

Methode von Michaelis und Becker<sup>1)</sup> erhalten worden war, wurde das Salz sorgfältig mit trockenem Äther ausgewaschen, getrocknet und so in ganz reinem Zustande in Wasser gelöst. Sofort mit Methylrot geprüft, zeigte die Lösung vollständige Neutralität. Nach Zusatz der Silbernitrat-Lösung zur frisch dargestellten Auflösung des Natriumsalzes in Wasser bildete sich kein Niederschlag. Aus dieser letzten Tatsache kann man einen Rückschluß auf die Struktur des Natriumsalzes in wäßrigen Lösungen ziehen: Diäthylnatriumphosphit ist dort in Form der Enol-Form:  $(\text{NaO})\overset{\text{III}}{\text{P}}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  konstituiert.

Die näheren Einzelheiten und Ergänzungen zu den oben angegebenen Versuchen werden später, nach Abschluß der vergleichenden Untersuchungen über Ester anderer anorganischer Säuren, bei welchen ebenfalls Tautomerie-Erscheinungen möglich sein können, veröffentlicht.

Dem Vorstand unseres Laboratoriums, Hrn. Prof. Dr. W. A. Solonina, spreche ich auch an dieser Stelle für das Wohlwollen, welches er meinen Untersuchungen erwiesen hat, meinen besten Dank aus.

Warschau, Polytechnikum, Anorganisches Laboratorium, Juni-Dezember 1911.

### 39. F. Henrich, G. Taubert und H. Birkner: Über Derivate des 4-Amido-orcins.

(Eingegangen am 22. Januar 1912.)

Vor längerer Zeit habe ich a. a. O.<sup>2)</sup> Mitteilungen über den Oxydationsverlauf des 4-Amido-orcins gemacht. In alkalischer Lösung oxydiert sich dieser Körper an der Luft zu einem Gemisch von Farbstoffen. Setzt man diese durch Ansäuern in Freiheit und trocknet sie, so läßt sich das Gemisch durch Alkohol in einen löslichen und einen unlöslichen Teil trennen. Der letztere hat große Ähnlichkeit mit dem Lackmus-Farbstoff.

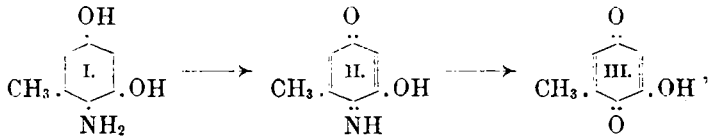
Nachdem in mühsamen Arbeiten die Konstitution des Amidoorcins einwandfrei zu I festgestellt war<sup>3)</sup>, mußte man sich eine Vorstellung

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> B. 30, 1109 [1897]; Zeitschr. f. Farben- und Textil-Chemie 1902, 595.

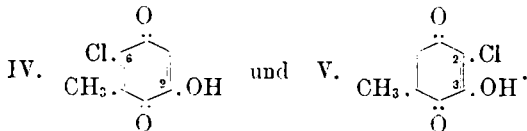
<sup>3)</sup> B. 36, 885 [1103]; ibid. die weitere Literatur.

über den Bildungsmechanismus jener Farbstoffe machen. Bei der Oxydation des Amidoorcins in alkalischer Lösung tritt Ammoniak aus, und zwar verlieren, wie Hr. Dr. W. Meyer hier feststellte, 2 Mol. Amidoorcine 1 Mol. Ammoniak. Damit lag die Vermutung nahe, daß die Oxydation zuerst zu einem Chinon führe. Nun ist das Amidoorcine gleichzeitig ein *o*- und *p*-Amidophenol, und so konnte die Oxydation an beiden Orten einsetzen. Versuche mit *o*- und *p*-Amido-*m*-kresol zeigten, daß nur das *p*-Amidokresol sich in ähnlicher Weise oxydiert wie Amidoorcine. Nach diesem Befunde konnte man annehmen, daß die Oxydation primär folgendermaßen verläuft:

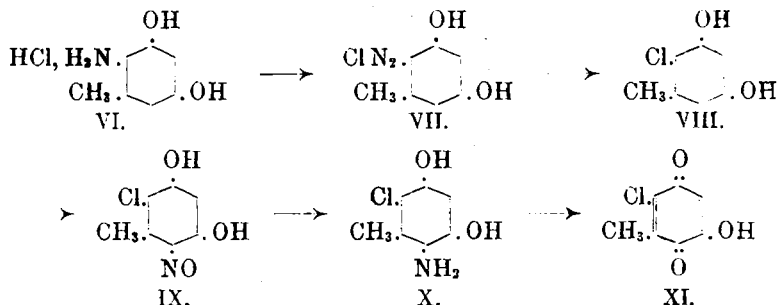


also zu einem Oxy-toluchinon führt.

Unsere Bemühungen gingen zunächst darauf aus, dieses vermeintliche Zwischenprodukt zu fassen, indem wir Amidoorcine in der üblichen Weise mit Chromsäurelösung zum Chinon zu oxydieren suchten. Bisher hatte man das freie Amidoorcine seiner leichten Oxydierbarkeit wegen noch nicht fassen können, und wir hatten statt seiner immer nur die Salze, besonders das Chlorhydrat, verwendet. Neuerdings ist es uns aber gelungen, freies Amidoorcine analysenrein herzustellen und den zersetzlichen Körper zu charakterisieren. Wir versetzten eine wäßrige Lösung von salzsaurem Amidoorcine bestimmter Konzentration mit etwas weniger als der für 1 Mol. Salzsäure berechneten Menge Alkalilösung, wobei das freie Amidoorcine ausfiel. Als wir es aber dann mit verdünnter Chromsäurelösung oxydierten, konnten wir kein krystallisiertes Oxytoluchinon erhalten. Um die verlustreichen Umsetzungen der teuren Substanz zu vermeiden, versuchten wir, eine verdünnte Lösung von salzsaurem Amidoorcine direkt zu oxydieren, und hofften, bei der starken Verdünnung ein chlorfreies Produkt zu erhalten. In der Tat ließ sich in geringer Menge ein chinonartiges Oxydationsprodukt fassen, dessen Analyse indessen ergab, daß es ein Chlor-oxy-toluchinon ist. Zwei Formeln kamen in Betracht, nämlich:



Um hier eine Entscheidung zu treffen, versuchten wir die Verbindung IV synthetisch durch folgende Reihe von Produkten darzustellen:



Wie der eine von uns schon früher zeigte, läßt sich das Amidoorcine in wäßriger Lösung nicht in üblicher Weise diazotieren. Indessen stellte ein Schüler Salkowkis in Münster aus salzsaurem Amidoorcine und Amylnitrit das Diazoniumchlorid VII her. Es ist ein ungefährliches gelblich-weißes Pulver, das beim Erhitzen nicht explodiert, sondern nur verpufft. Mit Kupferchlorür gibt dies Diazoniumsalz eine Doppelverbindung, die teils ölig ist, teils in schönen rubinroten Nadeln krystallisiert. Sie ist sehr beständig und läßt sich in der üblichen Weise nicht unter Stickstoffabspaltung zersetzen. Indessen gelang dies mit dem trocknen Kupferchlorürdoppelsalz. Erhitzt man es in einem Vakuum von 20—25 cm im Ölbad auf 170—180°, so sublimiert das gesuchte Monochlororcine in den Hals des Kolbens und kann leicht durch nochmalige Sublimation und nachheriges Umkrystallisieren aus Wasser oder Benzol gereinigt werden. Mit Amylnitrit und Kalilauge gab dies Monochlororcine das Kaliumsalz des Mononitrosochlororcins (IX). Während Mononitrosoorcine-Kalium je nach dem Ansäuern der kalten oder heißen wäßrigen Lösung eine gelbe oder rote Modifikation des Nitrosoorcins gibt, war beim Mononitrosochlororcine-Kalium bisher nur eine stabile gelbe Modifikation zu erhalten. Doch gelang es auf anderem Wege auch eine labile braune Modifikation des Mononitrosochlororcins herzustellen. Wenn man das rohe Chlornitrosoorcine aus verdünntem Alkohol (1:3 Wasser) umkrystallisiert, fällt die braune Modifikation allein oder mit der gelben gemischt aus. Erhitzt man sie im Schmelzpunktröhrchen, so beginnt sie über 80°, sich allmählich gelb zu färben, und ist bei 130° völlig umgewandelt. Durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure wird die Nitrosogruppe in die Amidogruppe verwandelt, zugleich aber auch das Chlor aus dem Kerne herausgenommen. Als aber mit Zinnchlorür allein reduziert wurde, blieb das

Chlor im Molekül, und durch vorsichtiges Arbeiten konnte so das salzsaure Salz des Chlor-amidoorcins (X.) erhalten werden. Als die Base desselben nun genau so oxydiert wurde wie salzsaures Amidoorcine, entstand ein Chlor-oxy-toluchinon, das nicht mit dem aus salzsaurem Amidoorcine identisch war. Es hatte eine dunklere Farbe, anderen Schmelzpunkt (165—166°), im chemischen Verhalten aber Ähnlichkeit mit dem Chlor-oxytoluchinon aus Amidoorcinechlorhydrat. Da dem synthetischen Chlor-oxytoluchinon die Formel XI zukommen muß, bleibt für das aus salzsaurem Amidoorcine nur die Formel V übrig.

Dieser Körper zeigt ein merkwürdiges Verhalten gegen Alkalien. Er löst sich darin in der Kälte mit tieferer Farbe auf. Beim Ansäuern fällt ein dem ursprünglichen Körper ähnliches Produkt aus. Es zeigte sich aber, daß ein Gemisch von verschiedenen Körpern entstanden ist, und bei dem am energischsten veränderten ist vermutlich das Chlor durch Hydroxyl ersetzt. Eine einheitliche, nicht tiefgreifend veränderte Verbindung entsteht, wenn man das Chlor-oxytoluchinon in warmer wäßriger Soda auflöst und diese Lösung bald wieder ansäuert. Das so erhaltene Produkt krystallisiert aus Benzol und Chloroform in gelben Krystallen, die wesentlich höher schmelzen als das Ausgangsmaterial. Die Analyse derselben ergab zuerst schwankende Resultate, weil die Verbindung das Lösungsmittel merkwürdig zähe zurückhält. Als die Substanz aber völlig vom Lösungsmittel befreit war, ergab es sich, daß sie dieselbe Zusammensetzung hatte wie das Chlor-oxytoluchinon, nämlich  $C_7H_5O_3Cl$  ( $M = 172.5$ ). Für das Molekulargewicht in Äther wurden die Zahlen 228 und 230 gefunden. Es scheint Isomerie vorzuliegen, doch konnte das noch nicht festgestellt werden, weil das Material überaus kostbar ist. Aus dem Verhalten der Produkte sei Folgendes hervorgehoben: Beide Körper lösen sich in Wasser mit hochroter Farbe, das ursprüngliche Chlor-oxytoluchinon aber leichter als sein Sodaprodukt. Ersteres ist schon mit Ätherdämpfen flüchtig, letzteres nicht. Das wahre Chlor-oxytoluchinon enthält das Chlor ionogen gebunden, sein Sodaprodukt nicht. Beide kondensieren sich mit *o*-Amidophenol, geben aber verschiedene Produkte.

Das unveränderte Chlor-oxytoluchinon, mit freiem Amidoorcine in alkoholischer Lösung gekocht, gibt ein Gemisch von chlorhaltigen Farbstoffen, deren Untersuchung im Gange ist. Sie scheinen Ähnlichkeit mit den eingangs erwähnten Oxydationsprodukten des Amidoorcins in Alkali zu haben.

Freies Amido-orcin: 22 g salzsaures Amidoorcine,  $CH_2.C_6H_2(OH)_2.NH_2.HCl + 2H_2O$ , wurden in 100 ccm Wasser gelöst,

die Lösung filtriert, mit Eiswasser gekühlt und mit einer wäßrigen Lauge, die 4 g Ätznatron in 20 ccm Wasser enthielt, versetzt. Nach kurzem Stehen schied sich das Amidoorc in glänzenden Blättchen ab, die nach einer halben Stunde scharf abgesaugt und dann mehrmals mit kleinen Mengen gekühlten Wassers gewaschen wurden. Nachdem sie völlig getrocknet waren, wurden sie aus reinem Essigäther umkrystallisiert. Hierbei muß rasch gearbeitet und schnell nach der Ausscheidung abgesaugt werden, weil sonst Oxydation eintritt. Die Analyse stimmte auf Amidoorc in, das aus der wäßrigen Lösung gefällte und gewaschene Produkt ist bereits analysenrein.

I. 0.1678 g Sbst.: 0.3691 g CO<sub>2</sub>, 0.1021 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.1342 g Sbst.: 0.2962 g CO<sub>2</sub>, 0.08 g H<sub>2</sub>O. — 0.1731 g Sbst.: 15.9 ccm N (20°, 735 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 60.4, H 6.5, N 10.2.

Gef. » I. 60.0, II. 60.2, » I. 6.82, II. 6.68, » 10.17.

Das Amidoorc in, CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>, bildet weiße, silberglänzende Blättchen, die folgende Schmelzerscheinung zeigen. Beim Erhitzen beginnen die oben im Schmelzpunktsröhrchen haftenden Partikelchen, sich oberhalb 160° dunkel zu färben. Diese Dunkel färbung teilt sich bei 180° der ganzen Masse mit, die sich dann bei 188—190° unter lebhaftem Aufschäumen zersetzt. In Wasser, Eisessig und Alkohol ist das Amidoorc in bereits in der Kälte leicht löslich. Schwer lösen es Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Von Essigäther, Methylalkohol und Aceton wird es in der Kälte mäßig leicht, in der Wärme leichter aufgenommen. Außer aus Essigäther, krystallisiert es auch aus Benzol, indessen kann man wegen der geringen Löslichkeit so nur geringe Mengen umkrystallisieren.

Die wäßrige und alkoholische Lösung des Amidoorc ins oxydieren sich beim Stehen und beim Durchleiten von Luft zu Farbstoffen, deren Untersuchung noch aussteht.

Oxydation des freien Amido-orc ins mit Chromsäure.

5 g Amidoorc in wurden in einer Mischung von 40 g konzentrierter Schwefelsäure und 250 ccm Wasser gelöst, die Lösung filtriert und zu einer Lösung von 15 g Kaliumbichromat in 250 ccm Wasser zugegeben. Sofort wurde die tief dunkel gefärbte Mischung ausgeäthert, wobei der Äther ein Oxydationsprodukt mit gelber Farbe auszog. Nachdem noch einmal ausgeäthert war, wurde die gesamte ätherische Lösung abgehoben und mit entwässertem Glaubersalz geschüttelt. Als die getrocknete ätherische Lösung vorsichtig vom Äther befreit wurde, hinterblieb eine braun gelb gefärbte, dicke Flüssigkeit, die einige gelbe Krystalle ausschied. Diese lösten sich in Wasser mit gelblicher, in Sodalösung mit oranger Farbe. Die bisher erhaltene Menge war so gering, daß eine auch nur oberflächliche Untersuchung unmöglich war.

Oxydation des salzsauren Amido-orcins mit Chromsäure  
in wäßriger Lösung.

Je 6 g salzsaures Amidoorcin wurden in 400 ccm Wasser gelöst, die Lösung filtriert, in einen Scheidetrichter gegossen und mit Äther überschichtet. Dazu kam zunächst eine auf Zimmertemperatur gebrachte Mischung von 42 g konzentrierter Schwefelsäure mit 300 ccm Wasser und dann eine Lösung von 15 g Kaliumbichromat in 200 ccm Wasser. Es entstand eine tiefdunkle, rotbraune Flüssigkeit, die nun mit dem Äther einige Minuten tüchtig durchgeschüttelt wurde. Nach dem Absetzen wurde sofort abgehoben und die gelbe, ätherische Lösung sofort durch ein trocknes Faltenfilter auf entwässertes Glaubersalz filtriert. Nachdem die Oxydationsflüssigkeit noch zweimal mit Äther durchgeschüttelt war, gab sie fast kein Oxydationsprodukt an den Äther mehr ab, und nun wurden die ätherischen Lösungen durch Schütteln mit viel entwässertem Glaubersalz getrocknet. Es ist für die Isolierung des Oxydationsproduktes wichtig, daß man den Äther vorsichtig abdestilliert und das Oxydationsprodukt nicht zu lange der Hitze aussetzt. Zu dem Zweck wurde ein kleiner Erlenmeyer-Kolben mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen. Durch die eine Durchbohrung ging das Abflußrohr eines Tropftrichters, durch die andere ein gebogenes Rohr zum Kühler. Das Kölbchen wurde auf das Wasserbad gesetzt, die filtrierte, ätherische Lösung langsam einfließen gelassen und, wenn die Lösung fingerhoch im Kölbchen war, dafür gesorgt, daß ebenso viel ätherische Lösung zufließt, als Äther abdestillierte. Wenn alle ätherische Lösung in das Kölbchen gelangt ist, destilliert man den Äther so lange weiter ab, bis sich Krystalle auszuscheiden beginnen. Nun wird bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei sich allmählich gelbe, körnige Krystalle abscheiden, die man nach einiger Zeit von der Lösung abtrennt. Aus 24 g Amidoorcinchlorhydrat entstehen etwa 1.5 g der gelben Krystalle, wenn alle Vorsichtsmaßregeln beachtet werden. Trübt sich die ätherische Lösung nach dem Filtrieren vom Glaubersalz, so ist die Ausbeute meist gleich Null.

Die Mutterlauge von den Krystallen dickt beim Stehen zu einer sirupdicken Flüssigkeit ein.

Die gelben Krystalle zeigten nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Äther oder Benzol eine konstante Schmelzerscheinung und wurden dann analysiert. Die Substanz war stickstofffrei, aber chlorhaltig.

0.1837 g Sbst.: 0.3282 g CO<sub>2</sub>, 0.0507 g H<sub>2</sub>O. — 0.1446 g Sbst.: 0.2585 g CO<sub>2</sub>, 0.0403 g H<sub>2</sub>O. — 0.1787 g Sbst.: 0.1453 g AgCl.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>Cl. Ber. C 48.7, H 2.9, Cl 20.5.

Gef. » 48.72, 48.76, » 3.09, 3.12, » 20.2.

Die Substanz zeigte die Eigenschaften eines 2-Chlor-3-oxytoluchinons. Mehrmals aus Äther oder Benzol krystallisiert, gibt diese Verbindung intensiv gelbe, schön ausgebildete, kurze Krystalle, die oberhalb 160° zu sintern anfangen, bei 181—182° schmelzen und bei höherer Temperatur sublimieren. Nach nur einmaligen Umkrystallisieren schmilzt das Produkt schon bei 164—167°. Eisessig;

Chloroform und Alkohol lösen den Körper bereits in der Kälte leicht auf. Ligroin löst selbst in der Wärme nur Spuren, Äther und Benzol nehmen in der Kälte wenig, in der Hitze mehr auf und scheiden die Substanz beim Erkalten wieder ab. In Wasser lösen sich geringe Mengen des Körpers mit roter Farbe auf. Auf Zusatz von Silbernitrat zu dieser Lösung entsteht ein Niederschlag von Chlorsilber, auch nach Zusatz verdünnter Salpetersäure entsteht dieser Niederschlag. Ammoniak, Alkalien und Natriumacetat lösen den Körper mit hochroter Farbe auf. Beim Kochen der ätzalkalischen Lösungen verschwindet diese Farbe, dagegen sind die Lösungen in Ammoniak und Soda auch in der Wärme beständig. Säuert man diese Lösungen wieder an, so fällt die Substanz anscheinend unverändert wieder aus. In Wirklichkeit ist sie aber verändert. Von Lösungsmitteln wird sie nämlich jetzt wesentlich schwerer aufgenommen als vorher. Aus Benzol oder Chloroform umkrystallisiert, liefert sie gelbe Krystalle, die höher schmelzen als das Ausgangsmaterial. Bis 200° bleibt die Substanz nämlich völlig unverändert, dann beginnt sie sich allmählich dunkler zu färben. Bei nur einmal umkrystallisiertem Produkt wird die Dunkelfärbung bei ca. 220° so intensiv, daß man die weitere Schmelzerscheinung nicht mehr beobachten kann. Nach zweimaligem Umkrystallisieren verschob sich dieser Punkt auf ca. 240°. Dies Material wurde analysiert. Die Analysen lieferten zuerst schwankende Resultate, selbst als das Material eine Stunde auf 100—110° erhitzt worden war. Es stellte sich heraus, daß hierbei das Lösungsmittel noch nicht vollkommen entfernt worden war. Erst nach dreistündigem Erhitzen auf 110° trat Gewichtskonstanz ein, und nun stimmten auch die Analysen unter einander überein:

0.1188 g Sbst.: 0.2123 g CO<sub>2</sub>, 0.0281 g H<sub>2</sub>O. — 0.1309 g Sbst.: 0.2328 g CO<sub>2</sub>, 0.0300 g H<sub>2</sub>O. — 0.141 g Sbst.: 0.1138 g AgCl.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>Cl. Ber. C 48.7, H 2.9, Cl 20.5.

Gef. > 48.74, 48.50, > 2.65, 2.57, > 19.96.

Es scheint somit ein Isomeres des Chlor-oxy-toluchinons vorzuliegen. Ob Isomerie oder Polymerie die Ursache der Verschiedenheit ist, ließ sich noch nicht feststellen. Mit beiden Verbindungen wurden in Äther unter gleichen Verhältnissen Molekulargewichtsbestimmungen vorgenommen. Dabei zeigte es sich, daß das erstbeschriebene Chlor-oxy-toluchinon mit Ätherdämpfen flüchtig ist, und daß sich somit die Siedemethode hier zur Bestimmung des Molekulargewichts nicht eignet.

Reduktion des Chlor-oxy-toluchinons zum Hydrochinon.

1.5 g Chloroxytoluchinon aus salzsaurem Amidoorcin wurden fein gepulvert, in etwa 40 ccm Wasser aufgeschlämmt und so lange

schweflige Säure eingeleitet, bis der Geruch nach dieser auch beim Stehen über Nacht nicht mehr verschwand. Der ätherische Auszug der entstandenen Lösung wurde getrocknet und dann der Äther abdestilliert. Es hinterblieb ein graues Pulver, das auf Ton gestrichen und dann aus Chloroform umkrystallisiert wurde.

0.1602 g Sbst.: 0.2811 g CO<sub>2</sub>, 0.0584 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>Cl. Ber. C 48.14, H 4.01.

Gef. » 47.86, » 4.09.

Das 2-Chlor-1.3.4-trioxy-toluol bildet farblose Nadeln, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol konstant bei 137.5° schmelzen. In Alkohol, Äther, Eisessig und Essigäther ist es schon in der Kälte leicht löslich. Benzol und Chloroform lösen in der Kälte schwer, in der Hitze leichter, Ligroin in der Kälte sehr schwer, in der Wärme schwer auf. Aus den drei letzteren Lösungsmitteln kommt der Körper beim Erkalten krystallisiert wieder zum Vorschein. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine farblose, mit Natrou-lauge eine grünliche Lösung. Diese letztere oxydiert sich rasch an der Luft und wird rötlich; ähnlich verhält sich die sodaalkalische Lösung. Fehlingsche Lösung wird sofort reduziert.

Monochlor-orcin. Auch bei gemäßigter Einwirkung von Chlor auf Orcin entstehen höher chlorierte Produkte. Amidoorcine läßt sich in wäßriger Lösung nicht in ein Diazoniumsalz verwandeln. Aus diesen Gründen ist ein Monochlororcine bisher unbekannt geblieben. Nun hat aber ein Schüler Salkowskis in Münster aus salzsaurem Amidoorcine durch Diazotieren in alkoholischer Lösung mit Amylnitrit Diazoorcinechlorid dargestellt. Er erhielt es als gelblich-weißes Pulver, das sich durch große Stabilität auszeichnet.

In der Konzentration der Amidoorcine-lösung haben wir eine Änderung bei der Herstellung des Diazoorcinechlorids vorgenommen, uns sonst aber genau an die gegebenen Vorschriften gehalten.

10.6 g einmal umkrystallisiertes Amidoorcine-chlorhydrat wurden in 50–60 ccm absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit Eis gekühlt und mit 7.5 g frisch destilliertem Amylnitrit versetzt. Es entstand eine rotbraun gefärbte Flüssigkeit. Nach etwa 1 Stunde fiel auf Zusatz von viel Äther ein hellgelbbrauner Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde. Aus 10.6 g salzsaurem Amidoorcine entstanden so 8.4 g Diazochlorid. In der üblichen Weise gelang es nun nicht, nach der Sandmeyerschen Reaktion die Diazogruppe vermittels Kupferchlorür durch Chlor zu ersetzen. Neben halböligen Massen schieden sich bei dieser Reaktion rote Krystalle ab, die noch stark kupferhaltig waren. Sie scheinen das Kupferchlorür-Doppelsalz des Diazoorcinechlorids, CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>.N<sub>2</sub>Cl, Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, zu sein, wenigstens stimmte eine Stickstoffbestimmung jannähernd auf diese Formel:

0.21 g der roten Krystalle lieferten 2.5 ccm N bei 735 mm und 24°.



Versuche, das halbflüssige Einwirkungsprodukt von Kupferchlorür-  
lösung auf Diazoorcinchloridlösung durch Erhitzen im trocknen Zu-  
stande in Monochlororcin zu verwandeln, führten erst zum Ziel, als  
im Vakuum bei bestimmter Temperatur gearbeitet wurde.

Die gut getrocknete Masse wurde in einem kleinen Rundkolben  
mit langem weitem Halse (Kjeldahl-Kolben) bei einem Vakuum von  
20—25 cm im Ölbad erhitzt. Die Krystalle schmolzen bei 80—90°  
zu einer dunklen, sich stark aufblähenden Masse. Bei 120—130° be-  
gannen größere Mengen einer weißen Substanz zu sublimieren. Man  
steigert die Temperatur, aber über 200° darf man nicht hinausgehen,  
ohne die Ausbeute zu beeinträchtigen. Am besten hält man die Tem-  
peratur bei 170—180°. Nach 4—5 Stunden ist die Sublimation zu  
Ende, und im Hals des Kolbens hat sich eine weiße Masse abge-  
schieden. Aus 26.5 g Diazoorcinchlorid waren so 14—15 g Sublimat  
entstanden, während am Boden eine dunkle Masse blieb. Das Subli-  
mat wurde herausgekratzt und in einem anderen Kolben in gleicher  
Weise ein zweites Mal sublimiert.

Nun war das Zersetzungsprodukt bereits ziemlich rein. Um es  
vollkommen rein darzustellen, haben wir es aus Benzol umkrystallisiert.  
Das völlig reine Produkt zeigt folgende Schmelzerscheinung: Bei  
115° gelindes Sintern, das über 125° stärker wird. Bei 138—139°  
findet völliges Schmelzen statt.

Die Analyse der stickstofffreien, chlorhaltigen Substanz ergab folgendes  
Resultat:

0.1479 g Sbst.: 0.2876 g CO<sub>2</sub>, 0.0614 g H<sub>2</sub>O. — I. 0.1717 g Sbst.: 0.1572 g  
AgCl. — II. 0.2175 g Sbst.: 0.1986 g AgCl.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. C 53.00, H 4.42, Cl 22.4.

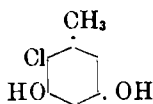
Gef. » 53.03, » 4.65, » I. 22.64, II. 22.6.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in Essigäther  
(K = 26.8) ergab, daß dem Körper nur die monomolekulare Formel zu-  
kommen kann.

0.2148 g erhöhten den Siedepunkt von 18.15 g Essigäther um 0.237°.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. m 158. Gef. m 134.

Nach diesen Resultaten muß das gesuchte Monochlor-orcin  
der Formel:



vorliegen. Es ist in Alkohol und Essigäther momentan löslich und  
auch kalter Eisessig löst es leicht. Chloroform nimmt in der Kälte  
eine mäßige Menge in der Wärme mehr auf. Wasser löst in der  
Kälte ziemlich leicht, in der Wärme leicht, kaltes Benzol schwer,

warmes leichter auf. Aus Wasser, Benzol und Ligroin läßt sich Monochlororcine krystallisieren. Es gibt die Homofluorescein-Reaktion mit Chloroform und alkoholischem Kali. In alkalischer Lösung oxydiert es sich schwerer als Orcine. Hierbei entsteht ein Körper, über den später in anderem Zusammenhang berichtet werden soll.

Einwirkung von salpetriger Säure in alkalischer Lösung auf Monochlororcine. 4.8 g Monochlororcine werden in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst, gut mit Eis gekühlt und eine gekühlte Lösung von 2.2 g Kaliumhydroxyd in absolutem Alkohol zugefügt. Sofort kamen zum Gemisch 3.6 g Amylnitrit. Alsbald beginnt die Ausscheidung eines orangegelben Kaliumsalzes, dessen Menge sich vermehrt. Nach 3-stündigem Stehen wurde abgesaugt und das Produkt mit Alkohol-Äther, dann mit reinem Äther gewaschen. Nach dem Trocknen wog das entstandene Produkt 4.5 g. Es ließ sich aus verdünntem Alkohol (9 Tle. absoluten Alkohol + 1 Tl. Wasser) umkrystallisieren und war dann rein. Die Kaliumbestimmung wies darauf hin, daß 1 Molekül salpetriger Säure mit 1 Molekül Monochlororcine reagiert hatte, und daß das Kaliumsalz des Nitroso-monochlororcins vorliegt.

0.3828 g Kaliumsalz: 0.1457 g  $K_2SO_4$ .

$ClC_7H_5NO_3K$ . Ber. K 13.33. Gef. K 17.08.

Das Kaliumsalz ist in Wasser leicht und in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, außer Eisessig, schwer oder nicht löslich. Die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes gibt mit Metallsalzen farbige Niederschläge. Der mit Silbernitrat ist rotbraun und körnig, der mit Nickelsulfat rotbraun und körnig. Mit Kobaltsulfat entsteht ein dunkelrotbrauner, körniger Niederschlag usw.

Monochlor-nitrosoorcine (1-Methyl-2-nitroso-6-chlor-3.5-dioxybenzol) wurde aus seinem Kaliumsalz mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Man löst das Kaliumsalz in möglichst wenig Wasser, filtriert, kühlt ab und säuert mit verdünnter Säure an. Es scheidet sich ein citronengelbes Pulver ab, das abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Aus 5.4 g Kaliumsalz entstanden 4 g freie Nitrosoverbindung. Sie ließ sich aus einem Gemisch von 1 Tl. Alkohol und 9 Tln. Wasser umkrystallisieren. So entstanden gelbe Kryställchen, die sich beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen dunkler färbten, kurz vor dem Schmelzpunkt dunkelrot wurden und bei 159—160° schmolzen. Bei 165° trat unter Aufblähen Zersetzung ein.

I. 0.1206 g Sbst.: 0.1987 g  $CO_2$ , 0.0402 g  $H_2O$ . — II. 0.1192 g Sbst.: 0.1946 g  $CO_2$ , 0.0381 g  $H_2O$ . — 0.1649 g Sbst.: 10.7 ccm N (18°, 743 mm).

$C_7H_6O_3NCl$ . Ber. C 44.8, H 3.2, N 7.47.  
 Gef. » I. 44.93, II. 44.52, » I. 3.7, II. 3.6, » 7.34.

Das Monochlor-(*iso*-)nitroso-orcin ist sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Essigäther und heißem Eisessig. Chloroform löst in der Kälte mäßig, in der Hitze leichter auf. In Benzol, Xylol und Schwefelkohlenstoff ist die Verbindung auch in der Hitze schwer löslich. Aus Benzol krystallisieren die geringen aufgenommenen Mengen beim Erkalten wieder aus. Wasser löst in der Kälte wenig, in der Wärme mehr auf, die Lösungen röten Lackmus, die Verbindung selbst zersetzt Sodalösung schon in der Kälte.

Wird die Verbindung mit Phenol und konzentrierter Schwefelsäure auf freier Flamme gelinde erhitzt, so tritt eine Farbenvertiefung ein. Beim Verdünnen und Zusetzen von Alkali entsteht eine tief rote Lösung, die beim Schütteln von der Glaswand bläulich abläuft. Beim starken Verdünnen bildet sich eine stark fluorescierende Lösung, die einer alkalischen Eosinlösung ähnlich ist.

Reduktion des Chlor-nitroso-orcins. Als das Chlornitrosoorcine in der üblichen Weise mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert wurde, ergab es sich, daß gleichzeitig mit der Reduktion der Nitrosogruppe eine Eliminierung des Chlors aus dem Kern stattfand. Daher reduzierten wir nur mit Zinnchlorür und bei niedriger Temperatur. Folgende Vorschrift gab gute Resultate: 1.2 g Chlornitrosoorcine wurden in 5 ccm absolutem Alkohol unter Erhitzen und Wiederabkühlen gelöst. Diese Lösung wurde in eine Lösung von 15 g krystallisiertem Zinnchlorür in 40 ccm absolutem Alkohol in 3—4 Portionen unter Eiskühlung eingetragen. Es findet allmählich Reduktion statt, und die Reaktionsflüssigkeit ist am anderen Tag schmutzig-braun gelb. Nun wurde der Alkohol im Vakuum bei 30—40° völlig abdestilliert, die Masse in Wasser gelöst, 5 ccm konzentrierte Salzsäure zugegeben und das Zinn bei mäßiger Wärme mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Nach dem Filtrieren und Auswaschen des Zinnniederschlags wurde das Filtrat im Vakuum unter Durchleiten von Wasserstoff eingedampft, wobei die farblose Flüssigkeit sich orange gelb färbte. Aus der stark eingeeengten Lösung schied sich ein nadelförmiges Chlorhydrat ab, das abgesaugt und über Kalk und Schwefelsäure getrocknet wurde.

Das salzsaure 6-Chlor-4-amido-orcin bildet feine, weiße Nadelchen, die sich in wäßriger Lösung durch den Sauerstoff der Luft sehr leicht oxydieren.

Oxydation des 6-Chlor-amido-orcins zum Chinon. Je 0.63 g Chlorhydrat wurden in 20 ccm Wasser gelöst, die Lösung filtriert, in einen Schütteltrichter gegeben, schwach alkalisch gemacht und sofort wieder mit Schwefelsäure neutralisiert. Dann kamen 2.5 ccm konzentrierte Schwefelsäure in 30 ccm Wasser gelöst hinzu und die Flüssigkeit wurde mit Äther überschichtet. Als nun eine Lösung von 1.5 g Kaliumbichromat in 20 ccm Wasser zugegeben

wurde, entstand sofort eine Dunkelfärbung, und nach dem Schütteln färbte sich der Äther dunkelgelb. Nachdem dreimal ausgeäthert war, wurde die ätherische Flüssigkeit getrocknet und fast ganz abdestilliert. Dabei hinterblieben rubinrot gefärbte Krystalle, die sich aus Benzol umkrystallisieren ließen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren schmolz der Körper konstant bei 165—166° unter Zersetzung. Die Analyse stimmte aus Chlor-oxy-toluchinon:

0.1046 g Subst.: 0.1871 g CO<sub>2</sub>, 0.0311 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>Cl. Ber. C 48.7, H 2.9.  
 Gef. • 48.78, » 3.3.

Wie im Schmelzpunkt, so unterscheidet sich dies 6-Chlor-3-oxy-toluchinon auch in seinen sonstigen Eigenschaften wesentlich von dem Chlor-oxy-toluchinon aus salzsaurem Amidoorein. Es ist viel dunkler in der Eigenfarbe und der Farbe seiner alkalischen Lösungen. Es ist nicht identisch, sondern isomer mit Chloroxytoluchinon aus Amidooreinchlorhydrat.

#### 40. C. Mannich und R. Kuphal:

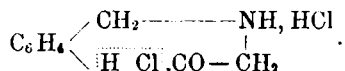
##### Zur Kenntnis der Chloride von Aminosäuren.

[Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. Januar 1912.)

Die Chloride der Aminosäuren, deren Entdeckung E. Fischer zu verdanken ist<sup>1)</sup>, sind bisher im wesentlichen nur zum Aufbau peptidartiger Verbindungen benutzt worden. Man hat daher im allgemeinen nur solche Aminosäuren in die salzsauren Salze ihrer Chloride übergeführt, die als Eiweiß-Spaltstücke bekannt sind.

In der vorliegenden Arbeit sollte der Versuch gemacht werden, die salzsauren Salze der Chloride des Benzyl-glycins und ähnlicher Aminosäuren für eine Isochinolin-Synthese zu verwenden, in der Hoffnung, im Sinne folgenden Schemas einen Ringschluß bewirken zu können:



Es stellte sich indessen heraus, daß der Reaktionsverlauf ein ganz anderer war.

Von Aminosäuren wurden zunächst Benzyl-glycin und 3.4-Methylendioxy-benzyl-glycin in Betracht gezogen. Das letztere

<sup>1)</sup> B. 38, 2914 [1905].