

## Über zwei Modificationen des Mononitroso- orcins

von

Dr. F. Henrich.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Februar 1897.)

Das Mononitrosoorcins beschreibt zuerst Ch. Kraemer<sup>1</sup> in seiner Arbeit »Über Phenolfarbstoffe«. Zur Darstellung desselben dampfte er moleculare Lösungen von Orcin und Ätznatron zur Syrupconsistenz ein, liess erkalten und mischte nun allmählig die entsprechende Menge Amylnitrit unter Umrühren zu. Die Heftigkeit der sofort eintretenden Reaction wurde durch Zugeben von Quarzsand gemildert. Die Reaction ist nach Kraemer's Angabe dann zu Ende, wenn eine in Wasser gelöste Probe der Reactionsmasse mit Schwefelsäure einen rothen Niederschlag gibt. Nach der weiteren Beschreibung, welche dieser Forscher von dem so gewonnenen Nitrosoorcins gibt, besteht dasselbe aus »kleinen dunkelrothen Prismen, welche, ohne zu schmelzen, bei 110° sich schwarz färben«. R. Nietzki und H. Maekler<sup>2</sup> stellten später das Nitrosoorcins von Neuem dar. Sie hatten die Erfahrung gemacht, dass bei der Einwirkung von Amylnitrit auf eine alkoholische Lösung von Resorzin und Ätznatron jede Temperaturerhöhung möglichst vermieden werden muss und arbeiteten deshalb bei der Darstellung des Nitrosoorcins nach derselben Methode stets »unter Eiskühlung«. Das bei der Reaction entstehende Natriumsalz wurde in Wasser gelöst und die Lösung angesäuert, wobei wahrscheinlich auch

---

<sup>1</sup> Ber. 17, 1875 (1884).

<sup>2</sup> Ber. 23, 723 (1890).

mit Eis gekühlt wurde. So erhielten Nietzki-Maekler das Mononitrosoorcins »in Form von gelben Nadeln, welche sich aus Alkohol umkrystallisiren lassen und bei 157° unter schwacher Verpuffung schmelzen«.

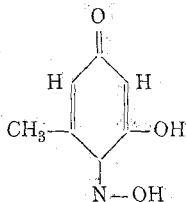
Ich habe den zuletzt erwähnten Versuch wiederholt und fand, dass beim Ansäuern einer wässerigen Nitrosoorcinsalzlösung bei Zimmertemperatur zuerst eine orangefarbige Fällung entsteht, welche voluminös ist und für kurze Zeit der Flüssigkeit eine breiartige Consistenz verleiht. Nach einiger Zeit hatte sich dieser orangegelbe voluminöse Niederschlag in einen rein gelben, körnigen verwandelt, welcher den Boden des Becherglases bedeckt und über welchem sich die klare, schwach gefärbte Mutterlauge befindet. Wenn man eine Probe der orangefarbenen Masse unter dem Mikroskope betrachtet, so erweist sie sich als ein Gemisch von rothen, büschelförmig aggregirten Nadelchen mit derben gelben Krystallen. Nach kurzer Zeit sind indessen die rothen Nadeln gänzlich verschwunden, und an ihrer Stelle befinden sich die gelben Krystalle. Es ist mir gelungen, auch die rothen Krystalle fast ausschliesslich darzustellen, und zwar so, dass sie sich längere Zeit unverändert aufbewahren lassen.<sup>1</sup> Sie entstehen, wenn man die siedend heisse Lösung des Salzes mit eben solcher verdünnter Schwefelsäure versetzt. Das Pulver der rothen Substanz färbt sich beim Erhitzen im Schmelzröhrchen bei 110° schwarz, wie dies Kraemer l. c. angegeben hat, wenn die Verbindung sehr unrein ist. Im Zustande grösserer Reinheit ändert sie aber bei dieser Temperatur (manchmal auch schon früher) ihre rothe Farbe augenfällig in gelb um und verhält sich dann wie das Pulver der gelben Substanz, von welcher Nietzki-Maekler l. c. angeben, dass sie bei 157° unter Verpuffung schmelze.

Die von Kraemer und Nietzki-Maekler ausgeführten Analysen, welche ich bei beiden Substanzen wiederholt habe, stimmen sowohl beim rothen, als auch beim gelben Körper auf die Formel des Mononitrosoorcins  $C_7H_7O_2NO$ . Die Moleculargewichtsbestimmung der zwei Modificationen wurde nach der

<sup>1</sup> Ber. 29, 989 (1896).

Beckmann'schen Siedepunktmethode ausgeführt und ergab für jede die einfache Moleculargrösse. Die gelbe Verbindung, welche nach einer von Herrn Prof. C. Doelter freundlichst ausgeführten krystallographischen Untersuchung optisch einaxig, wahrscheinlich tetragonal ist, habe ich  $\alpha$ -Mononitrosoorcin genannt. Die rothen Krystalle sind monoklin, stark dichroitisch und werden in Zukunft als  $\beta$ -Mononitrosoorcin angesprochen. Diese zwei Modificationen lassen bis jetzt nur physikalische und keine chemischen Verschiedenheiten erkennen. Die rothe Substanz ist durchwegs leichter löslich als die gelbe und hat den Charakter einer labilen Verbindung.

Sowohl  $\alpha$ - als  $\beta$ -Mononitrosoorcin gehen durch Salpetersäure in ein- und dasselbe Dinitroorcin über und geben bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure das gleiche Chlorhydrat des Amidoorcins. Dadurch ist bewiesen, dass in beiden Körpern die Stellung der Substituenten des Benzolkernes die gleiche ist. Schon früher ist dem Mononitrosoorcin die Formel eines Oxytoluchinonoxims



gegeben worden, und mit derselben stehen alle Reactionen in bestem Einklange.

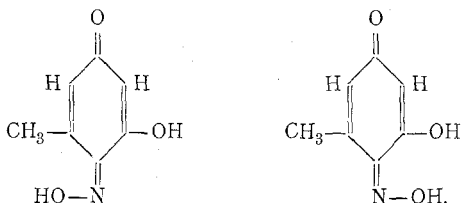
Drei Arten der Erklärung boten sich für diese Isomerie, nämlich:

1. Dimorphie,
2. Stereoisomerie,
3. Tautomerie.

Von der Dimorphie möchte ich so lange absehen, als sich auf andere Art eine Erklärung der beiden Verbindungen einwandfrei geben lässt.

Zuerst dachte ich an Stereoisomerie. Geht man von der Ansicht von Hantzsch und Werner aus, dass die drei Valenzen des Stickstoffs nicht in einer Ebene liegen, sondern

etwa die Richtung dreier Kanten eines Tetraëders haben, in deren Schnittpunkte sich das Stickstoffatom befindet, so sind im Sinne dieser Theorie zwei Isomeren sehr wohl denkbar. Zwei Valenzen der Oximidogruppe sind an das Kohlenstoffatom des Benzolkernes gebunden, und nun kann die dritte, mit der Hydroxylgruppe gesättigte Valenz bei dem einen Isomeren nach der Methyl-, bei der anderen nach der Hydroxylgruppe gerichtet sein, wie dies durch die folgenden zwei Formelbilder veranschaulicht wird:



Eine Verbindung der letzteren Formel müsste leichter Wasser abspalten können als eine der ersteren.

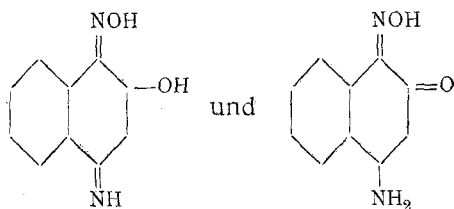
Stereoisomere Chinonoxime hat nun vor zwei Jahren F. Kehrman<sup>1</sup> in einigen Abhandlungen zuerst beschrieben. In ihren physikalischen Eigenschaften stimmen diese Körper mit den meinigen nur wenig überein, in chemischer Hinsicht sind dieselben noch zu wenig untersucht, um einen eingehenden Vergleich zu ermöglichen. Kehrman stellt eine ausführliche Abhandlung in Aussicht. Wären  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mononitrosoorcin im Sinne obiger Formeln isomer, so hätte man nach Analogie mit anderen stereoisomeren Oximen erwarten können, dass sich stereoisomere Derivate darstellen lassen würden. Es haben solche indessen bis jetzt nicht gewonnen werden können. Die Darstellung der Diacetyl-, Dibenzoyl- und Dimethylderivate wurde mehrfach variirt und sowohl von der einen als auch von der anderen Modification ausgegangen, aber es entstanden diese Derivate immer nur in einer Form. Diese Thatsachen veranlassten mich, die früher geäußerte Ansicht,<sup>2</sup> dass Stereoisomerie der Grund der Verschiedenheit

<sup>1</sup> Ber. 27, 217 (1894); 28, 340, 1547 (1895), s. a. Lieb. Ann. 279, 27.

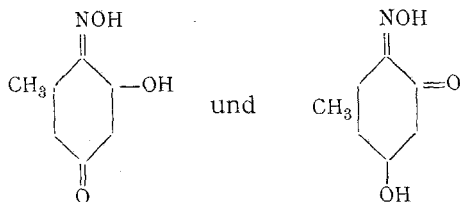
<sup>2</sup> Ber. 29, 989.

der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modification ist, aufzugeben. Bei der Annahme einer später zu besprechenden Tautomerie erklären sich ausserdem die Reactionen dieser Verbindungen sehr gut.

Was nun die Erklärung der vorliegenden Isomerie durch Tautomerie anbetrifft, so kann man die Annahme, dass die eine Modification des Mononitrosoorcins eine wirkliche Nitrosoverbindung, d. h. ein Körper mit einer NO-Gruppe, die andere aber ein Isonitrosoderivat, d. i. ein Chinonoxim sei, ohne weiters zurückweisen. Weder  $\alpha$ - noch  $\beta$ -Nitrosoorcins haben die geringste Ähnlichkeit mit den wahren Nitrosoverbindungen der aromatischen Reihe, von denen ja mehrere bekannt sind. Beide müssen vielmehr als Isonitrosoverbindungen angesehen werden. Nun haben F. Kehrmann und M. Hertz<sup>1</sup> vor kurzer Zeit zwei Oxime des Oxynaphtochinonimides beschrieben, welche dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mononitrosoorcins in mancher Hinsicht ähnlich zu sein scheinen. Sie stellen für ihre Körper die Formeln



auf und glauben, dass die Isomerie der zwei Nitrosoorcine »vorläufig wohl ebenfalls am einfachsten durch die Annahme einer Desmotropie entsprechend den beiden Formeln«



erklärt werden. Nach dem gegenwärtigen Stande meiner Untersuchung kann ich diese Ansicht nicht theilen. Nach diesen zwei Formeln müssten sich zwei verschiedene Diacetyl-, Dimethyl- etc.

<sup>1</sup> Ber. 29, 1415 (1896).

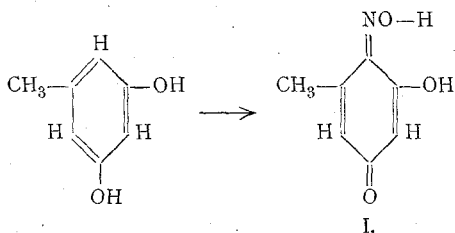
Derivate darstellen lassen, was aber nicht gelang. Folgenden Versuch führe ich an. Je 1 g rothes und gelbes Mononitrosoorcins wurden durch Siebe gleicher Maschengrösse gebeutelt und mit 10  $cm^3$  Essigsäureanhydrid übergossen. Es war keine Einwirkung — auch keine umlagernde — zu bemerken. Die Temperatur der Reaktionsmassen war auf  $+2^\circ$  gebracht worden, als zu jeder ein gleich grosser Tropfen concentrirte Schwefelsäure gegeben wurde. In beiden Fällen trat nunmehr allmählig Lösung ein, und zwar mit gleicher Geschwindigkeit. Kurze Zeit nach vollkommener Lösung begann bei beiden Versuchen fast gleichzeitig die Ausscheidung gelber Krystalle des Diacetylderivates, welche sofort mikroskopisch untersucht und als vollkommen identisch befunden wurden. Auch der Schmelzpunkt war bei beiden Präparaten  $115-117^\circ$ . Inzwischen hatte sich die Ausscheidung in den zwei Reaktionsmassen gleichartig vermehrt, und eine nochmalige eingehende Untersuchung ergab die völlige Identität der erhaltenen Producte. Ich bin der Ansicht, dass auf irgend eine Weise doch wenigstens ein Gemisch zweier verschiedener Diacetylderivate hätten erhalten werden müssen, wenn die Interpretation von Kehrman und Hertz richtig wäre. Ein strenger Beweis für die Unrichtigkeit derselben ist durch meine Versuche allerdings nicht erbracht, aber sie erscheint wenig wahrscheinlich.

Sodann bemerke ich, dass beim  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mononitrosoorcins ein Unterschied in der Löslichkeit in Alkali nicht constatirt werden konnte. Gleiche Gewichtsmengen beider Modificationen, welche durch Siebe gleicher Maschengrösse gebeutelt waren, lösten sich in  $\frac{1}{1}$ ,  $\frac{1}{10}$  und  $\frac{1}{100}$  normaler, kalter, verdünnter Natronlauge mit gleicher Geschwindigkeit auf. Es war dies beim Nitrosoorcins zu erwarten. Das Orcins ist ein schwach saurer Körper und wird erst durch den Eintritt einer Nitroso-Gruppe zu einer verhältnissmässig starken Säure. Die Natronlauge wirkt nun jedenfalls zuerst auf die Isonitroso-Gruppe salzbildend und somit lösend ein. Dadurch wird sich der zeitliche Verlauf der Einwirkung des Alkalis auf die in *o*- oder *p*-Stelle befindliche Hydroxyl-Gruppe dem Auge entziehen.

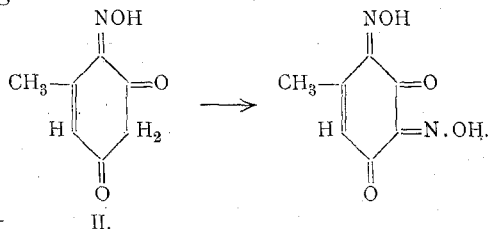
Es ist indessen beim  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mononitrosoorcins noch eine andere Art von Tautomerie denkbar, welche die bisher

beobachteten Reactionen recht befriedigend erklärt. Zur Ableitung derselben wollen wir den Verlauf der Nitrosierung des Orcins näher betrachten.

Tritt eine Isonitrosogruppe in das Orcin ein, so setzt sie sich in *p*-Stellung zur ersten Hydroxylgruppe fest. Nun hat aber das Orcin (Resorcin und ähnlich constituirte Körper verhalten sich analog) die Fähigkeit, noch eine zweite Isonitrosogruppe aufzunehmen. Diese zweite Gruppe tritt aber nicht mehr in *p*-Stellung zum zweiten Hydroxyl, sondern, wie v. Kostanecky<sup>1</sup> sehr überzeugend nachgewiesen hat, an dasjenige Kohlenstoffatom, welches zwischen den beiden mit Sauerstoff verbundenen Atomen sitzt. Das Dinitrosoorcins hatte man bisher durch Einwirkung von freier salpetriger Säure auf Orcin erhalten. Ich fand, dass es auch aus Orcin mit zwei Molekülen Amylnitrit und Kali, sowie aus Mononitrosoorcins und je einem Moleküle dieser beiden Ingredienzien in Form seines Kaliumsalzes erhalten werden kann. Die Constitution des Dinitrosoorcins ist von v. Kostanecky durch die Darstellung des Toluchinontetroxims sicher bewiesen. Die successive Nitrosirung des Orcins lässt sich nur durch die schon seit längerer Zeit gemachte Annahme erklären, dass das Orcinmolekül in verschiedenen tautomeren Zuständen existirt. Man kann den Verlauf der Nitrosirung nun wie folgt darstellen:



Umlagerung in



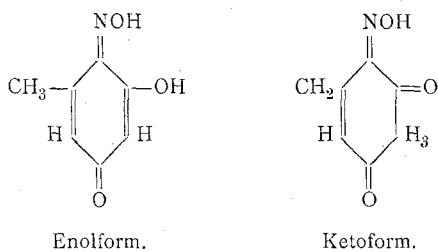
<sup>1</sup> Ber. 20, 3133.

Wird nun die Form I fixirt, indem man die Hydroxylgruppe in eine Methoxylgruppe überführt, so kann die Bildung eines Diisonitrosoderivates nicht mehr erfolgen, was den That-sachen, welche im experimentellen Theile beschrieben sind, entspricht. Es ist also sehr wohl möglich, dass das Mononitrosoorcins in zwei tautomeren Modificationen vorkommt, welche durch die Formeln I und II dargestellt werden. Die Tautomerie ist hier durch den labilen Charakter der Gruppe  $-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-$  bedingt, welche sich leicht in die Ketoform  $-\text{CO}-\text{CH}_2-$  umlagert, wie das in neuerer Zeit besonders durch die Untersuchungen von Claisen und Wislicenus über Oxymethylenverbindungen nachgewiesen worden ist. Nimmt man nun an, dass das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mononitrosoorcins im Sinne der Formeln I und II tautomer sind, so erklären sich auch folgende auffallende That-sachen. Mononitrosoorcins gibt nur ein Monokaliumsalz, auch wenn man es mit einem grossen Überschusse von Kaliumalkoholat oder Kalilauge behandelt. Es ist mir auf keine Weise gelungen, ein Dikaliumsalz zu isoliren, wie es doch nach Formel I zu erwarten wäre. Dennoch scheint ein Dikaliumsalz in alkalischer Lösung zu existiren. Darauf deutet die veränderte moleculare Leitfähigkeit einer wässerigen Lösung von Nitrosoorcinkalium oder -natrium, welche ein Äquivalent überschüssiges Kali enthält, im Vergleich zu der Summe der molecularen Leitfähigkeiten der entsprechenden Nitrosoorcinsalz- und Alkalilösungen. Mit diesen Formeln stehen auch die experimentellen Befunde in Einklang, dass sich nur ein Diacetyl-, Dibenzoyl- und Dimethylnitrosoorcins, trotz mannigfacher Variation der Versuchsbedingungen, darstellen liessen. Bei diesen Körpern ist die Form I fixirt und in Folge dessen der Umlagerung in Form II unmöglich. Allerdings könnte man tautomere Monoalkyl- oder Monoacetyl-derivate, bei denen der Oxalkyl- oder Essigsäurerest am Stickstoffatom sitzt, erwarten. Diese Derivate sind leicht zersetzlich oder nicht leicht in gut krystallisirter Form zu erhalten. Bei dem Monoacetylderivat wurde ein Gemisch von rothen und gelben Krystallen erhalten, es hat sich aber bis jetzt, trotz mehrfacher Versuche, noch nicht feststellen lassen, ob wirklich zwei isomere Monoacetyl-derivate oder ein Gemisch von Mono-



acetylderivat und rothem Nitrosoorcine vorlag. Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mononitrosoorcine wurden Producte von sehr unerfreulichen Eigenschaften erhalten, und es war bis jetzt noch nicht möglich, einen Unterschied im Verhalten der beiden Modificationen zu beobachten. Die Versuche sollen indessen noch variirt und auf Semikarbazid ausgedehnt werden. Auch gegen Eisenchlorid verhalten sich beide Modificationen vollkommen gleich. Durch die Reactionsfähigkeit der Oximidogruppe werden, wie es scheint, die Reactionen der labilen Gruppen  $-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-$  und  $-\text{CO}-\text{CH}-$  bei den beiden Mononitrosoorcinen verdeckt.

Ich nehme deswegen vorläufig an, dass das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mononitrosoorcine im Sinne folgender Formeln tautomer sind:



Die weitere Untersuchung der Körper muss lehren, ob sich diese Interpretation halten lässt.

## Experimenteller Theil.

### Mononitrosoorcinkalium.

12 g krystallisirtes Orcin  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (1 Mol.) werden in einem Becherglase in 40  $\text{cm}^3$  absolutem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 6 g gepulvertem Ätzkali (entsprechend 1 Mol. KOH) in möglichst wenig absolutem Alkohol vermischt. Man kühlt mit Eiswasser ab und setzt nach einiger Zeit 12 g frisch destillirtes Amylnitrit (etwas mehr als 1 Mol.) auf einmal zu. Nachdem tüchtig umgerührt worden ist, überlässt man die Reactionsflüssigkeit sich selbst. Schon nach wenigen Minuten scheiden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit und an den Wänden Complexe kleiner Krystalle aus, welche sich rasch

vermehrten. Im Laufe einer halben Stunde ist die Reaktionsmasse so erstarrt, dass man das Becherglas umdrehen kann, ohne ein Herausfliessen befürchten zu müssen. Nach zwei- bis dreistündigem Stehen in der Kälte wird abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen. Das so erhaltene Nitrosoorcinkalium krystallisirt man zur Reinigung zweckmässig noch einmal aus der 15—20fachen Menge verdünnten Alkohols (1 Theil Alkohol auf 1 Theil Wasser) um und erhält schöne hellorange Blättchen, welche in der achtfachen Menge Wasser löslich sind. Dieselben sehen unter dem Mikroskope ganz einheitlich aus. Aus 12 g krystallisirtem Orcin entstanden 15·5 g Rohproduct, während sich 16·2 g berechnen.

0·2904 g Nitrosoorcinkalium gaben 0·1329 g  $K_2SO_4$ .

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
K.....	20·46	20·57

Die wässerige Lösung dieses Kaliumsalzes gibt mit Metallsalzlösungen gefärbte Niederschläge.

Mit Eisenvitriollösung entstand eine körnige dunkelgrüne Fällung, mit Eisenchloridlösung ein flockiger braungelber Niederschlag, während Nickelsulfatlösung ein dunkelrothbraunes flockiges Salz und Kobaltsulfat einen hochrothen körnigen Körper erzeugte. Quecksilberchlorid fällte matt-dunkelorange, Kupferacetat gab einen grossflockigen kastanienbraunen Niederschlag, und mit Silbernitrat wurde eine hellorange körnige Masse erhalten.

Die Analyse des Mononitrosoorcinsilbers stimmte auf die Formel  $C_7H_6NO_3Ag$ .

0·2195 g Substanz lieferten 0·1119 g AgCl.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Ag.....	39·39	38·37

Das Nitrosoorcinnatrium kann entweder aus Nitrosoorcinnatrium und Natriumalkoholat oder so erhalten werden, dass man auf Orcin Ätznatron und Amylnitrit in der oben beschriebenen Weise einwirken lässt. Man krystallisirt es am besten aus stark verdünntem Alkohol oder Wasser um. Es scheidet sich in hochrothen Kryställchen aus.

0·2522 g Substanz lieferten 0·0993 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_3\text{Na}$	Gefunden
Na . . . . .	13·16	12·77

Ein Dikaliumsalz des Nitrosoorcins wäre nach allen Formeln, welche ausser der Oximidogruppe eine Phenolhydroxylgruppe enthalten, zu erwarten gewesen. Gleichwohl liess sich ein Dikaliumsalz nicht in festem Zustande isoliren. Als ich auf 1 Mol. Orcin 1 Mol. Amylnitrit und 2 Mol. Ätzkali einwirken liess, schied sich nur das oben beschriebene Kaliumsalz aus. Weder durch Einwirkung gesättigter wässriger Kalilauge oder von Kaliumalkoholatlösung auf Nitrosoorcinkalium, noch durch Vermischen derselben Lösungen in grossem Überschusse mit einer Lösung von Nitrosoorcinnatrium in Alkohol, war ein Dikaliumsalz darzustellen. Die Analyse aller entstehenden Producte stimmte auf das Monokaliumsalz.

In wässriger Lösung scheint aber doch ein Dialkalisalz zu existiren, wie ich durch die Bestimmung der molecularen Leitfähigkeit eines Gemisches von gleichen Theilen  $\frac{1}{16}$  normales Nitrosoorcinnatriumsalzes und  $\frac{1}{13}$  normaler Alkalilauge fand. Ich bin hierbei einem Rathschlage des Herrn Dr. Th. Paul in Leipzig gefolgt, für welchen ich ihm auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank ausspreche.

Würden Ätzkali oder Ätznatron nicht mehr salzbildend auf Nitrosoorcinnatrium oder -Natrium einwirken, so müsste eine Mischung äquimolecularer Mengen beider — genügende Verdünnung vorausgesetzt — eine Leitfähigkeit besitzen, welche ganz oder nahezu gleich der Summe der Leitfähigkeiten der einzelnen Lösungen ist. In einer solchen Mischung wären zum

Beispiel Ionen von Natrium und Hydroxyl einerseits, sowie von Natrium und dem Nitrosoorcindereste andererseits anzunehmen. Fände aber Salzbildung statt, hätte also der Nitrosoorcinderest noch ein durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom, so würden sich ausser den genannten Ionen im Anfange noch Wasserstoffionen in der Nitrosoorcinkaliumlösung befinden. Die Salzbildung fände dann im Sinne der elektrolytischen Dissociationstheorie von Arrhenius so statt, dass sich die Wasserstoffionen mit den Hydroxylionen zu Molekülen von Wasser vereinigen. Es würden also diese Ionen, welche in den einzelnen Lösungen noch vorhanden waren, der Mischung entzogen werden. Da nun nach der Theorie der elektrolytischen Dissociation nur die Ionen es sind, welche die Leitung der Elektrizität bedingen, so müsste im Falle, dass Salzbildung stattfindet, die Leitfähigkeit der Mischung wesentlich von der Summe der Leitfähigkeiten der einzelnen Lösungen abweichen. Dies ist in der That der Fall. Ich stellte mir bei einem ersten, noch in Leipzig ausgeführten Versuche eine Lösung von  $\frac{1}{16}$  normalem Nitrosoorcinkalium und eine solche von  $\frac{1}{16}$  normalem Ätzkali dar. Je  $10\text{ cm}^3$  dieser Lösungen wurden mit  $10\text{ cm}^3$  Wasser verdünnt, und die moleculare Leitfähigkeit in mehreren Verdünnungen bestimmt. In der Columnne I der folgenden Tabelle befinden sich die molecularen Leitfähigkeiten des Nitrosoorcinkaliums, in der Columnne II diejenigen des Kaliumhydroxydes. Die Columnne III enthält die Werthe der Leitfähigkeit der Mischung von  $\frac{1}{16}$  normalem Nitrosoorcinkalium ( $10\text{ cm}^3$ ) und  $\frac{1}{16}$  normalem Ätzkali ( $10\text{ cm}^3$ ) in denselben Verdünnungen.

$\mu_v$	I	II	I+II	III	I+II—III
$\mu_{32}$	88·53	236·6	325·1	250·74	74·4
$\mu_{64}$	91·34	236·1	327·4	275·14	52·3
$\mu_{128}$	93·14	232·9	326·0	293·32	32·7

Man sieht, dass eine bedeutende Differenz zwischen der Summe der Leitfähigkeiten der einzelnen Lösungen und der Mischung, besonders im Anfang vorhanden ist. Die hier

verwendete Kalilauge war indessen nicht chemisch rein, und deshalb wiederholte ich die Versuche im hiesigen Institute mit dem Nitrosoorcinnatrium und chemisch reiner Natronlauge. Letztere wurde nach der Methode von Th. Paul<sup>1</sup> durch Auflösen von Natrium in kohlenstoffsaurem Wasser dargestellt. Columne I enthält wieder die molecularen Leitfähigkeiten von Nitrosoorcinnatrium, Columne II diejenigen der Natronlauge und Columne III die entsprechenden der Mischung ( $\frac{1}{16}$  normales Natriumsalz +  $\frac{1}{16}$  normale Natronlauge).

$\mu_v$	I	II	I+II	III	I+II—III
$\mu_{32}$	67·26	214·8	282·2	207·6	74·6
$\mu_{64}$	69·67	211·1	280·8	225·0	55·8
$\mu_{128}$	71·70	202·2	273·9	233·8	40·1
$\mu_{256}$	73·54	189·0	262·5	232·6	29·9

Die Abnahme der Differenz I+II—III liesse sich vielleicht so erklären, dass mit steigender Verdünnung das Dialkalisalz wieder unter Rückbildung von Alkalihydroxyd zerlegt wird, wie dies in ähnlicher Weise bei phosphorsauren Alkalien beobachtet wurde. Um zu sehen, wie die Verhältnisse bei einer Mischung von Natronlauge mit einem Körper, welcher kein ersetzbares Wasserstoffatom mehr besitzt, liegen, habe ich zuerst Lösungen von  $\frac{1}{16}$  normalem Natriumacetat und  $\frac{1}{16}$  normaler Natronlauge einzeln und dann in Mischung untersucht.

$\mu_v$	Natrium- acetatlösung I	Natron- lauge II	I+II	Mischung III	I+II—III
$\mu_{32}$	75·63	214·8	290·4	277·0	13·4
$\mu_{64}$	78·65	211·1	289·8	278·8	11·0
$\mu_{128}$	80·34	202·2	282·5	274·3	8·2
$\mu_{256}$	83·02	189·0	272·0	261·7	10·3

<sup>1</sup> Dr. Th. Paul, Habilitationsschrift, S. 9. Leipzig 1894.

Es ergab sich aus diesen Versuchen, dass die Leitfähigkeit der Mischung nicht genau gleich der Summe der Leitfähigkeiten der Componenten ist, aber weitaus annähernder als bei dem Gemisch von Nitrosoorcinsalz und Alkali. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass in wässriger Lösung ein Dialkalisalz des Nitrosoorcins existirt. Ich bemerke noch, dass den erwähnten letzten beiden Versuchsreihen nur eine relative Genauigkeit zukommt, da ich kein genügend reines Wasser erhalten konnte.

Schliesslich führe ich noch die moleculare Leitfähigkeit des Nitrosoorcinkaliums, welche in Leipzig bestimmt wurde, an:

$$\begin{aligned}\mu_{32} &= 88.75 \\ \mu_{64} &= 91.38 \\ \mu_{128} &= 93.66 \\ \mu_{256} &= 95.54 \\ \mu_{512} &= 97.59 \\ \mu_{1026} &= 99.81.\end{aligned}$$

### Dinitrosoorcinkalium.

Wie es scheint, liefert Orcin, wenn man es in saurer Lösung mit nur 1 Mol. salpetriger Säure behandelt, nur Dinitrosoorcin. Auf diese Thatsache hat schon v. Kostanecky<sup>1</sup> hingewiesen, und ein Versuch, den ich in dieser Richtung nach der Methode von Bridge<sup>2</sup> anstellte, lehrte mich dasselbe. Arbeitet man aber in alkalischer Lösung, so kann man ganz nach Belieben Mono- oder Dinitrosoorcin gewinnen, je nachdem man auf 1 Mol. Orcin je 1 Mol. Ätzkali und Amylnitrit oder je 2 Mol. derselben anwendet, eine Thatsache, welche bisher noch nicht bekannt war. Die ausschliessliche Darstellung des Dinitrosoorcins gelingt indessen nur dann, wenn man gewisse Versuchsbedingungen einhält. Vor Allem ist zur Kühlung eine Kältemischung von Eis und Kochsalz und ein grosser Überschuss von Ätzkali, mindestens 2 $\frac{1}{2}$  Mol. Ätzkali (KOH) zum sicheren Gelingen des Versuches nothwendig. Trägt man diesen zwei Erfordernissen nicht Rechnung, so entstehen stets beträchtliche Mengen von

<sup>1</sup> Ber. 20, 3134.

<sup>2</sup> Lieb. Ann. 277, 85 (1893).

rothem Mononitrosoorcinkalium neben dem grünen Kaliumsalze der Dinitrosoverbindung. Selbstverständlich kann man Dinitrosoorcinkalium auch aus Mononitrosoorcinkalium und Amylnitrit erhalten. Man muss hier indessen das Kaliumsalz in verdünntem Alkohol lösen und dann unter starker Abkühlung überschüssiges Kali und das Nitrit einwirken lassen. Die Ausbeuten sind auf diese Weise geringer, weil viel Flüssigkeit zur Auflösung des Nitrosoorcinkaliums erforderlich ist.

6 g krystallisirtes Orcin wurden in einem Becherglase in 25  $cm^3$  Alkohol gelöst und mit 7 g Ätzkali in circa 15  $cm^3$  Alkohol gelöst, vermischt. Man kühlt mit Eis und Kochsalz und setzt dann 15 g Amylnitrit unter tüchtigem Umrühren auf einmal zu. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung des grünen Dikaliumsalzes, welches alsbald die ganze Flüssigkeit breiartig erstarren macht. Nur hie und da sieht man in der grünen Masse rothe Krystallaggregate von Mononitrosoorcinkalium. Nach zwei bis drei Stunden ist die Reaction vollendet. Man saugt ab, wäscht mit wenig Alkohol, löst in Wasser, in dem es viel leichter löslich ist als das entsprechende Mononitrosoorcinsalz, und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Aus den concentrirten Lösungen scheiden sich schwach gelb gefärbte krystallinische Kügelchen oder ebenso gefärbte mikroskopische Kryställchen ab. Nach dem scharfen Absaugen behandelt man dieses Product zweckmässig noch mit Äther, um geringe Mengen stets vorhandenen Nitrosoorcins zu entfernen, welches im Gegensatze zum Dinitrosoorcin in Äther löslich ist. Der so erhaltene Körper zeigt alle Reactionen, welche Stenhouse<sup>1</sup> für das Dinitrosoorcin angibt. Eine Stickstoffbestimmung ergab denn auch Zahlen, welche auf die von Stenhouse aufgestellte Formel  $C_7H_6N_2O_4 + H_2O$  stimmen.

0.2180 g Substanz lieferten bei 18° und 734 mm Druck 27.4  $cm^3$  Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
	$C_7H_6N_2O_4 + H_2O$	
N . . . . .	14.04	14.13

<sup>1</sup> Stenhouse und Ch. E. Groves, Lieb. Ann. 188, 353.

Krystallisirt man das oben erhaltene grüne Kaliumsalz aus verdünntem Alkohol um und fällt seine sehr verdünnte wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so scheiden sich nach einiger Zeit millimeterlange, schwach gelbe Kryställchen des Dinitrosoorcins aus, welche ein spitzeres und ein stumpferes Ende haben.

Mit Salpetersäure (2 Theile Säure vom specifischen Gewichte 1.4 und 1 Theil Wasser) oxydirt, liefert das Dinitrosoorcins das ebenfalls von Stenhouse-Groves schon beschriebene Dinitroorcins vom Schmelzpunkte  $164.5^{\circ}$ . Dasselbe Dinitroderivat entsteht, wie später gezeigt wird, beim Behandeln von Mononitrosoorcins mit gleich starker Salpetersäure.

Ich bemerke, dass das Dinitrosoorcins nach der oben beschriebenen Methode in sehr guter Ausbeute entsteht und gleich so rein zu sein scheint, wie es Stenhouse-Groves erst nach einer subtilen Reinigungsmethode erhalten, denn es fällt beim Ansäuern nur schwach gelb gefärbt nieder.

#### Nitrosoorcinslösung und Säuren.

Versetzt man eine Lösung von Mononitrosoorcinskalium in Wasser (1:10) bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Säure, so entsteht ein orangegelber voluminöser Niederschlag. Derselbe ist ein Gemisch von rothem und gelbem Mononitroorcins. Nach einiger Zeit ist die rothe ( $\beta$ -) Modification verschwunden und nur noch die gelbe ( $\alpha$ -) Modification vorhanden. Ändert man diesen Versuch so ab, dass man die Nitrosoorcinsalzlösung mit Eis kühlt und dann die Säure zufügt, so entsteht der orangefarbige Niederschlag ebenfalls, und es ist unter dem Mikroskope die  $\beta$ -Verbindung neben der Isomeren zu sehen. Die Umwandlung der labilen in die stabile Modification erfolgt aber in diesem Falle bedeutend rascher als vorher, und ausserdem scheint weniger rothes Nitrosoorcins gebildet zu werden als bei dem ersten Versuche. Dasselbe beobachtete ich, als mit Kältemischung gekühlt wurde. Auch hier war die rothe Modification für sehr kurze Zeit vorhanden und die Umwandlung in die gelbe erfolgte fast momentan. Erhöht man die Temperatur der Lösung, so entsteht auf Zusatz von Säure immer mehr rothes als gelbes Product, bis in der Siedehitze fast nur



$\beta$ -Mononitrosoorcicn auskrystallisirt. Beim längeren Stehen mit Wasser wandelt sich diese Modification wieder in die  $\alpha$ -Verbindung um.

Aus diesen Beobachtungen ergab sich die Darstellungsmethode für jede Modification.

### Gelbes ( $\alpha$ -) Mononitrosoorcicn.

Dasselbe ist von Nietzki und Maekler<sup>1</sup> bereits beschrieben worden. Eine zehnpcentige Nitrosoorcicnkaliümlösung wurde bei Zimmertemperatur mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und ein bis zwei Stunden stehen gelassen. Auf dem Boden des Gefässes befindet sich alsdann ein gelber feinpulveriger Niederschlag von  $\alpha$ -Mononitrosoorcicn. Betrachtet man während dieser Zeit Proben des Niederschlages unter dem Mikroskope, so lassen sich an vielen Stellen Übergänge der rothen Modification in die gelbe erkennen. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus warmen Alkohol umkrystallisirt. Den so erhaltenen derben spröden Krystallen sind stets Krystalle der rothen Modification beigemengt. Eine nochmals vorgenommene Moleculargewichtsbestimmung nach der Siedepunktmethode von Beckmann ergab die einfache Molecularformel  $C_8H_7NO_3$ .

Lösungsmittel: Aceton aus seiner Bisulfitverbindung. Angewendet 40·03 g.

Substanzmenge	Erniedrigung	Moleculargewicht gefunden	Moleculargewicht berechnet
0·3084 g	0·10°	130·5	153
0·8314 g	0·24°	146·6	—
1·3219 g	0·34°	164·5	—

Construirt man sich aus diesen Werthen eine Curve, indem man die Moleculargewichte als Ordinaten, die Erniedrigungen als Abscissen aufträgt, so erhält man eine steil ansteigende, abnormale Curve.

<sup>1</sup> Ber. 23, 723 (1890).

Als Constante des Acetons wurde die Zahl 16·94 angenommen.

0·2069 g Substanz lieferten 0·4161 g CO<sub>2</sub> und 0·0844 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> NO	Gefunden
C . . . . .	54·88	54·85
H . . . . .	4·58	4·54

Das  $\alpha$ -Mononitrosoorcine bildet gelbe, derbe, stark lichtbrechende Krystalle, welche je nach der Schnelligkeit des Erhitzens einen Zersetzungspunkt von 157, 159 und zuweilen auch 162° haben. Eine krystallographisch-optische Untersuchung, welche Herr Prof. Doelter ausführte, ergab, dass die Krystalle optisch einaxig sind und wahrscheinlich dem tetragonalen Systeme angehören. Das  $\alpha$ -Mononitrosoorcine ist schwerer löslich als die isomere  $\beta$ -Verbindung. 100 cm<sup>3</sup> absoluten Äthers lösten 0·294 g gelbe ( $\alpha$ -) und 1·251 g rothe ( $\beta$ -) Modification bei 22° C. 100 cm<sup>3</sup> Wasser lösen bei 25° 0·0327 g  $\alpha$ -Mononitrosoorcine auf. Leicht löslich ist die  $\alpha$ -Modification in Aceton, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, und so gut wie gar nicht in Petroläther. Gewöhnlicher alkoholhaltiger Äther löst sie bedeutend leichter als absoluter. Concentrirte Schwefelsäure nimmt sie mit dunkelrother Farbe auf und scheidet sie auf Zusatz von Wasser wieder aus. Mit Orcine und Schwefelsäure gibt diese Modification den Weselsky'schen Farbstoff, welchen man auch mit der  $\beta$ -Verbindung erhält. Mit Eisenchlorid versetzt gibt das  $\alpha$ - und auch das  $\beta$ -Mononitrosoorcine eine dunkelbraune Färbung.

Das Mononitrosoorcine ist eine ziemlich stark saure Verbindung. Es zersetzt Carbonate unter Aufbrausen. Mit Natronlauge lässt es sich unter Zuhilfenahme von Lackmus oder Phenolphthalein bis zum einbasischen Salze ziemlich scharf titrieren. Verwendet wurde eine Natronlauge, welche in 1 cm<sup>3</sup> 0·00316 g NaOH enthält; von dieser erforderten 0·1 g Nitrosoorcine 8·2 cm<sup>3</sup>, bis das zugesetzte Phenolphthalein roth gefärbt

wurde. Daher für 0·1 g Mononitrosoorcicn gefunden 0·0259 g NaOH, während sich 0·0261 g NaOH berechnen. Die moleculare Leitfähigkeit der wässerigen Lösung der  $\alpha$ -Modification habe ich in Leipzig bestimmt. Durch Titration der bei 25° gesättigten wässerigen Lösung wurde gefunden, dass ein Moleküle in 457·14 l Wasser gelöst ist. Jeder Werth von  $\mu$  stellt das Mittel aus zwei gut übereinstimmenden Beobachtungen dar.

$v$	$\mu_v$ ohne Rücksicht auf die Leitfähigkeit des Wassers	$\mu_v$ die Leitfähigkeit des Wassers ist abgezogen	$K = 100 k^1$ unter Berücksichti- gung der Leitfähig- keit des Wassers
457·14	114·58	113·63	0·03297
914·28	147·51	145·61	0·0312
1828·56	180·82	177·01	0·0271
3657·12	211·08	203·47	0·0210

### Rothes ( $\beta$ -) Mononitrosoorcicn.

Ein Theil Mononitrosoorcincalium wurde in 10 Theilen Wasser gelöst und auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die Flüssigkeit die Temperatur des Wasserdampfes hat. Nun gibt man zwei bis drei Theile verdünnte Schwefelsäure, welche ebenfalls siedend heiss sein muss, zu, stellt vom Wasserbade ab und lässt erkalten. Nach zwei bis drei Stunden, wenn die Reactionsmasse ganz kalt geworden ist, werden die abgeschiedenen rubinrothen, lebhaft schillernden Nadeln abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen. Nachdem man scharf abgessaugt hat, wird zwischen Fliesspapier die noch anhaftende Feuchtigkeit entfernt und im Vacuum getrocknet. Auf diese Weise erhält man die fast reine  $\beta$ -Modification des Nitrosoorcicns, welche Ch. Kraemer<sup>2</sup> in sehr unreinem Zustande schon früher beschrieben hat.

<sup>1</sup> Siehe Ostwald's »Handbuch zur Ausführung etc.», S. 277.

<sup>2</sup> Ber. 17, 1883 (1884).

0·2080 g Substanz lieferten 0·4173 g CO<sub>2</sub> und 0·0842 g H<sub>2</sub>O.  
 0·2337 g Substanz lieferten bei 190° und 743 mm Barometerstand 19·8 cm<sup>3</sup> N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> NO	Gefunden
C . . . . .	54·88	54·72
H . . . . .	4·58	4·51
N . . . . .	9·18	9·59

Die Moleculargewichtsbestimmung nach der Beckmannschen Siedepunktmethode ergab die einfache Moleculargrösse.  
 Lösungsmittel: Reines Aceton. Angewendet 40·04 g.

Substanzmenge	Erniedrigung	Moleculargewicht gefunden	Moleculargewicht berechnet
0·3568 g	0·105°	143·8	153
0·9195 g	0·265°	146·8	—
1·3972 g	0·400°	147·8	—

Construirt man sich aus diesen Angaben eine Curve, so verläuft dieselbe lange nicht so steil als beim  $\alpha$ -Mononitrosoorcins und zeigt einen ziemlich normalen Verlauf.

Das  $\beta$ -Mononitrosoorcins bildet rubinrothe, lange Krystalle, welche sich beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen unter Hellerfärbung allmählig in  $\alpha$ -Mononitrosoorcins umwandeln. Bei 100—110° ist die Umwandlung am stärksten. Seine Löslichkeit in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln scheint relativ dieselbe zu sein wie beim gelben Nitrosoorcins, quantitativ betrachtet ist die  $\beta$ -Modification durchwegs leichter löslich. Kocht man das trockene rothe Pulver längere Zeit mit viel Benzol, so lässt die filtrirte Lösung schöne rothe Krystalle der  $\beta$ -Verbindung fallen. Das Pulver derselben färbt sich, wie stets beobachtet, beim Erhitzen heller und wandelt sich zwischen circa 100—110° augenfällig in die  $\alpha$ -Verbindung um; es zersetzt sich aber nun stets über 160°, meist bei 166°, oft noch höher.

Die aus heisser Salzlösung mit Säure gefällten Krystalle wurden von Herrn Prof. Doelter untersucht, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche. Sie gehören dem monoklinen System an und sind stark dichroitisch. Concentrirte Schwefelsäure löst diesen Körper mit dunkelvioletter Farbe, auf Zusatz von Wasser scheidet sich die gelbe Modification aus. Mit Eisenchlorid entsteht in wässriger und alkoholischer Lösung dieselbe braunrothe Färbung wie beim  $\alpha$ -Mononitrosoorcin. Beim Umkrystallisiren des rothen Mononitrosoorcins tritt fast immer theilweise Umlagerung in das gelbe ein.

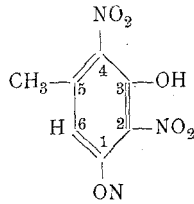
Umlagerungen der einen Modification in die andere können häufig beobachtet werden. Rothcs Nitrosoorcin lagert sich stets beim Stehen an feuchter Luft oder in Berührung mit Wasser in gelbes um. Beim Erhitzen in einem heissen Luftstrome tritt dasselbe ein. Licht, selbst directes Sonnenlicht, verändert die trockene rothe Modification auch nach Monaten nicht. Die gelbe Modification kann zunächst durch Lösen in Alkali und Fällen mit heissen Säuren in die rothe verwandelt werden. Dann aber auch durch Lösungsmittel wie Aceton, Äther, Alkohol. Verdampft man die Lösungen der gelben Modification in diesen Solventien auf dem Wasserbade, so bleibt fast nur rothes Product krystallisirt zurück. Die verschiedenen Lösungsmittel scheinen die eine oder andere Modification zu bevorzugen und die Bevorzugte wesentlich in Lösung zu halten. Eine Lösung des gelben Productes in Aceton hinterlässt nämlich beim Abdunsten in der Kälte zum allergrössten Theile rothes Nitrosoorcin, Äther ein Gemisch beider, wo schon die gelbe vorherrscht, und Alkohol ein solches mit nur noch wenig rother Modification.

#### **Dinitrosoorcin aus beiden Mononitrosoorcinen.**

Oxydirt man  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mononitrosoorcin mit verdünnter Salpetersäure, so entsteht aus beiden ein- und dasselbe Dinitrosoorcin, welches identisch ist mit dem Körper, welchen Stenhouse und Groves<sup>1</sup> durch Oxydation von Dinitrosoorcin mit Salpetersäure erhalten haben. Diesem Körper muss daher folgende Constitutionsformel zukommen:

---

<sup>1</sup> A. 188, 358 (1887).



(2-4-Dinitro-5-Methylphen-1-3-Diol).

Je 1 Theil gelbes und rothes Mononitrosoorcins wurden allmählig in je 9 Theile verdünnte Salpetersäure (6 Theile concentrirte Säure vom specifischen Gewichte 1·4 und 3 Theile Wasser) unter Umschütteln eingetragen. In beiden Fällen trat alsbald Lösung ein. Die Wärmeentwicklung wird durch zeitweises Einstellen in Wasser gemässigt. Noch ehe alles Nitrosoorcins eingetragen war, schieden sich schon Kryställchen des Nitroderivates ab. Nach ein- bis zweistündigem Stehen wurde die Reactionsflüssigkeit in die zehnfache Menge Wasser gegossen, nach einiger Zeit abgesaugt, gewaschen und aus Alkohol krystallisirt. Es resultiren sowohl aus der gelben, als auch aus der rothen Modification ein- und dieselben gelben, rhomboidalen, gut ausgebildeten Krystalle, welche sich nach der Analyse als Dinitroorcins erwiesen.

0·2204 g Substanz lieferten bei 18·5° C. und 734 mm Druck 26 cm<sup>5</sup> N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Gefunden
N .....	13·12	13·22

Das auf die beschriebene Weise erhaltene Dinitroorcins hatte in beiden Fällen den Schmelzpunkt 164—165° und stimmte in allen seinen Eigenschaften mit dem von Stenhouse-Groves l. c. beschriebenen Producte vollkommen überein.

### Reduction des rothen und gelben Nitrosoorcins

Trägt man rothes oder gelbes Mononitrosoorcins in eine schwach erwärmte Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure ein,

so scheidet sich nach einiger Zeit bei beiden das Chlorhydrat ein- und derselben Base  $C_7H_9NO_2 \cdot HCl + 2H_2O$  aus.

10 g gelbes Mononitrosoorcic (mit rothem wurde genau so verfahren) wurden allmählig in eine Lösung von 40 g Zinnchlorür in 100  $cm^3$  concentrirte Salzsäure, welche auf 40° vorgewärmt war, eingetragen. Beim jedesmaligen Zugeben zerfließt das Nitrosoorcic zu einem rothen Öle und verschwindet beim Umschütteln. Die Reactionsflüssigkeit färbt sich dabei dunkel und erwärmt sich. Nachdem im Laufe einer Viertelstunde alles eingetragen war, wurde zur Vollendung der Reduction noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann über Nacht stehen gelassen. Am anderen Tage hatte sich das salzsaure Salz einer Base in derben, meist grünlich gefärbten Prismen ausgeschieden. Dasselbe wurde auf Leinwand abgesaugt und aus verdünnter Salzsäure (1 Theil concentrirte Säure und 2 Theile Wasser) umkrystallisirt. Um das Chlorhydrat ganz farblos zu erhalten, löst man in der verdünnten Salzsäure einige Körnchen Zinnchlorür auf und erhält nunmehr wasserklare, beilförmig zugespitzte Krystalle von oft über 0.5  $cm$  Länge. Die Analyse der exsiccatorgetrockenen Substanz stimmte auf die Formel  $C_7H_9NO_2 \cdot HCl + 2H_2O$ .

0.1454 g Substanz lieferten 0.2111 g  $CO_2$  und 0.0921 g  $H_2O$ .

0.1889 g Substanz lieferten bei 19° C. und 742  $mm$  Druck 11.4  $cm^3$  Stickstoff.

0.1983 g Substanz lieferten 0.1322 g  $AgCl$ .

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_9NO_2 \cdot HCl + 2H_2O$	Gefunden
C . . . . .	39.68	39.60
H . . . . .	6.63	7.03
N . . . . .	6.64	6.97
Cl . . . . .	16.81	16.49

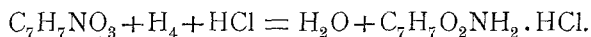
Erhitzt man das Chlorhydrat im Trockenschranke auf 100°, so verliert es annähernd 2 Mol. Wasser und färbt sich stark roth.

Fèvre<sup>1</sup> erhielt durch Reduction von Mononitrosoresorcin eine Base  $C_6H_7NO_2 \cdot HCl + 2H_2O$ , welche der aus Mononitrosoorcins erhaltenen ganz analog zusammengesetzt ist. Wesselsky<sup>2</sup> erhielt denselben Körper durch Reduction des Mononitrosoorcins. Auch die Eigenschaften der zwei homologen Basen zeigen viele Ähnlichkeit, wie später gezeigt werden wird.

Aus 10 g Nitrosoorcins erhielt ich 10 g rohes Chlorhydrat; eine sehr gute Ausbeute in Anbetracht dessen, dass die Mutterlaugen nicht mehr auf Base verarbeitet wurden. Die Ausbeute an Chlorhydrat lässt sich noch dadurch etwas erhöhen, dass man die Zinnchlorürlösung nach der Reduction mit gasförmiger Salzsäure in der Kälte sättigt.

Beim Erhitzen verliert das salzsaure Amidoorcins, wie schon erwähnt, Wasser, und schon bei 100° C. tritt unter Rothfärbung eine geringe Zersetzung ein. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen beobachtet man deshalb keinen constanten Schmelzpunkt, sondern allmälige Verkohlung.

Die Reduction ist also im Sinne folgender Gleichung verlaufen:



Das salzsaure Amidoorcins ist selbst in verdünnter Salzsäure schwer löslich und krystallisirt daraus in farblosen Krystallen, welche unter dem Mikroskope meistens die charakteristische Gestalt eines wohlausgebildeten Rhombus oder von Formen, die sich von einem solchen ableiten, haben. Beim längeren Stehen einer salzsauren oder wässerigen Lösung des Körpers tritt Grünfärbung auf und nach noch längerem Stehen wird dieselbe ganz dunkel und undurchsichtig. Das feste Chlorhydrat färbt sich an feuchter Luft durch Oxydation rasch schmutzig grün, an trockener Luft hält es sich länger; unterliegt aber auch hier allmälige der Oxydation.

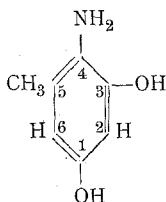
Die Base dieses Chlorhydrates, das 5-4-Methylamido-1-3-Dioxybenzol, ist sehr unbeständig. Man erhält sie in

<sup>1</sup> Ber. 16, 1101.

<sup>2</sup> Lieb. Ann. 164, 6. Siehe auch R. Meyer und Kreis, Ber. 16, 1330.



Form farbloser Nadelchen, wenn man die Lösung ihres salzsauren Salzes mit Sodalösung versetzt. Bald aber zerfließen sie, besonders bei überschüssigem Alkali, durch Oxydation. Versetzt man die wässrige Lösung des salzsauren Amidoorcins zuerst mit wenig Natronlauge, so wird die Flüssigkeit blau mit einem deutlichen Stich in das Röthliche, und nach einigen Secunden fällt die freie Base krystallisirt nieder. Gibt man dann tropfenweise Natronlauge auf das Uhrglas mit der Reactionsflüssigkeit, so löst sich die Base leicht auf, wie dies ihrem phenolartigen Charakter:



(4-5-Amidomethylphen-1-3-Diol)

entspricht. Nun aber beginnt die Flüssigkeit lebhaft Sauerstoff zu absorbiren. Es bildet sich zuerst eine gelbbraune Haut auf der Flüssigkeit, dann ziehen sich tief dunkel gefärbte Schlieren in dieselbe und die Masse wird allmählig dunkelbraun und undurchsichtig. Nur am Rande hat sie noch einen Stich in das Gelbliche, und nach einiger Zeit, wenn die Oxydation beendet ist, zeigt die Flüssigkeit eine schöne, tiefrothbraune Farbe. Setzt man nun verdünnte Schwefelsäure zu, so fällt ein rothgelber, amorpher Körper flockig nieder, welcher nächstens untersucht wird. Weselsky beschreibt l. c. eine ähnliche Reaction beim salzsauerem Amidoresorzin. Ammoniakalische Silberlösung wird sofort von dem salzsauren Salz der Base reducirt. Auch gegen Salpetersäure und Eisenchlorid verhält sich das salzsauere Amidoorcins ganz ähnlich wie das salzsauere Amidoresorzin, so dass es sich auch seinen Reactionen nach als Homologes desselben erweist. Mit dem genaueren Studium der Oxydation dieser Basen in alkalischer Lösung bin ich soeben beschäftigt.

**Diacetylmononitrosoorcin aus beiden Mononitrosoorcinen.**

Durch Behandlung der beiden Mononitrosoorcine mit Essigsäureanhydrid gehen sie in ein- und dasselbe Diacetylmononitrosoorcin über. Man kann das Anhydrid entweder bei gelinder Wärme, oder in der Kälte einwirken lassen, wobei im letzteren Falle ein kleiner Tropfen concentrirter Schwefelsäure zugesetzt werden muss. In beiden Fällen erfolgt zuerst Auflösung des Nitrosoorcins und dann allmälige Ausscheidung des Diacetylderivates in derben, gelben Krystallen. Die Einwirkung des Anhydrides in der Wärme muss mit Vorsicht geschehen, weil bei zu hoher Temperatur Zersetzung unter Braunwerden der Reactionsflüssigkeit eintritt. Besonders beim rothen Mononitrosoorcin ist es schwierig das Diacetylderivat auf diese Weise rein zu gewinnen. Ich erhitzte die Reactionsflüssigkeit auf einem schwach siedenden Wasserbade und sorgte durch öfteres Abnehmen und Umschütteln dafür, dass die Temperatur nicht zu hoch stieg. Leicht und in trefflicher Ausbeute entsteht das Diacetylderivat beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und etwas concentrirter Schwefelsäure in der Kälte.

5 g der einen oder anderen Modification werden mit 50 g Essigsäureanhydrid übergossen und zu der, am besten mit Eis gekühlten, Reactionsmasse ein kleiner Tropfen concentrirter Schwefelsäure gegeben. Während Essigsäureanhydrid in der Kälte nicht oder nur sehr wenig auf Nitrosoorcin einwirkt, geschieht dies nach Zusatz der Schwefelsäure energischer. Allmähig tritt Lösung ein, und kurze Zeit, nachdem alles gelöst wird, beginnt schon die Abscheidung des Diacetylderivates. Nach zwei Stunden saugt man die derben, gelben Krystalle ab und erhält, ohne die Mutterlauge zu verarbeiten, 4—5 g Diacetylderivat. Der Schmelzpunkt dieser Rohproducte wurde bei 115—117° gefunden, gleichgiltig, ob man vom  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Nitrosoorcin ausging. Beim Umkrystallisiren aus Benzol steigt der Schmelzpunkt auf 119—120°, wobei einige Grade vorher Sinterung eintritt.

0·1631 g Substanz lieferten 0·0695 g H<sub>2</sub>O und 0·3311 g CO<sub>2</sub>.

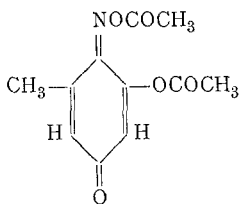
0·2732 g Substanz lieferten bei 18° C. und 728 mm Druck  
15·2 cm<sup>3</sup> Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_5NO(OCOCH_3)_2$	Gefunden
C.....	55·68	55·36
H.....	4·65	4·74
N.....	6·08	6·20

Im theoretischen Theile ist schon darauf hingewiesen worden, dass die von Kehrman und Hertz geäußerte Ansicht über die Constitution der beiden Mononitrosoorcine nicht sehr wahrscheinlich ist, weil stets ein- und dasselbe Diacetyl-derivat entsteht, gleichgiltig ob man von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Mononitrosoorcine ausgeht. Auch ein Gemisch von zwei verschiedenen Diacetylderivaten konnte trotz häufiger, mannigfach abgeänderter Versuche in keinem Falle constatirt werden.

Das Diacetylmononitrosoorcine bildet gelbe, lang prismatische Krystalle,



welche eine starke, sehr charakteristische Spaltbarkeit und den Schmelzpunkt  $119-120^\circ$  besitzen. Es ist in Eisessig, Essigäther, Aceton und Chloroform sehr leicht löslich. Benzol, Alkohol und Essigsäureanhydrid lösen es nur in der Wärme leicht und scheiden es beim Erkalten in Krystallform wieder ab. Lässt man den Körper in der Wärme oder Kälte zu lange mit Alkohol in Berührung, so wird er verseift. Es tritt Geruch nach Essigäther auf und scheidet sich unreines Mononitrosoorcine ab.

Wässrige Natronlauge löst das Diacetylderivat mit rothbrauner Farbe und scheidet nach dem Ansäuern ein Gemisch von gelbem und rothem Mononitrosoorcine ab.

**Dibenzoylnitrosoorcin aus beiden Mononitrosoorcinen.**

Nach der Schotten-Baumann'schen Methode lässt sich aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mononitrosoorcin ein Dibenzoylderivat vom Schmelzpunkte 157—158° gewinnen.

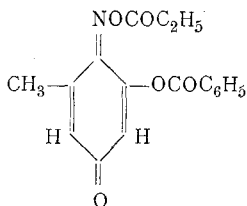
4 g gelbes oder rothes Nitrosoorcin werden in 50 cm<sup>3</sup> Natronlauge (5%) gelöst und allmählig unter gutem Umschütteln mit 8 g Benzoylchlorid versetzt. Nach jedesmaligem Zugeben tritt Erwärmung ein, welche durch Kühlung mit Wasser gemildert wurde. Nach kurzer Zeit erstarrt die Masse zu einem bröckligen, rothbraunen Kuchen. Man saugt ab, wäscht gut mit Wasser und extrahirt mit absolutem Alkohol, welcher beim Abkühlen schöne, lange Nadeln des gesuchten Dibenzoylderivates ausschied. Nach öfterem Umkrystallisiren wurde der Schmelzpunkt bei 157—158° gefunden.

0·1730 g Substanz lieferten 0·4405 g CO<sub>2</sub> und 0·0631 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO(OCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub></u>	<u>Gefunden</u>
C . . . . .	69·79	69·44
H . . . . .	4·16	4·06

Das Dibenzoylmononitrosoorcin krystallisirt aus absolutem Alkohol



in langen, schwach gelb gefärbten Nadelchen von obigem Schmelzpunkte. In kaltem Äther löst es sich schwer auf, beim Erwärmen geht es reichlicher in Lösung und scheidet sich beim Erkalten in Krystallen wieder aus. Benzol und Chloroform lösen es in der Kälte schon sehr leicht. Kalter Eisessig nimmt es ziemlich leicht, heisser sehr leicht auf. In kaltem Alkohol ist es wenig, in heissem leicht löslich. Verdünnte Natronlauge wirkt

in der Kälte nicht ein; beim Kochen löst sich das Dibenzoylderivat nur schwer auf.

### Mononitrosoorcinkalium und Acetylchlorid.

Auf Mononitrosoorcinkalium liess ich Acetylchlorid, welches mit viel absolutem Äther verdünnt war, in der Kälte einwirken und erhielt ein gelbes Monoacetylderivat. In den ätherischen Mutterlaugen dieses Körpers fand ich noch ein Gemisch von zwei oder vielleicht auch von drei Körpern, welches einen etwas höheren Schmelzpunkt zeigte. Deutlich waren rothe und gelbe Krystalle in dem Gemische zu unterscheiden, welche ganz ähnlich aussahen, wie rothes und gelbes Mononitrosoorcin. Durch häufiges Übergiessen mit warmem Benzol blieb stets mehr rother als gelber Körper ungelöst und die Lösung schied wieder ein Gemisch von rothem und gelbem Körper ab. Endlich blieb nur rother Körper zurück, der für sich oder aus viel Benzol krystallisirt, das Verhalten des  $\beta$ -Mononitrosoorcins so zeigte, dass er als identisch mit demselben bezeichnet werden muss. Je öfter man warmes Benzol einwirken liess, umso mehr gelber Körper schied sich aus der Lösung aus, so dass wahrscheinlich ein Gemisch von rothem Mononitrosoorcin und Monoacetylmononitrosoorcin vorliegt. Ausserdem zeigten zwei Kohlenwasserstoffbestimmungen des Gemisches stets niedrigeren Kohlenstoffgehalt, als einem Monoacetylderivat entspricht, so dass die soeben ausgesprochene Ansicht bestätigt erscheint. Indessen wird die Reaction noch genauer studirt werden. Sollten auch hier zwei Monoacetylmononitrosoorcine erhalten werden, so spricht dies durchaus nicht gegen meine oben entwickelte Ansicht von der Constitution der beiden Nitrosoorcine, da die Acetylgruppe in diesem Falle am Sauerstoff der Oximidogruppe sitzt und dem einen Monoacetylderivat die Enol-, dem anderen die Ketoform zukäme.

5 g feingepulvertes Mononitrosoorcinkalium wurden mit 125  $cm^3$  absolutem Äther übergossen und zu der mit Eiswasser gekühlten Suspension 2.2 g frisch destillirtes Acetylchlorid gegeben. Nun wurde sehr häufig umgeschüttelt und beobachtet, dass die Einwirkung allmählig vor sich geht, indem sich der suspendirte Körper durch Ausscheidung von Chlorkalium heller

färbte. Nach circa 3 Stunden beginnt die Abscheidung gelber Flocken von Monoacetylnitrosoorcins, welche sich rasch vermehrten und am anderen Tage die Reaktionsmasse breiartig erfüllten. Es wurde abgesaugt und die ätherische Lösung nach mehrmaligem Waschen mit Eiswasser zum Verdunsten an einen kühlen Ort gestellt.

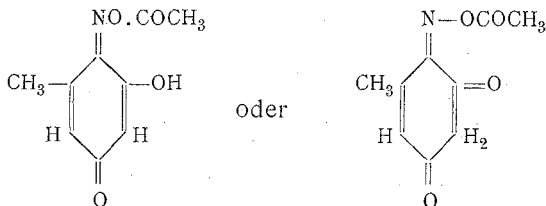
Der Niederschlag (6·5 g) wurde auf Thon getrocknet und alsdann zur Trennung des unorganischen vom organischen Körper in warmes, reines Benzol eingetragen. Aus der Lösung schieden sich Drusen von kleinen, gelben, bündelförmig vereinigten Nadelchen ab, welche nach dreimaligem Umkrystallisieren aus warmem, reinem Benzol den Schmelzpunkt 76—77° zeigten, nachdem schon circa zehn Grade vorher Sinterung eintrat. Das Schmelzen erfolgt unter plötzlicher lebhafter Zersetzung.

0·1458 g Substanz lieferten 0·2670 g CO<sub>2</sub> und 0·0821 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> (OCOCH <sub>3</sub> )	Gefunden
C . . . . .	50·65	49·94
H . . . . .	6·35	6·27

Das Monoacetylmononitrosoorcins ist ein sehr leicht zersetzlicher



Körper. Ist das Krystallisationsmittel zu heiss, so fällt es unvollkommen und unrein aus. Beim Aufbewahren auch eines sehr reinen Präparates trat schon nach einem halben Monat allmähliche Zersetzung ein. Das Diacetylderivat ist ähnlich unbeständig. In Alkohol, Äther und Eisessig löst es sich schon in der Kälte leicht auf, während es von Benzol nur in der Wärme

reichlich aufgenommen wird. In niedrig siedendem Petroläther ist es in der Kälte sehr schwer, in der Wärme leichter, aber doch sehr wenig löslich. Natronlauge löst es schon in der Kälte auf und beim Ansäuern dieser Lösung scheidet sich ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mononitrosoorcin ab.

Die ätherische Lösung, welche das Monoacetylderivat und Chlorkalium suspendirt enthielt, hinterlässt beim Verdunsten ein Magma von derben, theils roth, theils gelb gefärbten Krystallen (1—1.5 g). Dieselben wurden auf Thon gestrichen und mit Äther gewaschen. Sodann wurden sie fein gepulvert, mit warmem, reinen Benzol übergossen und einige Zeit in gelinder Wärme digerirt. Der Rückstand war mehr roth als gelb gefärbt und zeigt den Zersetzungspunkt 85°. Die Lösung schied wieder ein Gemisch von rothen und gelben Krystallen aus, welche bei 84° unter Zersetzung schmolzen. Nach öfterem Extrahiren der aus der Lösung erhaltenen Krystalle mit Benzol hinterblieb schliesslich ein in Benzol sehr schwer löslicher Körper, welcher sich beim Erhitzen zwischen 100 und 110° gelb färbte, um sich dann bei 165° unter Braunwerden zu zersetzen. Er war also  $\beta$ -Mononitrosoorcin. Die Benzollösungen schieden immer mehr gelben Körper aus, konnten aber nicht vollständig von den rothen Krystallen befreit werden.

### Monomethylorcin.

Monomethylorcin ist zuerst von V. de Luynes und A. Lionet<sup>1</sup> gewonnen und später von F. Tiemann und F. Streng<sup>2</sup> von Neuem dargestellt und beschrieben worden. Nach den Angaben der letztgenannten Forscher stellte ich mir das Präparat dar und wiederholte das öftere Waschen mit wenig Wasser und darauffolgende Destilliren des Alkalilöslichen zuerst zweimal, dann vier- bis fünfmal. Das so erhaltene Öl, das noch nicht einen so constanten Siedepunkt hatte, wie l. c. angegeben, behandelte ich in der beim Nitrosoorcin angegebenen Weise mit Amylnitrit und Kali und erhielt ein Gemisch von orangefarbigem und grünem Kalisalze. Letzteres war in ab-

<sup>1</sup> Liebig's Ann. 145, 64.

<sup>2</sup> Ber. 14, 2001 (1881).

soludem Alkohol beträchtlich, ersteres nur wenig löslich, und so konnten beide ziemlich vollkommen getrennt werden. Das orangefarbige Kalisalz war nichts anderes als Mononitrosoorcinkalium. Da dasselbe immerhin in sehr merklicher Menge vorhanden war, erwies sich das von mir dargestellte Monomethylorcine noch als Gemisch von Orcin und Monomethylorcine. Ich stellte deswegen den Körper in etwas modificirter Weise dar und nahm Mengenverhältnisse, welche mehr der Entstehung von Monomethylorcine angepasst waren. Es zeigte sich indessen bald, dass nicht unbeträchtliche Mengen von Dimethylorcine entstehen, wenn man auf Orcin nur 1 Atom Natrium und 1 Mol. Jodmethyl einwirken lässt. Um daher nicht zu viel unverändertes Orcin zu bekommen, wandte ich  $1\frac{1}{2}$  Mol. Jodmethyl und die entsprechende Menge Natrium an. Da bei der Destillation des Gemisches stets erhebliche Zersetzungen eintraten und viel Öl als zähe Masse im Kolben zurückblieb, destillirte ich im luftverdünnten Raume. Den Methoxylgehalt der einzelnen Fractionen bestimmte ich nach der vorzüglichen Methode von S. Zeisel,<sup>1</sup> welche eine Genauigkeit bietet, die der Elementaranalyse nur sehr wenig nachsteht. Im Übrigen wurde die Verarbeitung nach den Angaben von Tiemann-Streng durchgeführt.

40 g Orcin (1 Mol.), welches einige Zeit bei  $110^{\circ}$  im Trockenschranke erhitzt worden war, wurde in  $60\text{ cm}^3$  Methylalkohol gelöst und mit 48 g Jodmethyl (1 Mol.) versetzt. Diese Mischung wurde auf dem Wasserbade unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und nun eine methylalkoholische Lösung (1:10) von 8 g metallischem Natrium (1 Atom) im Laufe einer halben Stunde zufließen lassen. Dadurch entsteht eine undurchsichtige Reaktionsmasse, welche nach  $1\frac{1}{2}$ —2stündigem Sieden hellorange und durchsichtig geworden ist und nunmehr auch neutral reagirt. Noch einmal wurden 24 g Jodäthyl zugegeben und in die siedende Flüssigkeit 4 g Natrium in  $40\text{ cm}^3$  Methylalkohol eintropfen gelassen. Als nach einstündigem Sieden wieder Aufhellung und damit neutrale Reaction eingetreten war, wurde mit etwas Wasser versetzt und der Methylalkohol abdestillirt. Nachdem der Rückstand mit Schwefelsäure angesäuert worden war,

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 6, 989 (1885) und 7, 406 (1886).



wurde ausgeäthert und der ätherischen Lösung mit fünfprocentiger Kalilauge das Orcin und Monomethylorcin entzogen. Im Äther gelöst blieb ein alkaliunlösliches Öl vom Siedepunkt  $232\text{--}242^\circ$  (730 *mm* Barometerstand), welche neben Dimethylorcin jedenfalls noch methylreichere Producte enthält. Aus der kalischen Lösung wurden Orcin und Monomethylorcin wieder abgeschieden, ausgeäthert und das vom Äther befreite Gemisch dreimal mit dem gleichen Volumen Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde die erste fractionirte Destillation unter vermindertem Drucke vorgenommen, welche Folgendes ergab:

Fraction I. Siedepunkt  $168\text{--}182^\circ$  (Druck inconstant zwischen 27 und 35 *mm*).

Fraction II. Siedepunkt über  $182^\circ$  (Druck inconstant zwischen 27 und 40 *mm*).

Im Fractionirkolben blieb ein zäher Rückstand, der ohne starke Zersetzung nicht mehr destillirbar war.

Fraction II erstarrte zum Theil im Kühlrohr, war also der Hauptmenge nach Orcin und wurde vernachlässigt. Nach sechsmaligem Waschen wurde Fraction I getrocknet und der zweiten fractionirten Destillation unterworfen.

Fraction I. Siedepunkt  $172\text{--}182^\circ$  (Druck inconstant bei 57 *mm*).

Fraction II. Siedepunkt über  $182^\circ$  (Druck inconstant bei 73 *mm*).

Wieder blieb im Fractionirkolben ein Rückstand, der amorph wurde und sich bei weiterem Erhitzen zersetzt. Eine Methoxylbestimmung von Fraction II ergab:

0·2217 *g* Substanz lieferten 0·2873 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7O(OCH_3)$
$OCH_3$ . . . .	17·11	22·46

Auch diese Fraction II wurde vernachlässigt und Fraction I nach viermaligem Waschen mit dem gleichen Volumen Wasser

und darauffolgendem Trocknen einer dritten fractionirten Destillation unterzogen.

Fraction I. Siedepunkt  $175^{\circ}$  (73 *mm* Druck).

Fraction II. Siedepunkt über  $175^{\circ}$  (73 *mm* Druck).

Zwei Methoxylbestimmungen bei Fraction I lehrten, dass dieselben nunmehr aus fast reinem Monomethylorcin bestanden.

a) 0·2019 g Substanz ergaben 0·3338 g Jodsilber.

b) 0·2240 g Substanz ergaben 0·3707 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	<i>a</i>	<i>b</i>	$C_7H_7O(OCH_3)$
$OCH_3$ . . . .	21·84	21·86	22·46

In ähnlicher Weise wurde bei Fraction II gefunden:

a) 0·2229 g Substanz lieferten 0·3262 g AgJ.

b) 0·2009 g Substanz lieferten 0 3009 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	<i>a</i>	<i>b</i>	$C_7H_7O(OCH_3)$
$OCH_3$ . . . .	19·33	19·78	22·46

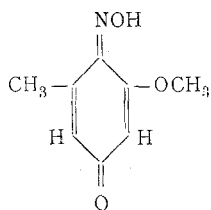
Nachdem die Fraction I der dritten fractionirten Destillation noch einmal im Vacuum fractionirt worden war, wurde angenommen, dass nunmehr ganz reines Monomethylorcin vorliege.

Das so erhaltene Monomethylorcin war ein schwach riechendes, hellrothgelbes Öl, welches bei 18 *mm* Druck einen Siedepunkt von  $144-146^{\circ}$  (corr.) zeigte. Bei gewöhnlichem Drucke destillirte es unter nur geringer Zersetzung bei  $261^{\circ}$  (corr.; 734 *mm* Barometerstand). Das specifische Gewicht wurde im Ostwald'schen Pyknometer bestimmt und bei  $21^{\circ}$  die Zahl 1·09924 gefunden; auf Wasser von  $4^{\circ}$  und den luftleeren Raum 1 umgerechnet, ergab sich die Dichte 1·09696. — In Wasser ist Monomethylorcin in der Kälte wenig löslich, viel beträchtlicher aber in der Wärme. Die heisse, gesättigte Lösung trübt sich beim Abkühlen und scheidet den Körper ölig wieder ab. Ähnlich dem Wasser verhält sich Petroläther. Auffallend war die träge Löslichkeit des Körpers in Alkali.

Aus 80 g Orcin hatte ich nur 15 g ganz reines Monomethylorcin erhalten.

### Einwirkung von salpetriger Säure auf Monomethylorcin.

Wie im theoretischen Theile bereits ausgeführt wurde, kann bei der Einwirkung von überschüssiger salpetriger Säure auf Monomethylorcin ein Diisonitrosoderivat nicht entstehen, und ich habe ein solches auch nicht auffinden können. Das Hauptreactionsproduct bei der Einwirkung von 2 Mol. Amylnitrit und Ätzkali ist weiter unten beschrieben und sicher kein Diisonitrosoderivat. Als monomoleculare Mengen von Amylnitrit und Kaliumhydroxyd, sowie freie salpetrige Säure mit Monomethylorcin in Reaction gebracht wurden, entstand ein Methylnitrosoorcin von folgender Constitution:



Dieser Körper bildet ein grünes Kaliumsalz und die wässrige Lösung desselben schied immer ganz gleichartig aussehende Nadelchen ab, als sie bei verschiedenen Temperaturen mit Säure versetzt wurde. Dies Methylnitrosoorcin existirt also nicht mehr in zwei Modificationen, welche Thatsache für die von mir angenommene Tautomerie des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mononitrosoorcins spricht. Merkwürdigerweise entsteht ein Körper obiger Constitution auch aus beiden Nitrosoorcinen, wenn man dieselben mit Methyl-, und das entsprechende Äthoxyderivat, wenn man sie mit Äthylalkohol und wenig Salzsäure esterificirt. Ich hatte erwartet, dass das Nitrosoorcin, welches der Isonitroso-Gruppe seine stark saure Eigenschaften verdankt, bei der Esterificirung einen Ester liefern würde, bei welchem die Methoxy-Gruppe am Stickstoff sitzt, und war sehr erstaunt, als ich obige Thatsache constatirte. In allen seinen höchst charakteristischen Eigenschaften ist aber der mit Methylalkohol und Salzsäure dargestellte Körper identisch mit dem aus Monomethylorcin

und 1 Mol. salpetriger Säure erhaltenen. Bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure lieferte er auch denselben Amidoorcinnomomethyläther wie jener, bei welchem die Methoxygruppe nach der Methode von Zeisel quantitativ bestimmt wurde. Das am Stickstoff methylirte Nitrosoorcinsilber wurde, wie später gezeigt wird, aus Nitrosoorcinsilber und Jodmethyl erhalten. Dieses Isomere ist gänzlich verschieden von dem oben beschriebenen und liefert beim Reduciren mit Zinnchlorür und Salzsäure das früher beschriebene salzsaure Amidoorcinnomomethyläther, welches keine Methoxygruppe enthält. Es muss also die Hydroxylgruppe durch die benachbarte Oximidogruppe die Fähigkeit erlangt haben, mit Methylalkohol und Salzsäure unter Ätherbildung zu reagiren, da Orcin diese Eigenschaft nicht zeigt. Leider hatte ich bis jetzt noch nicht die Zeit, ähnlich constituirte Körper auf diese Reaction hin zu untersuchen.

### Monomethylorcinnomomethyläther und Amylnitrit.

5 g Monomethylorcinnomomethyläther (1 Mol.) wurden in 15  $cm^3$  absolutem Alkohol gelöst, eine Auflösung von 2·5 g Ätzkali (1 Mol. entsprechend) in demselben Lösungsmittel zugegeben und die auf 0° abgekühlte Reaktionsmasse mit 5 g Amylnitrit (1 Mol.) versetzt. Das Kaliumsalz schied sich viel langsamer als beim Orcinnomomethyläther ab, erfüllte aber, als es bis zum folgenden Tage stehen gelassen wurde, die ganze Flüssigkeit mit grünen Krystallaggregaten, welche sich unter dem Mikroskop als bündelförmig vereinigte Nadelchen erwiesen. Die Ausbeute betrug 5 g. Aus den Mutterlaugen konnten nach Zusatz von Äther unreinere Mengen desselben Salzes erhalten werden. Beim Ansäuern der Lösung dieses Salzes in Wasser fielen einheitliche, braun-gelb gefärbte Nadelchen nieder, welche nach dreimaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 119—120° zeigten.

0·1120 g Substanz lieferten bei 22° C. und 732 mm Druck 8·6  $cm^3$  N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_6O_2N(OCH_3)$	Gefunden
N . . . . .	8·41	8·46

Bei der Einwirkung von 2 Mol. Amylnitrit und Ätzkali auf Methylorcin schied sich ein grünes Kaliumsalz aus, das in Alkohol sehr schwer löslich ist. Beim Ansäuern seiner wässerigen Lösung fallen weisse Flocken nieder, welche aus Benzol in Form von weissen Nadelchen krystallisirten. Dieselben schmelzen bei 184—185° und sind nach ihrer Analyse sicher kein Dinitrosomethylorcin.

0·1184 g Substanz lieferten 0·2712 g CO<sub>2</sub> und 0·0633 g H<sub>2</sub>O.  
0·1165 g Substanz lieferten bei 17·5° C. und 722 mm Barometerstand 7·8 cm<sup>3</sup> N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für Diisonitrosomethylorcin	Gefunden
C . . . . .	48·95	62·47
H . . . . .	4·09	5·95
N . . . . .	14·32	8·64

Die Constitution dieses Körpers konnte wegen Materialmangel noch nicht aufgeklärt werden. Die Zahlen für den Stickstoff und Wasserstoff stimmen auf Methylmonitrosoorcin, während der Kohlenstoff allerdings stark abweicht. Wenn mir mehr Material zu Gebote steht, werde ich diesen Körper eingehender untersuchen.

### Monomethylorcin und freie salpetrige Säure.

Orcin gibt, wie schon erwähnt, mit freier salpetriger Säure nur Dinitrosoorcin, einerlei, ob man ein oder zwei Moleküle derselben einwirken lässt. Nach den modificirten Angaben von Bridge<sup>1</sup> liess ich 2 Mol. Natriumnitrit in saurer Lösung auf 1 Mol. Monomethylorcin einwirken und konnte bisher nur das oben erwähnte Monomethylnitrosoorcin vom Schmelzpunkte 119—120° isoliren.

3·2 g Monomethylorcin (1 Mol.), 4·2 g Natriumnitrit (2½ Mol.) und 1·9 g Ätzkali (1 Mol.) wurden in 100 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, die Lösung auf 0° abgekühlt und eine Mischung von

<sup>1</sup> Liebig's Ann. 277, 85 (1893).

8·2 g concentrirter Schwefelsäure in 30  $cm^3$  Wasser ganz allmählig zufließen lassen. Es war eine ziemlich starke Entwicklung von nitrosen Dämpfen bemerkbar und nach einiger Zeit scheidet sich ein helloranger Niederschlag aus, der nach einiger Zeit abgesaugt, gewaschen und getrocknet wird. Aus absolutem Alkohol öfters umkrystallisirt, schmelzen die Nadeln bei 119° bis 120° und geben mit alkoholischem Kali das charakteristische grüne Kaliumsalz, welches sich mit Amylnitrit und Kali direct aus Monomethylorcin gebildet hatte. Ein anderer Körper war bis jetzt nicht zu isoliren.

0·1364 g Substanz lieferten 0·2870 g  $CO_2$  und 0·0666 g  $H_2O$ .  
 0·1452 g Substanz lieferten bei 21° C. und 726 mm Druck  
 11·4  $cm^3$  Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_6O_2N(OCH_3)$	Gefunden
C . . . . .	57·46	57·38
H . . . . .	5·40	5·44
N . . . . .	8·41	8·60

**Esterificirung von Nitrosoorcin.**

5 g  $\alpha$ -Mononitrosoorcin (die  $\beta$ -Mod. zeigt dieselbe Eigenschaft) wurden mit 20  $cm^3$  absolutem Methylalkohol übergossen und mit 1·5  $cm^3$  concentrirter wässeriger Salzsäure versetzt. Man erwärmt das mit kleinem Steigrohr versehene Kölbchen auf einem schwach siedenden Wasserbade, wobei in 10 bis 15 Minuten alles gelöst wird. Der Alkohol soll nur schwach sieden. Nach einer Viertelstunde setzt man 0·5  $cm^3$  Salzsäure in 4·5  $cm^3$  Methylalkohol gelöst zu und erwärmt weitere 20 bis 30 Minuten in derselben Weise. Von Zeit zu Zeit taucht man einen Glasstab in die Reactionsflüssigkeit und sieht zu, ob der rasch erstarrende Tropfen noch stark roth gefärbt ist. Solange dies der Fall ist, darf die Reaction nicht unterbrochen werden, denn die rothe Farbe rührt von  $\beta$ -Nitrosoorcin her. Unter dem Mikroskope kann man erkennen, wann die Hauptmenge umgesetzt ist. Die langen Blätter des entstandenen Monomethylnitrosoorcins sind dann nur noch mit verhältnissmässig wenigen

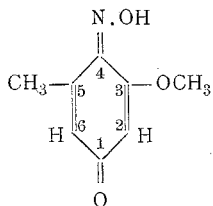
kleinen Kryställchen von Nitrosoorcin besetzt. Nun stellt man vom Wasserbade ab und lässt erkalten. Sehr kurze Zeit nach dem Herunternehmen erstarrt die Reaktionsmasse zu einem Magma langer, dunkler, blätteriger Krystalle. Man saugt sie nach einiger Zeit ab, trocknet und hat bei gut geleiteter Operation 5 g Monomethylnitrosoorcin erhalten. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wird auch hier der oben angegebene Schmelzpunkt erreicht. Reinigt man durch das Kaliumsalz, so ist der richtige Schmelzpunkt schon nach zweimaligem Krystallisiren erreicht. Die Mutterlaugen liefern nur noch sehr unreines Product.

0·1384 g Substanz lieferten 0·2897 g CO<sub>2</sub> und 0·0660 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> N(OCH <sub>3</sub> )	Gefunden
C . . . . .	57·46	57·09
H . . . . .	5·41	5·41

Das 3-Methoxy-5-Toluchinonoxim, welches nach den drei beschriebenen Methoden erhalten wurde, bildet, aus absolutem Alkohol krystallisirt,



dunkelbraungelbe, lange Blättchen vom Schmelzpunkte 119° bis 120°. Im Gegensatz zum Mononitrosoorcin ist es viel schwächer sauer als jenes und wirkt lange nicht mehr so heftig auf Alkalicarbonate ein. Bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure liefert es eine methoxylhaltige Base, welche weiter unten beschrieben ist und beim Behandeln mit Jodmethyl und Natriumalkoholat das später beschriebene Dimethylnitrosoorcin.

Das Methoxytoluchinonoxim besitzt eine grosse Krystallisationsfähigkeit und wird aus fast allen Lösungsmitteln gut

krystallisirt erhalten, besonders aber aus denjenigen, welche es in der Kälte schwer, in der Wärme leichter aufnehmen. Kaltes Benzol und besonders Chloroform lösen es fast sofort. Schwer löslich ist es in kaltem Petroläther vom Siedepunkt 60—70°, welcher in der Hitze indessen beträchtlich mehr aufnimmt und es beim Erkalten schön krystallisirt wieder ausscheidet. In absolutem, wie gewöhnlichem Alkohol, in Äther und in Eisessig ist es schon in der Kälte merklich, in der Siedehitze indessen weitaus beträchtlicher löslich und scheidet sich beim Abkühlen aus allen gut krystallisirt wieder aus.

### Reduction des 3-Methoxytoluchinonoxims.

5 g Methoxytoluchinonoxim wurden fein gepulvert und in eine Lösung von 20 g Zinnchlorür in 50  $cm^3$  concentrirte Salzsäure, welche schwach erwärmt war, allmählig eingetragen. Es zerfließt zum Theil und verwandelt sich in einen röthlich-weißen Körper, welcher sich schwer in der Reductionsflüssigkeit auflöst und umso schwerer, je mehr Substanz bereits eingetragen ist. Schliesslich muss kurzes Aufkochen auf einem Drahtnetze oder längeres Erwärmen auf dem Wasserbade angewendet werden, um alles in Lösung zu bringen. — Diese schwere Reducirbarkeit bildet einen Gegensatz zum Mononitrosoorcin, das sich sehr leicht reducirt. Das später beschriebene Dimethylnitrosoorcin steht bei dieser Reaction in der Mitte, es wird leichter als Methoxytoluchinonoxim, aber schwerer wie Nitrosoorcin reducirt. Kurze Zeit nach der vollständigen Reduction des Methylnitrosoorcins tritt die sehr reichliche Abscheidung des Chlorhydrates einer Base ein, welches bald die Reactionsflüssigkeit erstarren macht. Nach 4 Stunden saugt man ab und krystallisirt das rohe salzsaure Salz aus verdünnter Salzsäure (4  $cm^3$  concentrirte Säure auf 10  $cm^3$  mit Wasser verdünnt) unter Zusatz von etwas Zinnchlorür und Thierkohle um. Zweckmässig kocht man die Lösung 5 Minuten lang und filtrirt sie. Sehr bald scheiden sich lange, dünne Blättchen ab, welche analysirt wurden.

0·1604 g Substanz lieferten 0·2950 g  $CO_2$  und 0·0917 g  $H_2O$ .

0·2196 g Substanz lieferten 0·1649 g AgCl.

0·3610 g Substanz lieferten 0·4417 g AgJ.

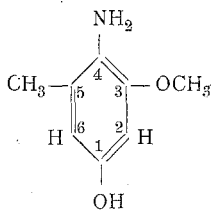


In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_8ON(OCH_3) \cdot HCl$	Gefunden
C . . . . .	50·65	50·16
H . . . . .	6·35	6·37
Cl . . . . .	18·71	18·57
OCH <sub>3</sub> . . . .	16·36	16·16

Das salzsaure Methylamidoorcine ist in verdünnter Salzsäure schwer löslich und krystallisiert in langen, schmalen Blättchen, welche an den Enden meistens schief abgeschnitten sind. Beim längeren Stehen an der Luft tritt eine schwache röthliche Färbung auf. Beim Aufbewahren hält sich dieses Chlorhydrat weit besser und länger als das früher beschriebene salzsaure Amidoorcine.

Die Base dieses salzsauren Salzes scheidet sich in farblosen, charakteristisch aussehenden Kryställchen bei Versetzen der wässerigen Lösung mit Sodalösung oder wenig Kali ab. Im Überschusse caustischen Alkalis ist sie löslich, wie es die Formel



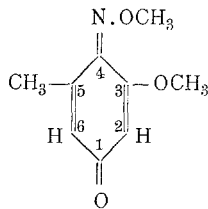
(3-Methoxy-4-Amido-5-Methylphenol)

verlangt. Die alkalische Lösung dieser Base absorbiert ebenfalls begierig Sauerstoff und scheidet nach kurzer Zeit einen hochrothen Körper aus, mit dessen Untersuchung ich soeben beschäftigt bin. Bei genügender Vergrößerung sieht man sehr feine, gebogene, rothe Nadelchen, besonders wenn man eine verdünnte alkalische Lösung sich oxydiren liess. Dieser Körper wird sich höchstwahrscheinlich durch Methylierung der Substanz, welche durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zur oxydirten alkalischen Lösung des Amidoorcins ausfiel, herstellen lassen. Mit der Untersuchung dieser Basen und ihrer

Oxydationsproducte bin ich soeben beschäftigt. — Ammoniakalische Silberlösung wird durch die Base reducirt, allerdings nicht mit der Heftigkeit, wie von Amidoorcin. Auch mit Eisenchlorid und Salpetersäure gibt das Chlorhydrat dieser Base ähnliche Färbungen wie salzsaures Amidoorcin.

### Dimethylnitrosoorcin.

Beim Behandeln von Methoxytoluchinonoxim mit Natriumalkoholat und Jodmethyl entsteht Dimethylnitrosoorcin. Dieser Körper enthält zwei Methoxylgruppen, liefert bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure die soeben beschriebene einfach methoxylirte Base und mit concentrirter Salpetersäure ein später beschriebenes Dinitroderivat, welches ebenfalls nur noch eine Methoxylgruppe enthält. Aus diesen Thatsachen geht unzweideutig hervor, dass die eine bei der Methylirung mit Jodmethyl eingetretene Methoxylgruppe am Stickstoff sitzt, und somit kommt dem Körper folgende Constitution zu:



(3-Methoxy-5-Toluchinonoximmethyläther.)

5 g Methoxytoluchinonoxim wurden mit 25  $cm^3$  absolutem Methylalkohol übergossen und 5 g Jodmethyl, sowie eine Auflösung von 0.75 g met. Natrium in Methylalkohol zugegeben. Die Reactionsflüssigkeit wurde bis zum Neutralwerden unter Rückfluss gekocht, dann wenig Wasser zugegeben und der Methylalkohol abdestillirt. Nun wurde mit mehr Wasser versetzt und 6—8mal ausgeäthert. Der ätherischen Lösung entzieht man mit zweiprocentiger Natronlauge etwas unverändertes Methylnitrosoorcin und verdampft alsdann den Äther fast ganz. Aus der sehr concentrirten ätherischen Lösung scheiden sich Krystalle, mit öli-ger Substanz vermisch-  
t, ab. Man stellt einige Zeit an einen kühlen Ort, streicht dann das Magma auf Thon und wäscht es vorsichtig mit wenig Äther, wodurch fast alles

Öl entfernt wird. Es bleiben circa 3 g gelbliche, nadelförmige Krystalle zurück, welche sich aus heissem Petroläther vom Siedepunkt 60—70° gut krystallisiren lassen. Die Analyse stimmte auf Dimethylnitrosoorcïn und eine Methoxylbestimmung ergab die Anwesenheit zweier Methoxylgruppen.

0·1414 g Substanz lieferten 0·3059 g CO<sub>2</sub> und 0·0754 g H<sub>2</sub>O.  
0·1843 g Substanz lieferten 0·4590 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_5ON(OCH_3)_2$	Gefunden
C . . . . .	59·64	59·01
H . . . . .	6·09	5·95
OCH <sub>3</sub> . . . .	34·25	32·89

Bei der Methoxylbestimmung entstand während des Filtrirens des Jodsilbers ein kleiner Verlust, welcher den Fehler bedingt, indessen kann kein Zweifel über das Vorhandensein zweier Methoxyle entstehen, da einer Methoxylgruppe 17·12% OCH<sub>3</sub> entsprechen würde.

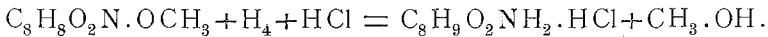
Das Dimethylnitrosoorcïn (3-Methoxy-5-Toluchinonoximmethyläther) krystallisirt in langen, orangegelben Nadeln, welche nach mehrmaligem Krystallisiren bei 118° schmolzen, nachdem schon bei circa 110° Sinterung bemerkbar war. Es ist in Benzol, Alkohol, Chloroform und Eisessig schon in der Kälte leicht löslich. Ligroïn vom Siedepunkt 60—70° löst in der Kälte wenig, in der Hitze mehr auf und scheidet es beim Erkalten wieder aus. Im Röhrchen lässt es sich leicht destilliren. Verdünnte Natronlauge nimmt es in der Kälte nicht auf. Concentrirte Schwefelsäure löst es auf, indem sie sich rothorange färbt; beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser wird die Flüssigkeit goldgelb. Mit Salpetersäure (2 : 1) entsteht das weiter unten beschriebene Monomethyldinitroorcïn. Mit Zinnchlorür und Salzsäure lässt sich Dimethylnitrosoorcïn zu dem schon beschriebenen salzsauren Methylamidoorcïn reduciren. Dies Chlorhydrat ergab bei der Analyse, wie nach seinem Verhalten vorauszu- sehen war, stimmende Zahlen.

0·1458 g Substanz lieferten 0·2670 g CO<sub>2</sub> und 0·0821 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>ON(OCH<sub>3</sub>).HCl</u>	Gefunden
C . . . . .	50·65	49·94
H . . . . .	6·35	6·27

Sowohl das salzsaure Salz, als auch die freie Base hatten unter dem Mikroskope dasselbe Aussehen, wie die früher beschriebenen Körper. Beim Zusatz von Natronlauge zum salzsauren Salze schied sich nach kurzem Stehen an der Luft auch der früher erwähnte rothe Körper aus. Gleichzeitig mit der Reduction war also auch Verseifung der einen Methoxylgruppe eingetreten



Nach einem isomeren Dimethylnitrosoorcine wurde gesucht, aber keines gefunden. Die Reactionsflüssigkeit, aus welcher das beschriebene Dimethylorcine ausgeäthert wurde, schied nach einiger Zeit einen rothen Körper aus, welcher nicht in den Äther ging und in Alkali ebenfalls unlöslich ist. Dieser kann schon deswegen kaum ein einfaches Dimethylnitrosoorcine sein, weil er bei 200° noch nicht geschmolzen ist. Er gleicht in allen Eigenschaften dem schon zweimal erwähnten rothen Producte, welches sich bei der Oxydation einer alkalischen Lösung von Monomethylamidoorcine an der Luft bildet. Seine Entstehung bei der Methylierung des Methoxytoluchinonoxims ist leicht zu verstehen. Das Natriumalkoholat wirkt reducirend auf einen Theil des Toluchinonoxims, indem Methylamidoorcine entsteht, und diese Base, welche in alkalischer Lösung ist, wird an der Luft alsbald zu dem rothen Körper oxydirt. Als Dimethylnitrosoorcine mit Natriumalkoholat ohne Zusatz von Jodmethyl einige Stunden gekocht, dann mit Wasser versetzt und der Alkohol abdestillirt wurde, schied sich nach kurzem Stehen der wässrigen Lösung an der Luft derselbe rothe Körper in viel grösserer Menge aus.

### Nitrirung des Dimethylnitrosoorcins.

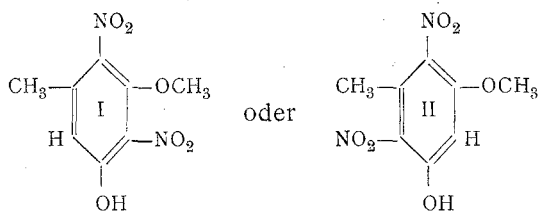
4 g Dimethylorcine wurden fein gepulvert und in eine Mischung von 16 g concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1·4) und 8 g Wasser allmählig eingetragen. Das Pulver ballt sich zusammen und geht durch tüchtiges Umschütteln in Lösung, während mit Wasser äusserlich gekühlt wird. Die Flüssigkeit färbt sich hochroth und schon beim Zugeben der letzten Hälfte des Dimethylnitrosoorcins scheidet sich das Nitroderivat aus, welches alsbald die ganze Reactionsflüssigkeit erfüllt. Nach zwei- bis dreistündigem Stehen wurde mit der dreifachen Menge Wasser versetzt und der Niederschlag nach weiterem einständigen Stehen abgesaugt. Es waren 4 g Rohproduct entstanden, welches aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurde.

0·1353 g Substanz lieferten 0·1468 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_8O_2(NO_2)_2$	Gefunden
OCH <sub>3</sub> . . . .	13·59	14·33

Dem Dinitromonomethylorcine kommt eine der beiden Formeln

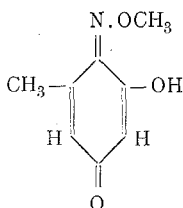


zu, von welchen ich die erste wegen der Analogie mit dem S. 176 beschriebenen Dinitroorcine bevorzuge. Aus absolutem Alkohol krystallisirt es in gelben, rechteckigen Krystallen, welche bei 142—143° unter plötzlicher Zersetzung schmelzen. In kaltem Wasser ist es schwer, in heissem leichter löslich. Absoluter Alkohol löst in der Kälte wenig, in der Hitze leicht, und ähnlich verhält sich Äther. Benzol nimmt es schon in der Kälte ziemlich reichlich, noch leichter beim Erwärmen auf.

Chloroform löst es spielend, während Petroläther bei gewöhnlicher Temperatur und auch in der Siedehitze nur geringes Lösungsvermögen für die Verbindung besitzt. Sodalösung wird unter starkem Aufbrausen zersetzt.

**Einwirkung von Nitrosoorcinsilber auf Jodmethyl.**

Bei der Einwirkung von Nitrosoorcinsilber auf Jodmethyl, welches mit viel absolutem Äther verdünnt ist, entsteht ein Körper, welcher bei der Reduction salzsaures Amidoorcin liefert. Derselbe kann daher nichts anderes sein, als in der Isonitroso-gruppe methylirtes Oxytoluchinonoxim:



Es folgt daraus auch, dass das Metallatom der Nitrosoorcinsalze an dem Sauerstoffatome sitzt, welches mit dem Stickstoffatome verbunden ist.

5 g scharf getrocknetes und feingepulvertes Nitrosoorcinsilber wurde in 100 cm<sup>3</sup> absolutem Äther aufgeschlemmt und mit 3 g Jodmethyl, welches über Quecksilber destillirt war, versetzt. Gleichzeitig wurde äusserlich mit Eiswasser gekühlt. Nach 24 Stunden wurde abfiltrirt und die ätherische Lösung, nachdem sie mit dem gleichen Volumen Petroläther (Siedepunkt 60—70°) versetzt war, verdunstet. Diese Lösung scheidet allmählig gelbe Krystalldrüsen aus, welche, mehreremale aus hochsiedendem Petroläther krystallisirt, den Schmelzpunkt 117° zeigen. Dem Jodsilber ist stets noch Oximäther beigemischt und deshalb wird es mit Petroläther ausgekocht.

0·1165 g Substanz lieferten 0·2465 g CO<sub>2</sub> und 0·0569 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> N(OCH <sub>3</sub> )	Gefunden
C . . . . .	57·46	57·71
H . . . . .	5·41	5·43

Der Oxytoluchinonoximäther bildet schwach gelbgefärbte Nadelchen vom Schmelzpunkte  $117^{\circ}$ . In kaltem Benzol ist er schwer, in heissem leichter löslich und krystallisirt beim Erkalten aus. In absolutem Alkohol und Eisessig löst er sich leicht, in Chloroform momentan auf, auch Äther nimmt ihn ziemlich leicht auf. In Wasser ist der Körper in der Kälte schwer, beim Erwärmen leichter löslich und krystallisirt beim Abkühlen aus. — Sodalösung wird unter Aufbrausen zersetzt. Aus der ätherischen Lösung fällt durch Zusatz von alkoholischem Kali ein gelbrothes Kaliumsalz aus.

Dieser Körper ist isomer mit dem aus Monomethylorcinn und Amylnitrit, sowie aus Mononitrosoorcinn, Methylalkohol und Salzsäure erhaltenen Methoxytoluchinonoxim. Er unterscheidet sich durch sein Verhalten bei der Reduction wesentlich von demselben, indem er dabei seine Methoxylgruppe abspaltet und salzsaures Amidoorcinn liefert. Das Methoxytoluchinonoxim wird aber zu einer Base reducirt, welche noch eine Methoxylgruppe enthält. Sodann zersetzt der Oxytoluchinonoximäther in der Kälte Alkalicarbonat unter Aufbrausen, während das Methoxytoluchinonoxim erst allmählig von demselben gelöst wird. Es scheint der Oximäther also stärker sauer zu sein, wodurch die bei der Esterificirung des Nitrosoorcins geäußerte Ansicht, dass das Phenolhydroxyl durch die orthoständige Oximidogruppe eine Verstärkung seines sauren Charakters erhält, bestätigt erscheint. Nichtsdestoweniger ist man durch die Entstehungsweise des Oxytoluchinonoximäthers gezwungen, anzunehmen, dass in den Salzen des Nitrosoorcins das Metallatom am Sauerstoff der Oximidogruppe sitzt.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

---