

Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Resorcindiäthyläther und Triäthylresorcin

von

Alfred Kraus.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. Adolf Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juli 1891.)

Herzig und Zeisel¹ haben bei der Äthylirung des Resorcins mit einem grossen Überschuss an Jodäthyl und Kali neben anderen Producten eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_2$ erhalten, welche von ihnen als ein Gemenge des Äthylresorcindiäthyläthers und eines Diäthylresorcinmonoäthyläthers der secundär-tertiären Form angesehen wird.

Es war jedoch den genannten Autoren weder möglich, diese beiden Producte durch Destillation zu trennen, noch auch etwa in Form ihrer Derivate jedes für sich nachzuweisen. Sie mussten sich begnügen, die Zusammensetzung dieses Gemisches auf indirectem Wege durch die Elementaranalyse und Äthoxylbestimmung zu erschliessen.

In der Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Herzig-Zeisel'sche Triäthylresorcin hat sich nun ein Weg geboten, wenigstens die eine der Componenten in gut definirter Form, nämlich als Nitrosoäthylresorcinmonoäthyläther abzuscheiden und weiter zu untersuchen.

Resorcindiäthyläther wurde bereits von Aronheim² nitrosirt.

Er liess auf die verdünnte essigsaure Lösung des Äthers die berechnete Menge Salpetrigsäurelösung (welche in 100 Theilen 11 Theile N_2O_3 und 89 Theile H_2SO_4 enthielt) in der Kälte ein-

¹ Monatshefte, XI, 291.

² Berliner Berichte, XII, 30.

wirken und erhielt so ein in Wasser und anderen indifferenten Lösungsmitteln unlösliches gelbes, krystallinisches Product von der Zusammensetzung $C_8H_9NO_3$, welches sich in Alkalilauge mit braunrother Farbe löste und durch concentrirte Salpetersäure in einen Dinitroresorcinmonoäthyläther von phenolischem Charakter übergeführt wurde.

Von Weselsky und Benedikt¹ wurde der Resorcindiäthyläther auf eine andere Art nitrosirt.

Sie liessen auf denselben Amylnitrit und Salzsäure in alkoholischer Lösung unter Kühlung einwirken und erhielten auf diese Weise dasselbe Product, welches Aronheim dargestellt hatte. Durch Einleiten salpetrigsaurer Dämpfe in Äther, welcher sehr fein vertheilten Nitrosoresorcinäther suspendirt enthielt, gelang es obgenannten Chemikern, einen Mononitrosoresorcinmonoäthyläther zur Darstellung zu bringen.

Da sowohl das Aronheim'sche Dinitroproduct, wie auch der Mononitrosoresorcinäther Phenole sind, so muss geschlossen werden, dass auch die Muttersubstanz dieser beiden Derivate ein freies phenolisches Hydroxyl enthält.

Die Annahme, dass die Löslichkeit der ursprünglichen Verbindung in Lauge auf der Gegenwart einer Isonitrosogruppe beruhe, und dass jenes der Sauerstoffatome, welches nicht als Äthoxyl vorhanden ist, in Form einer CO-Gruppe in der Verbindung vorhanden sei, wird durch die Beobachtung von Aronheim, dass der Körper die für alle wahren Nitrosoverbindungen charakteristische Liebermann'sche Reaction zeigt, widerlegt. Demzufolge spricht auch Aronheim denselben als einfach nitrosirten Monoäthyläther des Resorecins an.

Einen directen Beweis jedoch für die Gegenwart eines freien Hydroxyls hat er nicht erbracht, ebensowenig war es ihm möglich, die Stellung der Nitrosogruppe zu ermitteln. Er versuchte zwar das Nitrosoproduct zu dem entsprechenden Amin zu reduciren, dieses war jedoch wegen seiner Unbeständigkeit einer weiteren Untersuchung unzugänglich.

Bevor ich an die Untersuchung des oben erwähnten Triäthylresorcins herantrat, habe ich theils zu meiner Orientirung,

¹ Monatshefte, 1880, S. 896.

theils um die Lücken der Aronheim'schen Versuche auszufüllen, die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Resorcindiäthyläther studirt.

Ich erhielt — allerdings in etwas anderer Weise als der genannte Forscher — den Nitrosoresorcinmonoäthyläther mit wesentlich denselben Eigenschaften, die Aronheim angibt, nur bezüglich der Löslichkeit des Körpers wichen meine Beobachtungen von den seinigen ab.

Daneben entstand unter den von mir eingehaltenen Versuchsbedingungen auch ein Nitrosoresorcindiäthyläther, den Aronheim offenbar nicht beobachtet hat, da er ausdrücklich das Fehlen dieser Verbindung unter den Reactionsproducten der salpetrigen Säure mit Resorcindiäthyläther auffallend findet.

Aus dem Nitrosoresorcinmonoäthyläther konnte ich nach der Baumann'schen Methode ein wohl charakterisirtes Benzoylderivat gewinnen, überdies habe ich die Gegenwart einer Äthoxylgruppe nachzuweisen vermocht. Mit Rücksicht auf die bei Phenolen in neuerer Zeit beobachteten Umlagerungen und auf die Thatsache, dass die salpetrige Säure auffallenderweise schon in der Kälte eine der sonst so fest gebundenen Äthoxylgruppen des Resorcindiäthyläthers abspaltet, demnach dieser Körper sich als ein energisch wirkendes Reagens erweist, im Hinblick endlich auf bekannte Atomverschiebungen, welche die salpetrige Säure bei Verbindungen, die anderen Körperclassen angehören, herbeiführt, dürfte die Bestimmung des Äthoxylgehaltes der Aronheim'schen Nitroverbindung wohl nicht als überflüssig erscheinen.

Nach Aronheim's und meinen Versuchen steht es nun fest, dass dem Nitrosoresorcinmonoäthyläther die durch diesen Namen angedeutete Constitution zukommt.

Der durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Herzig-Zeisel'sche Triäthylresorcin von mir gewonnene Körper enthält ebenfalls eine Äthoxylgruppe und ein freies Hydroxyl, welches durch die Darstellung des Monobenzoylderivates nachgewiesen wurde.

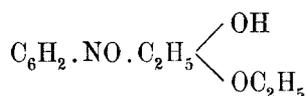
Durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure wurde dann das Chlorhydrat einer Base von der Zusammensetzung $C_{10}H_{15}NO_2$ erhalten, welches leidlich beständig ist.

Hydroxylamin und Phenylhydrazin sind auf das Product ohne Einwirkung, eine reactive CO-Gruppe demnach nicht vorhanden.

Durch die Einwirkung von concentrirter Salpetersäure konnte bloss Oxalsäure (qualitativ nachgewiesen) gewonnen werden.

Auch dieses Product, wie auch die anderen von mir dargestellten Nitrosoproducte zeigen die Liebermann'sche Reaction.

Alles dies zusammengenommen führt zur Formel



als dem Ausdrucke für die Constitution des Körpers. Die Entstehung desselben beweist, dass wirklich, wie Herzig und Zeisel dies angenommen, im Triäthylresorcinegemenge der Diäthyläther des Äthylresorcins enthalten ist. Der andere Gemengtheil scheint bei der Einwirkung der salpetrigen Säure in der Kälte nicht verändert zu werden. Die Untersuchung desselben, welche nach der Entfernung des einen Triäthylresorcins durch HNO_2 voraussichtlich keine allzu grossen Schwierigkeiten bereiten wird, behalten sich Herzig und Zeisel vor.

A. Einwirkung der salpetrigen Säure auf Resorcindiäthyläther.

Ausgegangen wurde vom Resorcindiäthyläther, welcher nach den Angaben von Herzig und Zeisel dargestellt und gereinigt worden war.

Ein Theil des Äthers wurde in 10 Theilen Eisessig gelöst und diese Lösung mit Salzsäuregas gesättigt. Hierauf wurde tropfenweise die doppelte Menge des berechneten salpetrigsauren Alkalis zugefügt, wobei stets gekühlt und der Kolben zeitweise geschüttelt wurde. Gleich nach den ersten Tropfen des salpetrigsauren Natrons entsteht Dunkelfärbung, bis die ganze Flüssigkeit von einem dunkelgrünen Niederschlag erfüllt ist.

Etwa eine halbe Stunde nach dem Eintragen des Nitrits geht die Farbe in eine kaffeebraune über, und die Reaction ist als beendet zu betrachten. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird filtrirt.

Aus dem weinrothen Filtrate konnte durch Schütteln mit Äther nur eine geringe Menge einer schmierigen, gefärbten Substanz isolirt werden, welche nicht weiter untersucht wurde.

Die am Filter zurückgebliebenen Krystalle hatten eine gelbgrüne Farbe; sie wurden mit verdünnter Kalilauge in der Kälte behandelt, worin sich der grösste Theil der Krystalle mit dunkelrother Farbe löste, ein Theil jedoch ungelöst blieb. Dieser in Lauge unlösliche Antheil wird später beschrieben werden; er erwies sich als der Nitrosoresorcinäthyläther. Die kalische Lösung schied, mit verdünnter HCl bis zur sauren Reaction versetzt, einen voluminösen lichtgelben Niederschlag ab, der die ganze Flüssigkeit erfüllte; er wurde abgesaugt und gewaschen.

Ogleich Aronheim angibt, dass sein Product in allen Lösungsmitteln, Lauge ausgenommen, unlöslich ist, so fand ich doch, dass die von mir dargestellte Verbindung sehr schön sowohl aus heissem Wasser, wie aus heissem Alkohol krystallisirt und daher sehr leicht rein erhalten werden kann.

Die aus Wasser erhaltenen Krystalle haben das Aussehen von mattgelben, dünnen Blättchen, während die aus Alkohol gewonnenen Krystalle heller sind und sich durch einen seidenartigen Glanz auszeichnen. Beim Erhitzen tritt bei ungefähr 150° Zersetzung ein, ohne dass die Substanz vorher schmilzt.

Nach der Elementaranalyse besitzt die Verbindung die Zusammensetzung eines Mononitrosoresorcinmonoäthyläthers $C_6H_3 \cdot NO \cdot OH \cdot OC_2H_5$.

I. 0·219 *g* der aus Alkohol umkrystallisirten, vacuumtrockenen Substanz lieferten 0·4615 *g* Kohlensäure und 0·1065 *g* Wasser.

II. 0·243 *g* derselben Substanz gaben bei der Äthoxylbestimmung 0·344 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3NO \cdot OH \cdot OC_2H_5$
	I.	II.	
C.	57·47	—	57·48
H.	5·40	—	5·38
OC_2H_5 . . .	—	27·10	26·94.

Nitrosoresorcindiäthyläther.

Bei der Darstellung des Nitrosoresorcicinmonoäthyläthers wurde erwähnt, dass ein Theil der Krystalle bei der Behandlung mit KOH sich als vollkommen unlöslich darin erwies.

Die am Filter gesammelten Krystalle zeigten eine heliotrope Farbe und wurden durch Waschen mit kaltem Alkohol so lange gereinigt, bis kein Geruch nach Resorcindiäthyläther bemerkbar war, wobei die Farbe in Blassrosa überging.

Die Verbindung löst sich unter theilweiser Zersetzung, die am Nachdunkeln erkennbar ist, in heissem Alkohol. Eine ähnliche Zersetzung scheint auch durch Einwirkung anderer indifferenten Lösungsmittel, falls sie warm angewendet werden, zu erfolgen.

Ich nahm daher vom Umkrystallisiren Abstand und unterwarf die Substanz nach dem Waschen mit kaltem Alkohol, der nur wenig davon aufnimmt, und Trocknen im Vacuum der Elementaranalyse.

I. 0·1975 *g* wie oben erwähnt gereinigter Substanz lieferten 0·446 *g* Kohlensäure und 0·11825 *g* Wasser.

II. 0·190 *g* aus Alkohol umkrystallisirter Substanz lieferten 0·4275 *g* Kohlensäure und 0·1105 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3 \cdot NO \cdot (OC_2H_5)_2$
	I.	II.	
C	61·57	61·36	61·53
H	6·65	6·46	6·66.

Die Ausbeute des Diäthyläthers ist weitaus geringer als die des Monoäthyläthers. Aus 100 Theilen Resorcindiäthyläther erhielt ich nach obiger Darstellungsweise ungefähr 60 Theile Nitrosoresorcicinmonoäthyläther und etwa 20 Theile Nitrosoresorcindiäthyläther. Der Diäthyläther schmilzt bei 122—123° und ist in der Kälte in Chloroform, Benzol und etwas schwerer in Äther löslich.

In concentrirter Schwefelsäure, wie auch in Salzsäure löst er sich mit intensiv blauer Farbe auf, eine Eigenschaft, die

übrigens viele Nitrosoderivate mit ihm gemein haben; durch Wasser entsteht wiederum Entfärbung. Der hiebei gebildete Farbstoff konnte nicht in passender Form isolirt werden.

Benzoylderivat des Nitrosoresorcinmonoäthyläthers.

Bei der Darstellung dieser Verbindung wurde folgenderweise vorgegangen:

Der Äther wurde in einer Stöpselflasche in der zehnfachen Menge 10%iger Natronlauge gelöst, dann die doppelte Menge des berechneten Benzoylchlorids nach und nach zugesetzt und die Flasche heftig geschüttelt. Bald fiel ein gelber, flockiger Niederschlag heraus, der sich bei weiterem Schütteln noch vermehrte. Die Krystalle wurden am Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Die aus Alkohol gewonnene Verbindung zeigte schöne gelbe Krystalle, die bei 155° schmolzen.

Die Elementaranalyse ergab, dass die Hydroxylgruppe des Nitrosoresorcinmonoäthyläthers hier durch den Benzoylrest ersetzt worden war.

I. 0·251 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten 0·610 *g* Kohlensäure und 0·105 *g* Wasser.

II. 0·295 *g* vacuumtrockener Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Limpricht 0·01563 *g* Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3 \cdot NO \cdot OC_2H_5 \cdot C_7H_5O_2$
	I.	II.	
C.	66·28	—	66·42
H.	4·65	—	4·79
N.	—	5·29	5·16.

B. Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Gemenge der Triäthylresorcine.

Herzig und Zeisel erhielten bei der Äthylirung des Resorcins nächst dem Resorcinäthyläther als zweite grössere Fraction ein bei 146—151° (19 *mm* Druck) übergehendes, gelbliches Öl, welches aber nicht homogen ist, sondern ein Gemenge von

wechselnden Quantitäten zweier Verbindungen darstellt, die sich durch die Zahl der Äthoxylgruppen von einander unterscheiden. Bei der Verbrennung lieferte das Öl Kohlenstoff- und Wasserstoffzahlen, die mit der von der Formel $C_6H_3(C_2H_5)_3O_2$ geforderten gut übereinstimmen.

Aus dem Äthoxylgehalte dieses Gemenges und seinem Verhalten gegen HCl und HJ glaubten Herzig und Zeisel mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen zu dürfen, dass hier die Verbindung $C_6H_3(C_2H_5).(OC_2H_5)_2$ also ein Homologes des Resorciindiäthyläthers, und zwar in grösserer Menge auftretend, und ferner die nur eine Äthoxylgruppe enthaltende Verbindung $C_6H_3(C_2H_5)_2(OC_2H_5).O$ vorliege.

Da diese Verbindungen sehr nahe liegende Siedepunkte haben, konnten sie durch fractionirte Destillation nicht getrennt werden.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, glaube ich in der Einwirkung der salpetrigen Säure einen Weg zur Trennung dieser Verbindungen ermittelt zu haben.

Nitrosoäthylresorcinmonoäthyläther.

Das Triäthylresorcin wurde in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols gelöst und in diese Lösung etwas mehr als ein Moleculargewicht einer Natriumnitritlösung für je ein Moleculargewicht Triäthylresorcin eintropfen gelassen. Die Mischung wird erwärmt und zu der warmen Lösung so lange tropfenweise concentrirte HCl zugesetzt, bis die Flüssigkeit eine braungrüne Färbung angenommen hat.

Nach beendeter Reaction verdünnt man mit Wasser, wobei sich die Flüssigkeit mit einem flockigen Niederschlag erfüllt, der anfangs grün gefärbt ist, beim Stehen jedoch eine rothgelbe Farbe annimmt.

Aus dem Filtrate der krystallinischen Ausscheidung gewann ich durch Ausäthern einen öligen Körper. Dieses Öl, sowie auch das den Krystallen noch anhaftende enthielt unzweifelhaft den zweiten Gemengtheil des Gemisches, von dem ich ausgegangen war; es wurde zur weiteren Untersuchung vorläufig beiseite gestellt.

Die am Filter gesammelten und gewaschenen Krystalle wurden in KOH gelöst, die kalische Lösung zur Beseitigung des emulsionirenden Öles mit Äther geschüttelt.

Die vom Äther abgezogene Lösung schied beim Ansäuern einen voluminösen, gelben Niederschlag ab. Derselbe löst sich in der Kälte nur in Alkalien, in der Wärme in Wasser und den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Aus heissem Benzol krystallisirt die Verbindung in schönen gelben Prismen und wurde in dieser Form der Elementaranalyse unterzogen.

- I. 0·2035 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·45775 *g* Kohlensäure und 0·1195 *g* Wasser.
- II. 0·2305 *g* bei 100° getrockneter Substanz ergab bei der Äthoxylbestimmung 0·5283 *g* Jodsilber.
- III. 0·2552 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach L i m p r i c h t 0·01896 *g* Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_6H_2.NO.C_2H_5.OH.OC_2H_5$
C.	61·35	—	—	61·53
H.	6·52	—	—	6·66
OC ₂ H ₅ ..	—	22·91	—	23·07
N.	—	—	7·42	7·18.

Wie vorausszusehen war, liegt hier das Nitrosoderivat des äthylirten Resoreinmonoäthyläthers vor, das in vieler Beziehung das vollkommene Analogon des Nitrosoresoreinmonoäthyläthers bildet. Seine Ausbeute betrug ungefähr 60% des Ausgangsmaterials.

Beim Erhitzen zersetzt sich der Körper bei ungefähr 150°, ohne vorher zu schmelzen. Behandelt man mit Reductionsmitteln, so entsteht eine Base, die viel beständiger ist als die analoge des Nitrosoresorcinäthers.

Salpetersäure oxydirt zu Nitroproducten; doch scheint die Oxydation hiebei nicht stehen zu bleiben, sondern bis zu Oxalsäure vorzuschreiten.

Benzoylderivat des Nitrosoäthylresorcinmonoäthyläthers.

Diese Verbindung wurde auf dieselbe Weise dargestellt wie die analoge des Nitrosoresorcinäthers.

Die Krystalle, welche denen der analogen Verbindung täuschend ähnlich sind, erwiesen sich als in KOH unlöslich und zeigten einen Schmelzpunkt von 141—142°.

Bei der Analyse lieferte die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz folgende Werthe:

- I. 0·2448 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten 0·613 *g* Kohlensäure und 0·130 *g* Wasser.
 II. 0·2855 *g* vacuumtrockener Substanz ergaben bei der Stickstoffbestimmung nach Limpricht 0·013907 *g* Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H_2 \cdot NO \cdot C_2H_5 \cdot OC_2H_5 \cdot C_7H_5O_2$
C.....	68·29	—	68·23
H.....	5·90	—	5·69
N.....	—	4·87	4·68.

Reduction des Nitrosoäthylresorcinmonoäthyläthers.

Ein Theil des Äthers wurde mit der doppelten Menge des berechneten Quantums klein zerschnittener Zinnfolie und mit der nothwendigen Menge HCl versetzt. Nach beendeter Reduction wurde mit Wasser verdünnt, in die Lösung Schwefelwasserstoffgas geleitet und vom abgeschiedenen Schwefelzinn abfiltrirt.

Durch Sättigen mit Na_2CO_3 wird die Base in weissen, krystallinischen Flocken abgeschieden, die sich an der Luft bald zersetzen und eine violette Farbe annehmen.

Es wurde daher das Filtrat vom Schwefelzinn durch Abdestilliren im Vacuum auf ein kleines Volumen eingeengt. Bald schieden sich weisse Blättchen des Chlorhydrats der Base ab, welche im Vacuum vollständig getrocknet und der Elementaranalyse unterzogen wurden.

I. 0·2205 *g* Substanz gaben 0·4475 *g* Kohlensäure und 0·132 *g* Wasser.

II. 0·30175 *g* Substanz lieferten bei der Chlorbestimmung 0·49881 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H_2NH_2 \cdot HCl, C_2H_5 \cdot OH \cdot OC_2H_5$
C	54·89	—	55·19
H	6·92	—	7·35
Cl	—	16·53	16·28.
