. N 7.79.

Der  $\alpha$ -Mononitroorcinmonomethyläther  $\begin{matrix} (3) CH_3 \\ (5) CH_3O \end{matrix} > C_6H_2 < \begin{matrix} OH(1) \\ NO_2(2) \end{matrix}$

krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder aus Ligroin in langen, gelben, büschelförmig vereinigten Nadelchen. In Benzol und Essigester ist er schon in der Kälte sehr leicht, in Aether und Eisessig leicht löslich. Alkohol löst in der Kälte ziemlich, in der Wärme sehr leicht, Ligroin in der Kälte mässig, in der Wärme leicht auf.

Dieser Nitrokörper konnte nun auch aus dem nicht flüchtigen ( $\beta$ -)Nitroorcin erhalten werden, indem man dessen Kalium- oder besser Silber-Salz mit Jodmethyl umsetzte.

5 g ganz trocknes Nitroorcinsilber wurden, auf das feinste gepulvert, mit 10 ccm absolutem Aether und 15 g Jodmethyl versetzt. Alsbald tritt eine heftige Reaction ein, die man durch Kühlen mässigt.

Ist sie vorbei, so erhitzt man noch kurze Zeit unter Rückfluss, filtrirt, zieht das Jodsilber erschöpfend mit Aether aus und destillirt dann Jodmethyl und Aether ab. Es bleiben 3.0 g einer orangefarbenen Masse zurück, die sich durch Umkrystallisiren aus Ligroin reinigen lässt. Die so erhaltenen gelben Nadeln waren durchaus identisch mit dem oben beschriebenen  $\alpha$ -Nitroorcinmonomethyläther. Auch sie zeigten den Schmp. 104—106°, nachdem schon vorher Sinterung eingetreten war, und ergaben bei der Analyse ein stimmendes Resultat.

0.13 g Sbst.: 8.8 ccm N (20°, 752 mm).

$C_8H_9O_4N$ . Ber. N 7.65. Gef. N 7.66.

#### Reduction des flüchtigen Nitro-orcinmonomethyläthers.

2.8 g Nitrokörper, in wenig Alkohol gelöst, wurden allmählich in eine Lösung von 13 g Zinnchlorür in 30 ccm concentrirter Salzsäure eingetragen und die Reactionsflüssigkeit so lange unter Rückfluss gekocht, bis sie hellgelb und klar war; dann wurde der Alkohol durch Abkochen entfernt. Aus der erkaltenden Flüssigkeit schied sich eine weisse Krystallmasse ab, die abgesaugt und, da sie noch Zinn enthielt, in der üblichen Weise davon befreit wurde. So entstand ein salzsaures Salz, dessen Analyse auf das salzsaure Salz der zu erwartenden Base stimmte.

0.1243 g Sbst.: 8.2 ccm N (19°, 741 mm).

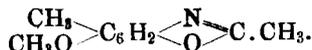
$C_8H_{12}O_2NCl$ . Ber. N 7.39. Gef. N 7.41.

Schon der Augenschein lehrte, dass dieses Chlorhydrat identisch ist mit dem schon früher beschriebenen Reductionsproduct des Nitrosoorcinmonomethyläthers<sup>1)</sup>. Die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Chlorhydrate zeigten denn auch folgende Reactionen in durchaus gleicher Weise: Auf Zusatz von Natronlauge zur wässrigen Lösung entsteht zuerst eine Dunkelbraunfärbung, dann bedeckt sich die Flüssigkeit mit einer rothen Haut von festem Phenoxazinkörper. — Eisenchlorid erzeugt in der nicht zu verdünnten, wässrigen Lösung der beiden Chlorhydrate die gleiche hellrothgelbe bis hellbraungelbe Färbung. — Durch Benzoylirung nach Schotten-Baumann gingen beide in ein und dasselbe Benzoylderivat vom Schmp. 219—220°<sup>2)</sup>, durch Acetylirung in dasselbe Acetylderivat vom Schmp. 111—113° (Sintern schon bei 109°) über. Dass sich Amido- und Hydroxyl-Gruppe in den beiden Verbindungen verschiedener Provenienz in Orthostellung zu einander befinden, ergab sich daraus, dass die Acetylderivate durch Destillation in ein Orthocondensationsproduct übergehen. Dieses, drei-

<sup>1)</sup> Wiener Monatshefte 18, 182.

<sup>2)</sup> Dieser Schmelzpunkt dürfte richtiger sein, als der Wiener Monatshefte 22, 247 angegebene.

mal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, beginnt bei  $69^{\circ}$  zu sintern und schmilzt bei  $71-72^{\circ}$ . Die Analyse des aus dem Reducti $\ddot{u}$ nsproduct des  $\alpha$ -Nitroorc $\ddot{u}$ nmonomethyläthers erhaltenen Orthocondensationsproductes stimmte auf die zu erwartende Formel:



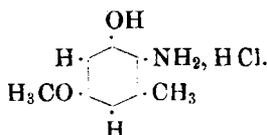
0.1067 g Sbst.: 7.8 ccm N ( $20^{\circ}$ , 733 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. N 7.91. Gef. N 8.05.

In allen seinen Eigenschaften stimmte es mit der a. a. O.<sup>1)</sup> beschriebenen Verbindung überein.

Es kann somit kein Zweifel mehr darüber aufkommen, dass das durch Reduction des flüchtigen Nitroorc $\ddot{u}$ nmonomethyläthers gewonnene Chlorhydrat identisch ist mit dem schon früher<sup>2)</sup> beschriebenen.

Da dieses Chlorhydrat durch Oxydation kein Parachinon, durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf  $160^{\circ}$  aber  $\beta$ -Amidoorc $\ddot{u}$ n liefert, muss ihm folgende Constitution zukommen:



Zur Spaltung mit Salzsäure wurden 0.8 g  $\alpha$ -Nitroorc $\ddot{u}$ nmonomethyläther mit einer Lösung von 4 g Zinnchlorür in 10 ccm rauchender Salzsäure reducirt und die Reducti $\ddot{u}$ nsflüssigkeit zwei Stunden auf  $160^{\circ}$  erhitzt. Beim Oeffnen des erkalteten Rohres entwich ein Gas, das mit helleuchtender, deutlich grün gesäumter Flamme brannte und ohne Zweifel Chlormethyl war. Das Zinn wurde durch Schwefelwasserstoff entfernt und ein salzsaures Salz erhalten, bei dem der directe Vergleich mit salzsaurem Amidoorc $\ddot{u}$ n aus Nitrosoorc $\ddot{u}$ n völlige Identität ergab.

## II. Untersuchung des mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen ( $\beta$ -)Nitro-orc $\ddot{u}$ nmonomethyläthers.

Nach dem Trocknen wurde das mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Reactionsproduct aus einem Gemisch von gleichen Theilen Benzol und Ligroin umkrystallisirt. In reinem Zustand bildete es braungelbe Kryställchen vom Schmp.  $129-131^{\circ}$  (wobei vorher Sinterung eintritt). Die Analyse stimmte auch hier auf ein Mononitroderivat:

<sup>1)</sup> Wiener Monatshefte 22, 245.

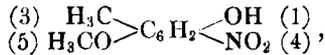
<sup>2)</sup> Wiener Monatshefte 18, 182.

0.1323 g Sbst.: 0.2536 g CO<sub>2</sub>, 0.0607 g H<sub>2</sub>O. — 0.1018 g Sbst.: 6.9 ccm N (17°, 741 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 52.45, H 4.91, N 7.65.

Gef. » 52.28, » 5.14, » 7.68.

Der nicht flüchtige ( $\beta$ -)Mononitroorcinnomomethyläther,



ist schon bei Zimmertemperatur leicht löslich in Eisessig, Essigester, Alkohol, Aether und Chloroform. Benzol löst in der Kälte wenig, in der Hitze leicht auf. Ligroïn und Schwefelkohlenstoff lösen auch in der Wärme nur Spuren der Verbindung. Sodalösung wird schon in der Kälte von diesem Nitrokörper zersetzt.

#### Reduction des nicht flüchtigen Nitro-orcinnomomethyläthers.

2.8 g Nitrokörper wurden, in wenig Alkohol gelöst, in eine Lösung von 13 g Zinnchlorür in 30 ccm concentrirte Salzsäure allmählich eingetragen. Zuerst trat bei der Reduction eine Grünbraun-, dann eine Hellroth-Färbung ein. Nach vollendeter Reduction wurde der Alkohol abgekocht und die Reactionsflüssigkeit erkalten gelassen. Da die sich ausscheidenden Krystalle noch zinnhaltig waren, wurden sie mit Schwefelwasserstoff in der üblichen Weise vom Metall befreit. Das so entstandene Chlorhydrat wurde aus verdünnter Salzsäure (1 + 2) umkrystallisirt und analysirt:

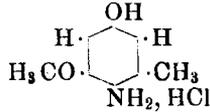
0.1236 g Sbst.: 0.2291 g CO<sub>2</sub>, 0.0714 g H<sub>2</sub>O. — 0.1455 g Sbst.: 9.4 ccm N (20°, 750 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NCl. Ber. C 50.66, H 6.33, N 7.39.

Gef. » 50.54, » 6.42, » 7.31.

Dieses Chlorhydrat bildet lange, radial angeordnete, schöne, glatte Flächen besitzende Nadeln und ist wesentlich schwerer in verdünnter Salzsäure (1 + 2) löslich als sein oben beschriebenes Isomeres. Mit Eisenchlorid giebt es auch in concentrirter Lösung eine Hellgelbfärbung, während das Isomere eine röthlichgelbe bis braungelbe Färbung damit erzeugt. Auch diese Base besitzt stark reducirende Eigenschaften und fällt aus ammoniakalischer Lösung von Silbernitrat das Metall aus. Versetzt man eine wässrige Lösung des Chlorhydrates mit Natronlauge, so findet momentane Abscheidung und unmittelbar folgende Lösung des Amidophenols statt. Die alkalische Lösung oxydirt sich sehr heftig, nimmt sehr bald eine bräunliche Färbung an und scheidet in kurzer Zeit bordeauxrothe Flocken ab. (Die isomere Base oxydirt sich in alkalischer Lösung ebenfalls sehr heftig, scheidet aber einen heller roth gefärbten Körper zuerst in Form einer Haut ab.)

Dieses Chlorhydrat lässt sich mit concentrirter Salzsäure in dasselbe  $\beta$ -Amidoorcin spalten wie sein oben beschriebenes Isomeres. Da es ausserdem bei der Oxydation mit Chromsäure ein wohlcharakterisiertes Parachinon giebt, so muss ihm die Constitutionsformel:



zukommen.

Zur Spaltung dieses Chlorhydrates wurden 0.9 g desselben mit 9 ccm concentrirter Salzsäure 2 Stunden auf  $160^\circ$  erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entwich ein Gas, das mit deutlich grün gesäumter Flamme brannte (Chlormethyl). Von der im Rohr befindlichen, dunkelbraun gefärbten Flüssigkeit wurde der grösste Theil der Salzsäure im Vacuum abdestillirt. Nach dem Erkalten schieden sich dann die charakteristischen Krystalle des  $\beta$ -Amidoorcins ab, die durch Umkrystallisiren gereinigt wurden und nun alle Eigenschaften zeigten, die dem Reductionsproduct des Nitrosoorcins und des nicht flüchtigen ( $\beta$ )-Nitroorcins zukommen. Zum Ueberfluss wurde noch das Triacetylderivat dargestellt, das durchaus identisch mit dem a. a. O.<sup>1)</sup> beschriebenen war und wie dieses bei  $99-101^\circ$  schmolz.

#### Oxydation des Reductionsproductes des nicht flüchtigen Nitroorcinäthers zu Methoxytoluchinon.

0.9 g salzsaures Salz wurden in einem Gemisch von 7.1 g concentrirter Schwefelsäure und 50 ccm Wasser gelöst, auf  $12^\circ$  abgekühlt und dazu eine Lösung von 2.7 g Kaliumbichromat in 40 ccm Wasser tropfenweise zugegeben. Alsbald schieden sich schmutzig gelb gefärbte Nadeln ab, die schon ziemlich reines Chinon darstellten. Die Ausbeute betrug 0.6 g. Nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin schmolz das Chinon bei  $147^\circ$  und gab bei der Analyse und Methoxybestimmung Resultate, die auf die erwartete Formel stimmten:

0.131 g Sbst.: 0.3024 g  $\text{CO}_2$ , 0.0636 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2365 g Sbst.: 0.3646 g AgJ.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ . Ber. C 63.16, H 5.26,  $\text{OCH}_3$  20.39.  
Gef. » 62.96, » 5.39, » 20.34.

#### Reduction des Methoxytoluchinons zum Methoxytolhydrochinon.

Das rohe Chinon wurde in Wasser gelöst und schweflige Säure in die Lösung bis zur Sättigung eingeleitet. Nachdem diese Flüssig-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1106 [1897].

keit über Nacht gestanden hatte, wurde sie erschöpfend mit Aether extrahirt. Letzterer hinterliess beim Verdunsten eine hellgraue Krystallmasse, die man aus Wasser, Benzol oder Chloroform umkrystallisiren kann. Die Analyse stimmte auf das erwartete Hydrochinon.

0.18 g Subst.: 0.4123 g CO<sub>2</sub>, 0.1094 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 62.3, H 6.5.

Gef. » 62.47, » 6.75.

Das Methoxytoluhydrochinon schmilzt nach zweimaligem Umkrystallisiren bei 128—129°. Es bildet lange, farblose, meist büschelförmig vereinigte Nadeln. In Alkohol, Aether und Eisessig ist es bereits in der Kälte leicht löslich. Ligroin löst in [der Kälte nur Spuren, in der Wärme wenig auf. Aehnlich verhält sich Wasser, nur löst es in der Hitze leicht. Benzol und Chloroform nehmen in der Kälte wenig, in] der [Wärme viel] auf. Der Körper reducirt leicht Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. In Sodalösung und Kalilauge löst sich die Verbindung mit sich rasch vertiefender, rothbrauner Farbe. Chromsäure oxydirt die wässrige Lösung des Hydrochinons zum Chinon.

### 173. Alfred Stock und Berthold Hoffmann: Ueber das Arbeiten mit verflüssigten Gasen.

[Aus dem I. Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. März 1903).

Häufiger noch als vor einigen Jahren werden heutzutage verflüssigte Gase bei chemischen Arbeiten benutzt. Dazu haben wohl hauptsächlich zwei Umstände beigetragen. Das ist zunächst die leichte Darstellung der flüssigen Luft, des vorzüglichsten und verhältnissmässig wohlfeilen Kühlmittels, und dann die allgemeine Verbreitung der Weinhold'schen Gefässe, welche die Verluste durch äussere Wärme auf ein Minimum herabsetzen. Neben den seit langer Zeit auch technisch schon verweudeten verflüssigten Gasen, wie schwefliger Säure, Ammoniak und Chlor, beginnen wasserfreie flüssige Halogenwasserstoffsäuren, Schwefelwasserstoff, Phosphor-, Arsen-Wasserstoff u. a. eine wichtige Rolle zu spielen. Nicht nur in der anorganischen, sondern auch in der organischen Chemie lassen sich mit ihrer Hülfe neue Effecte erzielen, wie z. B. Emil Fischer in seinen neuesten Arbeiten gezeigt hat.