

Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf den Resorcinmonoäthyläther

von

Carl Kietaibl.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. October 1898.)

Wie Moldauer,¹ Weidel und Pollak² gezeigt haben, entstehen aus Phloroglucindiäthyläther bei der Einwirkung von salpetriger Säure Mononitrosoverbindungen, beziehungsweise Oxime, welche den Salpetrigsäurerest sowohl in der Ortho-, als auch in der Para-Stellung zur noch vorhandenen Hydroxylgruppe enthalten. Bei der Nitrosirung des Guajacols, sowie bei derjenigen des Brenzcatechinmonoäthyläthers wurden, wie die Arbeiten Pfoß's³ ergaben, ausschliesslich Para-Nitrosoprodukte, beziehungsweise Oxime erhalten. Es schien daher nicht uninteressant, an diese Untersuchungen anschliessend, das Verhalten des Resorcinmonoäthyläthers zu studiren, um zu entscheiden, in welcher Weise hier der Eintritt des Salpetrigsäurerestes erfolgt, und ich habe mich daher zunächst bemüht, den Resorcinmonoäthyläther darzustellen, den zwar schon Weselsky⁴ aus Resorcin mit ätherschwefelsaurem Kali gewonnen hat, ohne aber eine Beschreibung des Productes zu geben.

Resorcinmonoäthyläther.

Ich will gleich bemerken, dass bei allen Bereitungsweisen der Resorcinmonoäthyläther nicht allein entsteht, sondern

¹ Monatshefte für Chemie, 17, 462.

² Monatshefte für Chemie, 18, 339.

³ Monatshefte für Chemie, 18, 483.

⁴ Monatshefte für Chemie, 1, 891.

daneben immer auch Resorcindiäthyläther, während ein Theil des Resorcins unverändert bleibt. Das folgende Verfahren liefert die relativ beste Ausbeute.

Je 75 g von sorgfältig getrocknetem, krystallisirtem, käuflichem Resorcin wurden in circa 200 cm^3 absolutem Äther gelöst und mit frisch bereitetem Natriumäthylat (16 g Natrium¹ gelöst in circa 250 cm^3 Alkohol) vermischt. Dabei bildet sich unter Erwärmung eine braun gefärbte Lösung, von welcher überschüssiger Äther und Alkohol im Vacuum soweit abdestillirt wurden, bis die Masse breiartige Consistenz annahm. Nach dem Erkalten wurden 125 g Jodäthyl zugesetzt und das Ganze am Rückflusskühler unter Quecksilberabschluss so lange im Wasserbad erhitzt, bis die wässerige Lösung einer herausgenommenen Probe des festen Rückstandes neutrale Reaction zeigte, was in der Regel nach circa 4 Stunden eintrat. Beim Aufnehmen des Reactionsproductes in Wasser schied sich ein dunkelrothbraun gefärbtes Öl ab, welches den Monoäther neben Diäther und unverändertem Resorcin enthielt. Dieses Öl habe ich vom wässerigen Theil getrennt und mit Wasserdampf destillirt, wobei sich die Resorcinäther verflüchtigen. Die Lösung derselben, welche man durch Schütteln des Destillates mit Äther erhält, wird mit Kalilauge (von 10%) behandelt, die den Monoäther aufnimmt. Derselbe scheidet sich nach dem Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure als dunkelbraun gefärbtes Öl ab, das neuerdings in Äther aufgenommen wird. Der nach dem Abdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende Resorcinmonoäthyläther wurde im Vacuum zunächst anhaltend getrocknet und hierauf destillirt, wobei er unter einem Druck von circa 40 mm zwischen 180 und 200° C. übergang. Nach wiederholter Rectification erhält man den Resorcinmonoäthyläther als schwach gelb gefärbte, dickliche Flüssigkeit, die in Wasser schwer, leicht aber in den gewöhnlichen Solventien, wie Alkohol, Äther, Benzol löslich ist und unter Atmosphärendruck den constanten, bei 246—247° C. (uncorr.) liegenden Siedepunkt besitzt. Derselbe muss in gut schliessenden Gefässen, vor Licht geschützt, aufbewahrt werden, weil er sich sonst sehr rasch dunkel färbt.

¹ Im Verhältniss = 1 $C_6H_6O_2$ zu 1 Na.

Die Analysen und die Äthoxylbestimmung beweisen, dass das Product nach der Formel $C_6H_4(OH)(OC_2H_5)$ zusammengesetzt ist.

- I. 0·2600 *g* Substanz gaben 0·6622 *g* Kohlensäure und 0 1767 *g* Wasser.
 II. 0·1875 *g* Substanz gaben 0·3059 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C	69·46	—	69·56
H	7·55	—	7·24
OC ₂ H ₅	—	31·37	32·60

Die Ausbeute an Resorcinmonoäthyläther betrug bis zu 38% der theoretischen. Daneben entstand etwas weniger Diäthyläther, welcher aus der mit Kalilauge behandelten ätherischen Lösung nach dem Verjagen des Lösungsmittels durch Destillation im Vacuum gewonnen werden kann.

Einwirkung von salpetriger Säure auf den Resorcinmonoäthyläther.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcinmonoäthyläther erfolgt ausserordentlich leicht und liefert vier Producte, deren Isolirung anfänglich nicht gelingen wollte. Erst nach sehr zahlreichen Versuchen habe ich ein Verfahren ermittelt, bei welchem die Trennung verhältnissmässig leicht durchführbar ist und das ich im Folgenden angeben will.

In die Lösung von je 15 *g* Resorcinmonoäthyläther in 28 *g* Alkohol wurde nach Zusatz von circa 25 *g* Eisessig unter steter Kühlung langsam Natriumnitrit (10 *g* gelöst in circa 20 *cm*³ Wasser) mit der Vorsicht eingetragen, dass die Temperatur nie über —1° C. stieg. Eine Entwicklung von Stickoxydgasen wurde dabei nicht bemerkt. Schon bei den ersten Tropfen der Nitritlösung färbt sich die Flüssigkeit intensiv roth, und sehr bald stellt sich die Ausscheidung einer rothen Krystallmasse (*A*) ein, welche nach beendetem Eintragen der Nitritlösung sofort durch Absaugen von der Flüssigkeit befreit wird. Aus dieser Flüssigkeit scheidet sich nach einiger Zeit eine neue braunrothe Krystallisation (*B*) aus, welche nach circa 12 Stunden

wieder von der Lauge getrennt wird. Aus letzterer Lauge endlich wird auf Zusatz einer grösseren Menge Wasser ein brauner flockiger Niederschlag (*C*) ausgefällt. Dem Filtrat von *C* schliesslich konnten durch Schütteln mit Amylalkohol oder Äther kleine Quantitäten gefärbter Substanzen entzogen werden, die nicht krystallisirten und daher keiner näheren Untersuchung unterzogen wurden.

Die mit *A* bezeichnete Ausscheidung besteht hauptsächlich aus einem um 130° C. schmelzenden Nitroso-product, das ich mit Rücksicht auf die später zu beschreibenden Reactionen als α -Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläther bezeichnen will. Daneben finden sich noch zwei Isomere, von denen das eine, welches bei 102° C. schmilzt, als β -Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläther bezeichnet werden soll, während das zweite, das sich als Para-Nitrosoresorcinmonoäthyläther erwies, ohne zu schmelzen, sich bei circa 170° zersetzt.

Aus der getrockneten Krystallmasse (*A*) konnten durch wiederholtes Extrahiren mit siedendem Benzol der α - und der β -Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläther entfernt werden, während die Para-Verbindung von diesem Lösungsmittel nicht aufgenommen wird. In der Regel ist durch zwei- bis dreimaliges Behandeln der Masse mit Benzol die Trennung vollkommen erreicht. Beim Abkühlen der benzolischen Lösung scheidet sich daraus zunächst die Hauptmenge des α -Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläthers ab, welcher nur durch geringe Quantitäten der β -Verbindung verunreinigt ist und daher auch einen etwas erniedrigten Schmelzpunkt (120 — 130° C.) besitzt. Nach dem Concentriren der Lauge etwa auf die Hälfte ihres Volums bildet sich eine neue Krystallisation, welche vorwiegend die β -Verbindung enthält und den Schmelzpunkt von 100 — 110° C. besitzt.

α -Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläther.

Aus der zwischen 120 — 130° C. schmelzenden Fraction kann nun durch systematisches wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol endlich ein Product von constantem Schmelzpunkt erhalten werden, welches goldglänzende feine Krystallnadeln bildet, die in siedendem Wasser schwer, leicht aber in warmem

Alkohol, Äther, Benzol löslich sind. Die Verbindung gibt die Liebermann'sche, für Nitrosokörper charakteristische Farbreaction. Der Schmelzpunkt des reinen α -Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläthers liegt bei 133.5° C. (uncorr.).

Die Analysen, sowie die Äthoxylbestimmung zeigen, dass die Verbindung nach der Formel $C_8H_3(NO)(OH)(OC_2H_5)$ zusammengesetzt ist.

- I. 0.1426 g Substanz gaben 0.2996 g Kohlensäure und 0.0698 g Wasser.
 II. 0.1717 g Substanz gaben 12.8 cm^3 Stickstoff bei 15.8° C. und 746.6 mm .
 III. 0.1931 g Substanz gaben 0.2702 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C	57.30	—	—	57.48
H	5.43	—	—	5.39
N	—	8.54	—	8.38
OC_2H_5	—	—	26.90	26.95

Kalisalz. Die gegebene Formel konnte ich durch Untersuchung des gut charakterisirten Kalisalzes bestätigen. Versetzt man die heisse concentrirte alkoholische Lösung des α -Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläthers mit alkoholischem Kali, so dass ein kleiner Überschuss desselben vorhanden ist, so scheidet sich beim Abkühlen sofort das Kalisalz ab, das nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, in welchem es sehr schwer löslich ist, in Form olivgrün gefärbter, feiner, glänzender Krystallnadeln erhalten wird. An feuchter Luft färbt sich das Kalisalz roth, nimmt aber beim Trocknen bei 100° die ursprüngliche Farbe wieder an. Die Kalibestimmung ergab einen der Formel $C_8H_8NO_3K$ entsprechenden Werth.

0.2703 g Substanz gaben 0.1143 g Kaliumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
K	18.95	19.02

Das Natronsalz, das man am besten durch Zusatz von frisch bereitetem Natriumäthylat zur alkoholischen Lösung

der Nitrosoverbindung erhält, bildet gleichfalls feine grünlich-braune Krystallnadeln.

Die wässerigen Lösungen der Alkalisalze geben mit Silbernitrat einen braunrothen, mit Quecksilberchlorid einen kirschrothen Niederschlag.

Kraus¹ hat durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcindiäthyläther neben dem seinerzeit von Aronheim² aus demselben Material zuerst dargestellten Nitrosoresorcinmonoäthyläther einen Nitrosoresorcindiäthyläther erhalten. Ich habe nun versucht, das Kalisalz meines Nitrosoproductes durch Einwirkung von Jodäthyl in einen Diäther zu verwandeln, um die Identität desselben mit der von Kraus beschriebenen Verbindung festzustellen. Trotz der vielfachen Variation in den Reactionsbedingungen trat die Bildung des erwarteten Productes nicht ein, da sich unter Abscheidung von Jodkali und theilweiser Verharzung der Monoäther zurückbildete, wie der Schmelzpunkt und die Analyse bewiesen. Als ich die Einwirkung im Einschmelzrohr vornahm, hat sich die Substanz unter Bildung von amorphen, penetrant riechenden Producten total zersetzt. Das Natriumsalz verhält sich in dieser Richtung in analoger Weise. Niemals konnte die Bildung eines Diäthers oder einer Äthenylverbindung, wie sie Weidel und Pollak³ bei der Einwirkung von Jodäthyl auf das Kalisalz des 3,5-Diäthoxy-Ortho-Chinon-2-Monoxims erhielten, beobachtet werden.

Der beschriebene α -Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläther lässt sich durch Einwirkung von Zinnchlorür mit grösster Leichtigkeit in das

α -3-Äthoxy-Ortho-Amidophenolchlorhydrat

überführen. Wird zu der kalten concentrirten alkoholischen Lösung des Nitrosoproductes Zinnchlorür, welches in verdünnter Salzsäure gelöst ist, zugegeben, so erwärmt sich die braun gefärbte Flüssigkeit ziemlich beträchtlich, wird auf weiteren Zusatz heller und nimmt schliesslich eine lichtgrüne

¹ Monatshefte für Chemie, 12, 373

² Berl. Ber., 12, 30.

³ Monatshefte für Chemie, 17, 359.

Farbe an. Wird nun der Überschuss des Alkohols im Vacuum verjagt, der in Wasser aufgenommene Rückstand mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält man nach dem Filtriren vom Schwefelzinn eine völlig farblose Flüssigkeit, welche ihrer Luftempfindlichkeit wegen im Vacuum abdestillirt werden muss. Die entsprechend concentrirte Lösung scheidet beim Stehen schön entwickelte farblose Prismen ab, die sehr zerfließlich sind und bei Einwirkung von Luft sich bald violett färben. Beim Erhitzen zersetzt sich die Verbindung, ohne zu schmelzen. Die wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rothe Farbreaction.

Die Analysen der aus luftfreier verdünnter Salzsäure umkrystallisirten Substanz, welche im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure getrocknet war, geben Zahlen, welche mit jenen, die aus der Formel $C_6H_3(OH)(OC_2H_5)NH_2 \cdot HCl$ gerechnet wurden, in guter Übereinstimmung standen.

- I. 0·1937 g Substanz gaben 0·3588 g Kohlensäure und 0·1086 g Wasser.
 II. 0·2198 g Substanz gaben 0·1756 g Chlorsilber.
 III. 0·2065 g Substanz gaben 0·2558 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C	50·52	—	—	50·66
H	6·23	—	—	6·31
Cl	—	19·74	—	18·73
OC_2H_5	—	—	23·82	23·74

Für die angenommene Constitution beweisend ist das Verhalten des beschriebenen Amidoproduces gegen Harnstoff, wodurch in ziemlich glatter Weise das

α -3-Äthoxy-Carbonyl-Ortho-Amidophenol

gebildet wird. Weidel und Pollak¹ haben sich zur Bestimmung der Stellung der Amidogruppe in den Reductionsproducten der beiden Nitrosophloroglucindiäthyläther der Harnstoffreaction

¹ Monatshefte für Chemie, 18, 356.

bedient, und ich habe die Einwirkung conform ihren Angaben vorgenommen.

Beim Erhitzen von 2 g Jod des α -3-Äthoxy-Ortho-Amidophenolchlorhydrats mit 1 g Harnstoff verflüssigt sich die Masse, färbt sich dunkelbraun und entwickelt bei 140° lebhaft Ammoniak. Wenn die Gasentwicklung sich gemässigt hat, was in der Regel nach zweistündigem Erhitzen der Schmelze auf 160 bis 180° C. eingetreten ist, wird die Masse nach dem Erkalten mit siedendem Wasser extrahirt. Dabei geht der grösste Theil in Lösung, und nur geringe Mengen dunkler, harziger Producte bleiben zurück. Aus der wässrigen Lösung scheiden sich beim Abkühlen roth gefärbte flockige Krystallmassen aus, welche, aus Benzol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt, schliesslich in Form kleiner farbloser Krystallnadeln erhalten werden, die meist flockenförmig verwachsen sind. Der Schmelzpunkt der Carbonylverbindung liegt bei 150·5–151° C. (uncorr.) Die Substanz wird von den meisten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Essigäther sehr leicht aufgenommen.

Die Analysen und die Äthoxylbestimmung ergaben die für die Carbonylverbindung $C_7H_4NO_2(OC_2H_5)$ beweisenden Werthe.

- I. 0·1002 g Substanz gaben 0·2214 g Kohlensäure und 0·0474 g Wasser.
 II. 0·1839 g Substanz gaben 12·4 cm³ Stickstoff bei 745 mm und 18·4° C.
 III. 0·1928 g Substanz gaben 0·2479 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C	60·25	—	—	60·33
H	5·25	—	—	5·03
N	—	7·63	—	7·82
OC ₂ H ₅	—	—	24·73	25·14

Aus diesen Resultaten geht unzweifelhaft hervor, dass die als α -Ortho-Nitroso-Resorcinmonoäthyläther, beziehungsweise als α -3-Äthoxy-Ortho-Amidophenolchlorhydrat bezeichneten Verbindungen die Nitroso-, respective die Amidogruppe in der Ortho-Stellung zur Hydroxylgruppe enthalten.

β -Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläther.

Dieses Product ist in den aus *A* gewonnenen Krystallfractionen, welche den Schmelzpunkt 100—110° zeigen, in überwiegender Menge enthalten. Zur Isolirung habe ich dieselben zunächst aus Benzol wiederholt umkrystallisirt, um Reste der früher beschriebenen α -Verbindung davon zu trennen, und schliesslich konnte aus der so vorgereinigten Masse durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Äther der β -Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläther rein und von constantem Schmelzpunkt erhalten werden. Derselbe bildet dann gelb gefärbte feine Nadeln, welche sich zu korallenartigen Aggregaten aneinander lagern. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 102° C. (uncorr.). Der α - und der β -Nitrosoresorcinmonoäthyläther sind auch durch ihre differente Löslichkeit unterschieden. Während das α -Derivat, wie angegeben wurde, in Alkohol, Benzol, Äther verhältnissmässig schwerer löslich ist, wird die β -Verbindung von diesen Solventien mit Leichtigkeit aufgenommen. Auch das β -Product gibt die Liebermann'sche Farbreaction.

Die im Vacuum zur Gewichtskonstanz gebrachte Verbindung gab bei der Analyse Werthe, welche mit den aus der Formel $C_6H_3(NO)(OH)(OC_2H_5)$ gerechneten gut übereinstimmen.

- I. 0·1556 *g* Substanz gaben 0·3269 *g* Kohlensäure und 0·0784 *g* Wasser.
 II. 0·1242 *g* Substanz gaben 8·7 *cm*³ Stickstoff bei 14° C. und 747·2 *mm*.
 III. 0·1876 *g* Substanz gaben 0·2540 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C	57·29	—	—	57·48
H	5·59	—	—	5·39
N	—	8·09	—	8·38
OC ₂ H ₅	—	—	26·01	26·95

Für die gegebene Formel sprechen auch die Analysen des Natrium- und des Silbersalzes.

Das Kalisalz des β -Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläthers, welches eine rothe Farbe besitzt, lässt sich seiner Löslichkeits-

verhältnisse wegen nicht so leicht rein herstellen wie dasjenige der α -Verbindung. Daher bin ich auf eine nähere Untersuchung desselben nicht eingegangen, sondern habe das

Natriumsalz analysirt, welches sich nach Zugabe von Natriumäthylat zur heissen concentrirten alkoholischen Lösung des β -Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläthers sehr bald in Form eines dunkelrothen krystallinischen Pulvers abscheidet. Die Natriumbestimmung, für welche die Substanz aus Alkohol umkrystallisirt worden war, ergab:

0·2181 g Substanz gaben 0·0856 g Natriumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Na	12·70	12·16

Silbersalz. Auf Zugabe von Silbernitrat zur wässrigen Lösung des Natriumsalzes scheidet sich ein rothbrauner krystallinischer Niederschlag ab, der nach dem Waschen und Trocknen bei der Silberbestimmung einen Werth ergab, welcher auf die Formel $C_6H_3(OC_2H_5)(OAg)(NO)$ stimmte.

0·2211 g Substanz gaben 0·0865 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Ag	39·12	39·42

Quecksilberchlorid erzeugte in der wässrigen Lösung des Natriumsalzes wieder eine kirschrothe Fällung. Auch die Salze der β -Verbindung lieferten bei der Einwirkung von Jodäthyl weder eine Äthenylverbindung, noch einen Diäthyläther.

Durch Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure lässt sich die Verbindung in das

β -3-Äthoxy-Ortho-Amidphenolchlorhydrat

verwandeln. Zu diesem Ende habe ich wieder die alkoholische Lösung des Körpers in der früher angegebenen Weise mit Zinnchlorür und Salzsäure versetzt. Die Reactionserscheinungen waren gleich den früher beschriebenen. Auch die Aufarbeitung

wurde analog durchgeführt. Ich erhielt schliesslich nach dem Abdestilliren der entzinnten Lösung im Vacuum bei entsprechender Concentration farblose prismatische Krystalle, die sich ebenfalls beim Liegen an der Luft violett färbten. In Wasser, Alkohol, sowie in verdünnter Salzsäure ist die Substanz leicht, schwierig dagegen in concentrirter Salzsäure löslich. Während die wässrige Lösung der α -Verbindung durch Eisenchlorid roth gefärbt wird, verändert sich diejenige der β -Verbindung durch dieses Reagens nicht. Weitere Unterschiede liegen im Verhalten gegen Kalilauge und Ammoniak, die beide in der Lösung des α -Productes eine braune Färbung hervorrufen, während Kalilauge die Lösung des β -Derivates roth färbt, Ammoniak aber aus ihr die freie Base in Form eines flockigen, anfangs weissen Niederschlages abscheidet.

Zur Analyse habe ich die Substanz aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt und im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz gebracht. Die erhaltenen Zahlen rechtfertigen die Formel $C_6H_3(OH)(OC_2H_5)NH_2 \cdot HCl$.

- I. 0·1551 g Substanz gaben 0·2873 g Kohlensäure und 0·0860 g Wasser.
 II. 0·1246 g Substanz gaben 0·0965 g Chlorsilber.
 III. 0·1701 g Substanz gaben 0·2071 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C	50·51	—	—	50·66
H	6·16	—	—	6·31
Cl	—	19·16	—	18·73
OC_2H_5	—	—	23·41	23·74

Auch diese Verbindung charakterisirt sich als Ortho-Derivat, da sie bei der Einwirkung von Harnstoff in ziemlich glatter Weise in das

β -3-Äthoxy-Carbonyl-Ortho-Amidophenol

übergeht. Das Amidoprodukt und der Harnstoff wurden in der für das α Carbonylderivat beschriebenen Weise verschmolzen, und auch die Aufarbeitung des Reactionsproductes geschah entsprechend den dort gemachten Angaben. Die aus der

Schmelze endlich isolirte und gereinigte Carbonylverbindung bildet weisse Krystallnadeln, die den constanten, bei 125° C. (uncorr.) liegenden Schmelzpunkt besitzen.

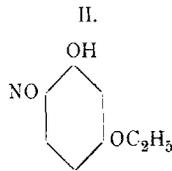
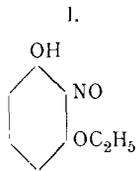
Eine Stickstoffbestimmung spricht für die Formel $C_9H_9O_3N$.

0·1127 g Substanz gaben 8·0 cm^3 Stickstoff bei 20° C. und 745·5 mm.

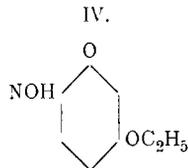
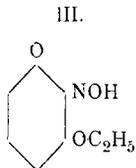
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
N	7·96	7·83

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf den Resorcinmonoäthyläther kann zu zwei, nach den Formeln



zusammengesetzten Ortho-Nitrosoprodukten führen, beziehungsweise können sich diese Verbindungen in die entsprechenden Oxime



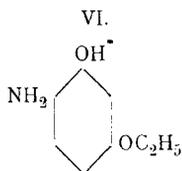
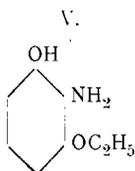
umlagern. Physikalische Isomerien, etwa wie sie Henrich¹ beim Mononitrosoresorcin beobachtete, sind ausgeschlossen, da bei einer Äthoxygruppe eine Tautomerie nicht möglich ist.

Die Frage, ob meine Substanzen als Oxime oder als wahre Nitrosokörper aufzufassen sind, hätte sich durch die Reduktion der äthylirten Producte erschliessen lassen. Da aber die Einführung eines zweiten Äthylrestes in meine Substanzen nicht gelang, konnte eine Erledigung dieser Frage nicht erzielt

¹ Monatshefte für Chemie, 18, 142.

werden. Der Umstand, dass Diäthyläther nicht erhalten werden konnten, scheint vielleicht dafür zu sprechen, dass die durch Einwirkung von salpetriger Säure entstehenden Producte als Nitrosoverbindungen zu bezeichnen sind.

Die aus den Nitrosoverbindungen, beziehungsweise Oximen durch Reduction gewonnenen Amidoderivate müssen die Formeln



besitzen. Beide Reductionsproducte haben demnach die Fähigkeit, Carbonylverbindungen zu bilden. Da meine Producte tatsächlich isomere Carbonylderivate lieferten, ist der Beweis erbracht, dass dieselben wirklich Ortho-Verbindungen darstellen.

Eine endgiltige Entscheidung, welche von den Formeln I und II dem α -, respective dem β -Product zuzuschreiben ist, hätte sich durch Überführung des Amidorestes in die Hydroxylgruppe erzielen lassen. Ein nach der Formel I zusammengesetztes Product musste nach Diazotirung und durchgeführter Hydrolyse einen Pyrogallolmonoäthyläther liefern, während eine nach Formel II constituirte Verbindung einen Oxyhydrochinonmonoäthyläther geben musste. Die Versuche, die ich in dieser Richtung anstellte, ergaben leider kein positives Resultat, da die Amidoprodukte von Nitriten unter Abscheidung harziger Massen total zersetzt wurden. Ebenso negativ blieb ein Versuch, den Ersatz der Amidogruppe durch Einwirkung von Wasser (im Autoclaven) herbeizuführen.

Para-Nitrosoresorcinmonoäthyläther.

Die mit A bezeichnete Partie gab, wie im Vorstehenden mitgetheilt wurde, an Benzol den α - und den β -Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläther ab, während eine krystallinische braun gefärbte Masse ungelöst zurückblieb, welche fast ausschliesslich den Para-Nitrosoresorcinmonoäthyläther enthält. Zur Reinigung wurde dieser Theil in absolutem Alkohol gelöst. Nach der

Behandlung mit Thierkohle hatte die Lösung eine hellgelbe Farbe und schied bei entsprechender Concentration schon in der Wärme ein lichtcitronengelb gefärbtes Krystallpulver aus. Die abgesaugte Ausscheidung wurde noch wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

So dargestellt bildet die Substanz ein Haufwerk von hellcitrongelb gefärbten, glanzlosen, nadelförmigen Krystallen, welche in Wasser, Äther, Benzol nahezu unlöslich sind und auch von siedendem Alkohol nur schwer aufgenommen werden. Beim Erhitzen im Capillarrohr färbt sich die Verbindung bei circa 160—170° dunkel, bei 210° ist totale Zersetzung eingetreten, ohne dass Schmelzen erfolgte. Auch die Para-Verbindung zeigt die Liebermann'sche Reaction.

Dieser Nitrosoresorcinmonoäthyläther scheint identisch zu sein mit jenem Product, das Aronheim¹ und später Kraus² bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcindiäthyläther erhalten haben. Die Entstehung dieses Körpers kann dabei nur in der Weise erfolgt sein, dass bei Einwirkung von Nitriten auf den Resorcindiäthyläther bei Gegenwart von Salzsäure, wie dies Kraus vorgenommen hat, eine partielle Verseifung eingetreten ist, oder es hat der bei der Nitrosirung verwendete Diäther den Monoäther enthalten, wie dies bei Aronheim nach der Darstellungsart wahrscheinlich der Fall war, zumal nach meinen Erfahrungen bei der Äthylirung von Resorcin niemals ein einheitliches Product entsteht. Die Farbe und die Löslichkeitsverhältnisse meiner Verbindung, vor Allem aber der Umstand, dass sie sich, ohne zu schmelzen, beim Erhitzen zersetzt, entsprechen ganz den Eigenschaften, die von Aronheim und Kraus angegeben werden.

Die Analysen ergeben die mit der Formel $C_6H_3(NO)(OH) \cdot (OC_2H_5)_2$ in Übereinstimmung stehenden Werthe.

- I. 0·1309 g Substanz gaben 0·2753 g Kohlensäure und 0·0659 g Wasser.
- II. 0·1631 g Substanz gaben 11·9 *cm*³ Stickstoff bei 13·5° C. und 748·4 *mm*
- III. 0·0824 g Substanz gaben 0·1196 g Jodsilber.

¹ Berl. Ber., 12, 30.

² Monatshefte für Chemie, 12, 373.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C	57·35	—	—	57·48
H	5·59	—	—	5·39
N	—	8·47	—	8·38
OC ₂ H ₅	—	—	27·91	26·95

Natriumsalz. Die heisse concentrirte alkoholische Lösung des Para-Nitrosoproduces gibt auf Zusatz von Natriumäthylat eine in graugrünen Krusten krystallisirende Natriumverbindung, die sich an der Luft hellgrün, endlich rosenroth färbt, bei 100° getrocknet aber wieder die ursprüngliche Farbe annimmt.

Die Natriumbestimmung ergab:

0·2105 g Substanz gaben 0·0803 g Natriumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Na	12·36	12·16

Die wässrige Lösung des Natriumsalzes gibt mit Silbernitrat einen orangegelben, sehr lichtempfindlichen Niederschlag, mit Quecksilberchlorid eine kirschrothe Fällung.

Dieses Nitrosoproducent kann durch reducirende Agentien in das

3-Äthoxy-4-Amidophenolchlorhydrat

übergeführt werden. Auch hier wurde die salzsaure Lösung des Zinnchlorürs mit Vortheil als Reductionsmittel verwendet. Die Darstellung und die Reinigung des Productes habe ich in der früher beschriebenen Weise vorgenommen, und ich erhielt beim Abdampfen der salzsäurehaltigen Lösung im Vacuum grosse, glänzende, farblose Nadeln, die an der Luft violett werden und in höherer Temperatur, ohne zu schmelzen, sich zersetzen. Durch Eisenchlorid wird die wässrige Lösung violett gefärbt. In besonders schön ausgebildeten prismenförmigen Krystallen kann man die Verbindung erhalten, wenn man die Lösung in ganz verdünnter Salzsäure über Kalk und Schwefelsäure im Exsiccator abdunsten lässt. Herr Hofrath v. Lang

hat die Güte gehabt, eine krystallographische Untersuchung vorzunehmen. Er theilt darüber Folgendes mit:

»Die Krystalle gehören in das rhombische System; beobachtet wurden die Flächen 100, 010, 001, 110 und 011. Letztere Fläche wurde nur einmal ganz untergeordnet gefunden und konnte nur näherungsweise gemessen werden, so dass die Elemente

$$a : b : c = 0.8616 : 1 : 0.5899,$$

was das Verhältniss $b : c$ betrifft, unsicher bleiben.«

Es sei mir gestattet, Herrn Hofrath v. Lang für seine Liebenswürdigkeit meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Für die Analysen habe ich die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz gebracht.

- I. 0.1773 g Substanz gaben 0.3284 g Kohlensäure und 0.1035 g Wasser.
 II. 0.1891 g Substanz gaben 0.1473 g Chlorsilber.
 III. 0.1801 g Substanz gaben 0.2241 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C	50.51	—	—	50.66
H	6.48	—	—	6.31
Cl	—	19.33	—	18.73
OC ₂ H ₅	— ⁹	—	23.93	23.74

Dass diese Verbindung thatsächlich als ein Para-Derivat zu bezeichnen ist, wird erstens durch den Umstand, dass dieselbe bei der Einwirkung von Harnstoff keine Carbonylverbindung liefert, wahrscheinlich gemacht und zweitens durch die Thatsache bewiesen, dass sie bei der Oxydation mit Natriumdichromat Äthoxychinon bildet.

Bei der Einwirkung von Harnstoff, die ich in ganz analoger Weise wie früher durchgeführt habe, tritt bei 140° zwar Ammoniakentwicklung ein, die Schmelze färbt sich sehr dunkel, doch konnten bei ihrer Aufarbeitung charakterisirbare Producte nicht erhalten werden, da totale Zersetzung eingetreten war.

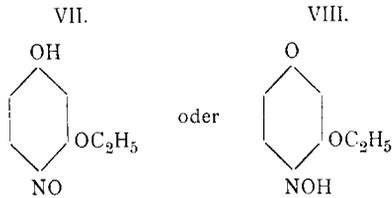
Einwirkung von Natriumdichromat.

Will und Pukall¹ haben durch Oxydation des Amido-diäthylresorcins das bei 117° schmelzende Äthoxychinon erhalten. Bei gleicher Behandlung des Monoäthylamidoresorcins hingegen entstanden nur geringe Spuren eines chinonartigen Productes. Ich habe einen Oxydationsversuch meines Para-Amidoderivates nach den für das Amidodiäthylresorcin vorgefundenen Angaben mit Natriumdichromat ausgeführt. Schliesslich konnte ich der braun gefärbten Reactionsflüssigkeit mit Äther eine krystallisierende Substanz entziehen, welche nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin den Schmelzpunkt 107° C. zeigte und alle Eigenschaften des von Will und Pukall beschriebenen Äthoxychinons besass, so dass ich trotz der Schmelzpunktdifferenz von 10° die Körper für identisch halte. Die Menge der Substanz, die mir zur Verfügung stand, war leider nicht genügend, um damit eine Analyse auszuführen.

Will und Pukall haben auch ein Monoäthylamidoresorcin beschrieben, welches nach seiner Entstehung die Amidogruppe in der Para-Stellung zur Hydroxylgruppe enthält und daher mit meiner Substanz identisch sein muss. Dasselbe kann aus seiner salzsauren Verbindung durch Natriumcarbonat in Form einer schwach bräunlich gefärbten krystallinischen Masse erhalten werden, die bei 148° C. schmilzt. Da aber der Para-Nitrosoresorcinmonoäthyläther sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf den Resorcinmonoäthyläther in geringster Menge bildet, habe ich auch nicht jene Quantitäten des Reductionsproductes herstellen können, um ausgedehntere Versuche mit demselben durchzuführen und direct seine Identität mit dem von Will und Pukall dargestellten Präparat nachzuweisen.

Da aus dem Resorcinmonoäthyläther nur ein Para-Nitroso-product entstehen kann, muss meine Substanz nach der Formel

¹ Berl. Ber., 20, 1132.



constituirt sein. Ob die Verbindung als Oxim oder als wahres Nitroso-product aufzufassen ist, konnte nicht entschieden werden.

Untersuchung von *B*.

Diese zweite Krystallausscheidung enthielt neben dem unschmelzbaren Para-Nitrosoresorcinmonoäthyläther und dem bei 133.5° C. schmelzenden α -Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläther noch eine Substanz vom Schmelzpunkt 176° C. Zur Gewinnung derselben wird die Partie *B* wiederholt (circa viermal) mit Wasser ausgekocht, wobei endlich nur das rohe Para-Derivat ungelöst zurückbleibt, um in der oben angegebenen Weise gereinigt zu werden. Die wässerigen Lösungen scheiden beim Abkühlen röthlichgelbe flockige Krystallmassen ab, die gesammelt, getrocknet und in Benzol aufgenommen werden. Aus der heissen concentrirten Lösung krystallisirte beim Abkühlen hauptsächlich das Product, welches den Schmelzpunkt 176° C. zeigt (α), während der α -Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläther sich erst aus der eingeengten Lauge abschied. Beide Substanzen wurden zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt.

Bevor ich die Beschreibung und die Untersuchung des bei 176° schmelzenden Productes vornehme, will ich noch die Aufarbeitung der

Fraction C

besprechen. In dieser ist die Substanz mit dem Schmelzpunkt 176° (α) in prävalirender Menge enthalten, daneben finden sich das α -Ortho- und das Para-Nitrosoderivat. Obwohl die Trennung im grossen Ganzen hier analog der unter *B* beschriebenen geschieht, empfiehlt es sich doch, diese Ausscheidung für sich aufzuarbeiten, da dieselbe auch amorphe harzige Producte in ansehnlichen Mengen enthält.

Hinsichtlich der Ausbeute habe ich anzuführen, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcinmonoäthyläther das α -Ortho-Product in überwiegender Quantität entsteht; in geringerer Menge bildet sich die β -Verbindung, das Para-Derivat und die bei 176° C. schmelzende Substanz treten nur in untergeordnetem Masse auf. Bei Verarbeitung von 75 g Resorcinmonoäthyläther erhielt ich 32 g reinen α -Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläther, 18 g vom β -Product, 9 g von der Para-Verbindung und etwa 8 g von der bei 176° schmelzenden Substanz.

Untersuchung der bei 176° schmelzenden Verbindung.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf den Resorcinmonoäthyläther bildet sich ausser den drei beschriebenen theoretisch möglichen Nitrosoprodukten, beziehungsweise Oximen noch ein vierter Körper, der bei 176° schmilzt. Diese Substanz, von der ich Sicheres eigentlich nicht ermitteln konnte, entsteht in wechselnden Quantitäten. Lässt man nach beendetem Eintragen des Natriumnitrits in den Resorcinmonoäthyläther die Masse längere Zeit stehen, ohne die schon ausgeschiedenen Krystalle zu entfernen, wie ich es in der Vorschrift erwähnt habe, so bildet sich dieser Körper in grösserer Menge. Filtrirt man aber die erste Ausscheidung gleich, so erfolgt seine Bildung erst in der Lauge in geringer Quantität.

Die mit α bezeichnete Partie wird zur weiteren Reinigung aus siedendem Alkohol so lange unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant ist. Dadurch erhält man die Verbindung in seidenglänzenden, grünlichgelben, lockeren Nadeln, welche, ohne Zersetzung zu erleiden, sich bei 176° C. (uncorr.) verflüssigen. Die Substanz ist in siedendem Wasser schwer, leichter in Alkohol, Äther, Benzol und Essigäther löslich; ebenso wird sie von verdünnten Alkalien aufgenommen. Sie gibt, mit Phenol und Schwefelsäure behandelt, die Liebermann'sche Reaction.

Die Analysen der im Vacuum über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz ergaben folgende Zahlen:

- I. 0·1498 *g* Substanz gaben 0·3307 *g* Kohlensäure und 0·0934 *g* Wasser.
 II. 0·1561 *g* Substanz gaben 0·3453 *g* Kohlensäure und 0·0952 *g* Wasser.
 III. 0·1418 *g* Substanz gaben 0·3154 *g* Kohlensäure und 0·0886 *g* Wasser.
 IV. 0·1989 *g* Substanz gaben 14·0 *cm*³ Stickstoff bei 16·2° C. und 753·4 *mm*.
 V. 0·1363 *g* Substanz gaben 0·1954 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	60·21	60·32	60·66	—	—
H	6·93	6·77	6·94	—	—
N	—	—	—	8·50	—
OC ₂ H ₅	—	—	—	—	27·58

Diese Zahlen stehen mit jenen, die aus den Formeln C₁₆H₁₈N₂O₅ und C₁₆H₂₀N₂O₅ gerechnet werden, in naher Übereinstimmung.

In 100 Theilen:

	<u>C₁₆H₁₈N₂O₅</u>	<u>C₁₆H₂₀N₂O₅</u>	<u>Gef. Mittel</u>
C	60·38	60·00	60·44
H	5·66	6·25	6·85
N	8·80	8·75	8·50
OC ₂ H ₅	28·30	28·12	27·56

Gegen diese Formeln sprechen die directen Moleculargewichtsbestimmungen, die ich einerseits durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung der phenolischen, anderseits durch Bestimmung der Siedepunktserhöhung der ätherischen Lösung vorgenommen habe, bei welchen ich zwischen 170 und 190 liegende Werthe erhielt.

Da aber das Moleculargewicht der vorliegenden Verbindung vielleicht nach den eingeschlagenen Methoden nicht bestimmbar ist, liegt die Möglichkeit vor, dass die Verbindung doch nach einer der beiden angegebenen Formeln zusammengesetzt ist und etwa in analoger Weise constituirt ist wie das Resazurin, das zuerst Weselsky¹ aus Resorcin bei Einwirkung von salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure erhalten hat, oder das Resorufin, in welches Resazurin in schwefelsaurer Lösung

¹ A. 162, 273 und Monatshefte für Chemie, 1, 891.

übergeht. Nietzky¹ hat dann gezeigt, dass sich Resorufin auch durch Einwirkung von Nitrosoresorcin auf Resorcin bildet. Die Entstehung der bei 176° schmelzenden Verbindung könnte also in der Weise erfolgen, dass sich der Nitrosoresorcinmonoäthyläther mit einem weiteren Molekül Resorcinmonoäthyläther condensirt und dieses Zwischenproduct endlich neuerdings nitrosirt wird.

Die verhältnissmässig geringe Quantität dieses Körpers, die mir zur Verfügung stand, ermöglichte mir nicht eine Entscheidung über seine Constitution zu treffen. Ich will nur noch hervorheben, dass sich die Verbindung mit Zinnchlorür reduciren lässt und ein gut krystallisirtes, farbloses, gegen Luft ziemlich unempfindliches Chlorhydrat liefert. Dasselbe gab bei den Analysen Zahlen, die sich auf ein Reductionsproduct eines Körpers $C_{16}H_{20}N_2O_5$ oder $C_{16}H_{18}N_2O_5$ nicht beziehen liessen. Bestimmt aber ist diese Substanz mit keinem der drei beschriebenen Äthoxy-Amidophenolchlorhydrate identisch. Diese Resultate weisen vielleicht darauf hin, dass das Product α trotz seines constanten Schmelzpunktes nicht einheitlich zusammengesetzt war, und es würde einer späteren Untersuchung vorbehalten sein, die Constitution dieses Körpers festzustellen.

Endlich erfülle ich gerne die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. H. Weidel, für die ausserordentliche Güte, mit der er meine Untersuchungen durch Rath und That förderte, meinen ergebensten Dank auszusprechen.

¹ Berl. Ber., 22, 3020; Berl. Ber., 24, 3366.