

Über die Constitution des Mononitrosoorcins

von

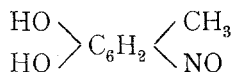
Privatdocent Dr. **Ferdinand Henrich**.

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

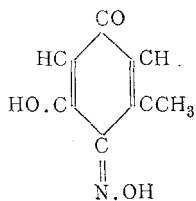
(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Jänner 1901.)

Theoretischer Theil.

Das Mononitrosoorcin wurde im Jahre 1884 von Ch. Kraemer¹ zum erstenmale dargestellt und ihm die Formel:



ertheilt. In demselben Jahre fand H. Goldschmidt,² dass die Producte der Einwirkung von Hydroxylamin auf Chinone ganz allgemein identisch sind mit den Nitrosophenolen. Infolge dessen gewöhnte man sich daran, die Einwirkungsproducte von salpetriger Säure auf Phenole als Oxime der entsprechenden Chinone aufzufassen. Für das Mononitrosoorcin findet man die Chinonoximformel wohl zuerst in Roskoe-Schorlemmers ausführlichem Lehrbuche der Chemie, Bd. 4, S. 378. Es erscheint darnach als ein Oxytoluchinonoxim:



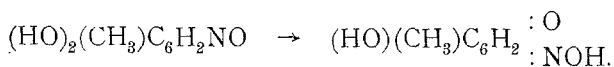
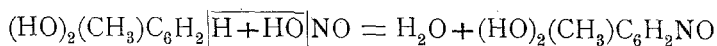
¹ Berl. Ber., 17, 1883 (1884).

² Berl. Ber., 17, 213.

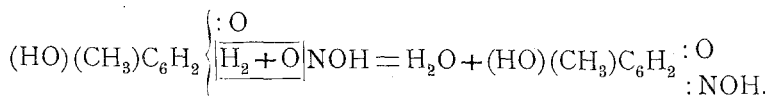
in welchem sich die Isonitrosogruppe zu dem einen Phenolsauerstoffatom in Ortho-, zu dem anderen in Parastellung befindet.

Dass sich wirklich die Oximidogruppe zu einem Phenolsauerstoffatom in Orthostellung befindet, ergab sich aus dem Studium des Amidoorcins, welches man durch Reduction aus dem Nitrosoorcins erhält. Wie ich bereits früher¹ an dieser Stelle zeigte, ist das Amidoorcins zur Bildung von stickstoff- und sauerstoffhaltigen Orthocondensationsproducten in hohem Maße befähigt.

Die Bildung des Nitrosoorcins aus Orcin und salpetriger Säure kann man sich in zweierlei Weise denken. Entweder reagiert das Orcin dabei als wirkliches Phenol, oder in einer seiner tautomeren Formen als Mono- oder Diketon. Im ersteren Falle hätte sich nach den üblichen Annahmen zuerst ein wirkliches Nitrosophenol bilden müssen, das sich unmittelbar nach seiner Entstehung in die Ketonform umlagert:



Im zweiten Falle muss man die Reaction etwa folgendermaßen formulieren:

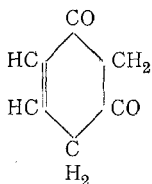


Ich habe gezeigt, dass sich bei der zuletzt gemachten Annahme die Nitrosierung der Phenole auf gewisse bekannte Vorgänge der Fettreihe zurückführen lässt.

Schon Herzig und Zeisel kamen² zu dem Resultate, dass Resorcin (Orcin und andere Verbindungen) bei der Einwirkung von überschüssigem Jodäthyl und Alkali in seiner vollständig umgelagerten, tautomeren Form:

¹ Monatshefte für Chemie, 1898, 483.

² Monatshefte für Chemie, 11, 295.



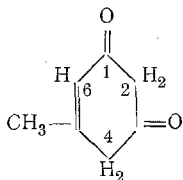
reagieren müsse. In dieser Form enthalte das Resorcin die Atomgruppierung $\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$, von der man in der Fettreihe weiß, dass sie bei der analogen Reaction in die Gruppe



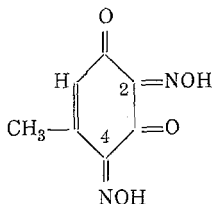
$\text{CO}\cdot\ddot{\text{C}}\cdot\text{CO}$ verwandelt wird. Körper mit der Atomgruppierung $\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$ reagieren indessen auch mit salpetriger Säure unter Wasseraustritt und Bildung von Isonitroverbindungen



$\text{CO}\cdot\ddot{\text{C}}\cdot\text{CO}$. Da ich nun am Beispiele des Glutakonsäureesters¹ nachwies, dass auch die Gruppe $\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$ gegen Halogenalkyl und Alkali, sowie gegen salpetrige Säure etc. reactionsfähig ist, so ließ sich auch die Einwirkung von überschüssiger salpetriger Säure auf Resorcin, Orcin etc. leicht und verständlich unter der Annahme erklären, dass diese Verbindungen in ihren Ketoformen nitrosiert werden. Betrachten wir das Orcin, so reagierte es in dem besagten Falle nach der Formel:

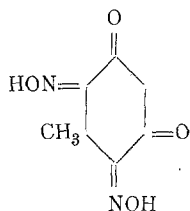


und das Dinitrosoorcic konnte nur die Formel:



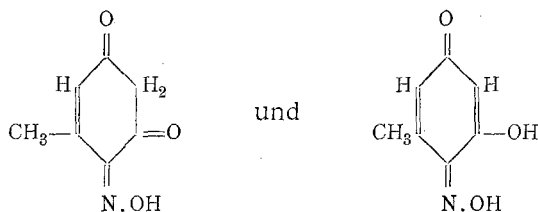
¹ Monatshefte für Chemie, 20, 239; Ber., 31, 2103 (1898); 32, 668.

haben. Die früher discutierte Formel:

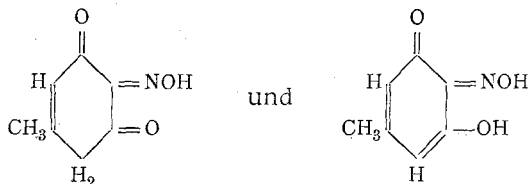


welche schon längst widerlegt ist, war durch die gemachte Annahme von vorneherein ausgeschlossen.

Wirken aber nicht 2 Molecüle, sondern nur 1 Molecül salpetrige Säure auf das Orcin, so ist es am wahrscheinlichsten, dass die Isonitrosogruppe entweder an das Kohlenstoffatom Nr. 2 oder Nr. 4 oder an beide tritt, so dass ein Gemisch zweier Isonitrosoderivate entsteht. Bei dem näheren Studium der Einwirkung von 1 Molecül salpetriger Säure auf Orcin¹ ergab es sich, dass in der That zwei untereinander verschiedene Derivate entstehen. Es zeigte sich aber, dass bei beiden Mononitrosoorcinen die Isonitrosogruppe an ein- und derselben Stelle sitze, denn sie ließen sich wechselseitig ineinander überführen. Damals wurden beide Isonitrosoderivate als tautomer im Sinne folgender Formeln:

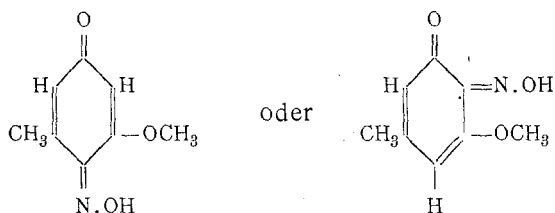


angesprochen. Nach dem oben Ausgeführten sind die folgenden Formeln ebenso berechtigt:

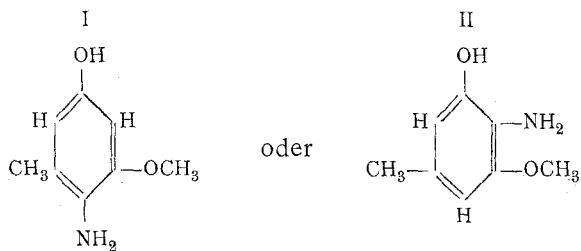


¹ Monatshefte für Chemie, 18, 142.

Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Paaren von Formeln konnte in folgender Weise getroffen werden. Das Mononitrosoorcins lässt sich beim Kochen mit Methylalkohol und etwas Salzsäure in einen Methyläther überführen, bei welchem die Methoxylgruppe nicht am Stickstoff, sondern, wie unzweideutig gezeigt wurde,¹ am Kohlenstoff sitzt. Derselbe Methyläther entsteht nämlich aus dem Monomethyläther des Orcins durch Einwirkung von salpetriger Säure. Nach dem Vorerwähnten mussten diese Methyläther eine der folgenden Formeln besitzen:



Durch Reduction hätten aus diesen Nitrosoverbindungen folgende Amine entstehen müssen:

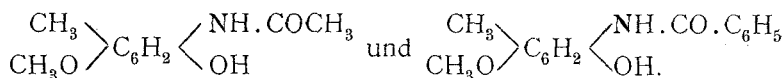


Man sieht sofort, dass sich in einem Amin der ersten Formel die Hydroxyl- und Amidogruppe in Para-Stellung und in einem Amin der zweiten Formel in Ortho-Stellung befinden. Das Amin der Formel I hätte sich demnach leicht zu einem Chinon oxydieren lassen müssen und wäre der Orthocondensation nicht fähig gewesen, ohne die Methoxylgruppe abzuspalten; ein Amin der Formel II konnte nicht zum Chinon oxydiert werden, musste aber der Orthocondensation fähig

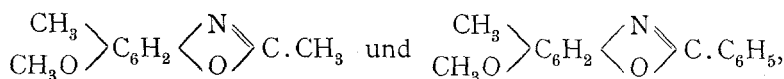
¹ Monatshefte für Chemie, 18, 142.

sein unter Erhaltung der Methoxylgruppe. Das Experiment zeigte, dass das letztere der Fall ist.

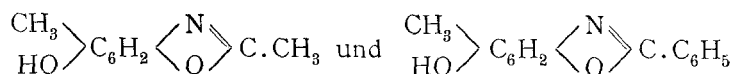
Selbstverständlich war das Amin, welches durch Reduction desjenigen Methyläthers entsteht, der sich durch Esterificierung des Nitrosoorcins mit Methylalkohol und Salzsäure bildet, durchaus identisch mit dem Reductionsproducte des Körpers, der sich aus dem Monomethyläther des Orcins durch Einwirkung von salpetriger Säure bildet. Trotzdem mehrere Versuche angestellt wurden, war es nicht möglich, dieses Amin zu einem Chinon zu oxydieren. Aus diesem Amin lässt sich einerseits ein Monoacetyl- und anderseits ein Monobenzoylderivat gewinnen:



Durch trockene Destillation entstehen aus diesen Verbindungen neue, welche sich in der Zusammensetzung von den ursprünglichen durch den Mindergehalt von 1 Molecül Wasser unterscheiden und welche die Methoxylgruppe durchaus intact enthalten, wie quantitative Bestimmungen ergaben. Alles wies darauf hin, dass die neuen Körper Orthocondensationsproducte der Formel:



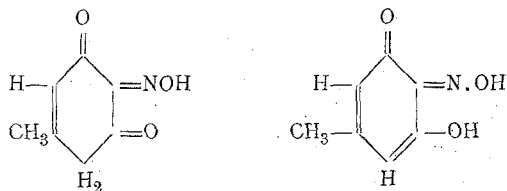
also μ -Methyl-, respective μ -Phenylmethoxytoluoxazole sind. Sie konnten denn auch durch Einwirkung von Jodmethyl und Natriumalkoholat auf die beiden Oxytoluoxazole:



erhalten werden.

Daraus folgt für das Amin, dass sich Hydroxyl- und Amidogruppe in seinem Molecüle in Ortho-Stellung befinden, und dieselbe Stellung von Stickstoff und Sauerstoff müssen wir darnach auch im Mononitrosoorcins annehmen. Deshalb

ertheile ich den von mir untersuchten beiden Modificationen des Mononitrosoorcins bis auf weiteres folgende Formeln:



Die Formeln aller Derivate des Amidoorcins¹ sind hiernach entsprechend abzuändern.

Auf die Übereinstimmung der Eigenschaften des Monomethylnitrosoorcins und seiner Derivate mit den von Weidel, Moldauer und Pollak,² sowie von Kietai³ zuerst dargestellten wirklichen Orthochinonoximen ist schon früher⁴ hingewiesen worden und kann auf das damals Ausgeführte verwiesen werden. Am schärfsten wäre der Beweis, dass Nitrosoorcin ein Orthochinonoxim ist, dadurch erbracht worden, dass man bei der Nitrosierung des Orcinmonomethyläthers neben dem Körper, von dem bisher die Rede war, einen isomeren gefunden hätte, in welchem die Hydroxyl- und Amidogruppe sich in Parastellung zueinander befinden, in Analogie zu Kietai's Arbeit. Thatsächlich erhielt ich bei nicht ganz reinem Monomethylorcin durch Nitrosierung neben dem eigentlichen Nitrosoorcinmonomethyläther noch einen zweiten, heller gefärbten Körper. Derselbe wich indessen in seiner Zusammensetzung so erheblich von dem Methyläther des Nitrosoorcins ab, dass an eine Isomerie nicht zu denken war. Über die Constitution dieser Verbindung soll erst dann berichtet werden, wenn sie eingehender als bisher untersucht ist. Ganz reines Monomethylorcin lieferte mit salpetriger Säure nur ein Nitrosoderivat.

Wie sich Orcin mit Methylalkohol und Salzsäure esterificieren lässt, so entsteht auch ein Äther durch Einwirkung von Äthylalkohol und Salzsäure. Hier ist die Äthoxylgruppe

¹ Monatshefte für Chemie, 1898, 483.

² Ibid., 17, 462; 18, 347.

³ Ibid., 19, 536.

⁴ Ber., 32, 3421.

ebenfalls nicht an den Stickstoff, sondern an den Kohlenstoff gekettet, und es bildet sich die Verbindung auch aus dem Monoäthyläther des Orcins durch Einwirkung von salpêtriger Säure.

Experimenteller Theil.

Darstellung des Monomethylorcins. Bekanntlich haben Herzig und Zeisel gezeigt, dass bei der Behandlung von Orcin mit einem Überschusse von Jodäthyl und Ätzkali ein complicirtes Gemisch von mehreren — auch am Kohlenstoffe äthylirten — Äthylderivaten entsteht. Wenn man Orcin, Jodmethyl und Natriumalkoholat in monomolecularem Verhältnisse aufeinander einwirken lässt, so entsteht dasselbe Gemisch mit verschobenen Mengenverhältnissen und aus ihm wurde das Monomethylorcin in folgender Weise isolirt:

71 g krystallisiertes (wasserhaltiges) Orcin (1 Molecül) wurden in derselben Menge Alkohol gelöst, eine Lösung von 12 g Natrium (1 Atom) in 240 cm^3 Alkohol zugegeben und abgekühlt. Dazu kamen 96 g Jodmethyl (1·2 Molecüle). Es trat allmählich Erwärmung ein, und nun wurde die dunkle Reactionsflüssigkeit auf dem Wasserbade unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit ganz durchsichtig und hellroth; die Neutralität ist eingetreten. Durch Abdestilliren auf einem Drahtnetze wurde die Hauptmenge des Alkohols entfernt, die Reactionsmasse zur Auflösung des ausgeschiedenen Jodnatriums mit Wasser versetzt und dann ausgeäthert. Die abgehobene ätherische Lösung wurde nun zur Isolierung des Monomethylorcins mit zehnpcentiger wässriger Natronlauge fractionirt ausgeschüttelt. Da das Orcin wesentlich stärker sauer ist als sein Monomethyläther, so geht es fast ausschließlich in die ersten 100 cm^3 Natronlauge. Etwa 150 cm^3 Natronlauge entziehen dann der ätherischen Lösung alles weitere Orcin und monomethylirte Orcin, wobei letzteres bedeutend überwiegt. Aus dieser alkalischen Lösung scheidet man durch Ansäuern die Phenole wieder ab, äthert sie von neuem aus und trocknet diese Lösung. Dann wird der Äther abdestillirt und das Monomethylorcin ausfractionirt. Dabei wurde zunächst in zwei Fractionen zerlegt,

von denen die eine alles enthielt, was bis 270° übergieng, die andere das, was darüber destillierte. Aus der ersten Fraction wurden schließlich durch weitere Destillation zwei Fractionen erhalten.

Fraction I, Siedepunkt 256 bis 260° (732 mm), war fast reines Monomethylorcin, denn sie war aus einer Fraction erhalten worden, welche schon $20\cdot4\%$ Methoxyl (berechnet $22\cdot5\%$) enthielt. Eine Elementaranalyse bestätigte die Reinheit.

$0\cdot1934\text{ g}$ Substanz lieferten $0\cdot493\text{ g CO}_2$ und $0\cdot1279\text{ g H}_2\text{O}$.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	
	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3$	
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OCH}_3 \end{array} \right.$	
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	Gefunden
C	69·51	69·52
H	7·31	7·41

Fraction II, Siedepunkt 260 bis 265° , war leider nicht analysiert worden.

Beide Fractionen wurden mit salpetriger Säure in Reaction gebracht, und es zeigte sich, dass Fraction I damit nur ein Mononitrosoderivat, Fraction II dagegen deren zwei lieferte.

Einwirkung von salpetriger Säure auf die Fractionen I und II. 25 g einer jeden Fraction wurden in 50 cm^3 Alkohol und 40 cm^3 Eisessig gelöst und mit Kältemischung auf -15° abgekühlt. Hierzu ließ man 20 g Natriumnitrit, in 60 cm^3 Wasser gelöst, ziemlich rasch hinzufießen, wobei die Temperatur nicht über -5° stieg. Das Nitrit wurde noch mit 10 bis 20 cm^3 Wasser nachgespült. Nach circa $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde hatte sich ein Niederschlag ausgeschieden, dessen Menge etwa 9 g betrug, und welcher von der Mutterlauge durch scharfes Absaugen getrennt wurde. Am anderen Tage hatte die Mutterlauge nochmals 9 bis 10 g Krystallmasse abgeschieden. Das was dann noch aus der Mutterlauge abzuscheiden versucht wurde, war von solcher Beschaffenheit, dass die weitere Verarbeitung kein Resultat versprach.

Nachdem die beiden Krystallausscheidungen im Vacuum scharf getrocknet waren, wurden sie fein gepulvert und jede für sich mit Benzol bei Zimmertemperatur extrahiert.

Bei den Ausscheidungen der Nitrosierung der Fraction I gieng so gut wie alles in das Benzol über. Die Abscheidungen von der Nitrosierung der Fraction II gaben ebenfalls sehr viel an das Benzol ab; indessen blieben 3 bis 4 g einer schmutzig grau gefärbten Masse zurück.

Ich bezeichne das Product, welches mit dunkler Farbe in die Benzollösung übergeht, mit *A*; der in kaltem Benzol unlösliche, schmutziggraue Rückstand heiße *B*.

Untersuchung von *A*.

Aus der eingeengten Benzollösung krystallisieren braune Krystalle, welche noch mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurden. Dieser Körper zeigte nach der Reinigung durch das Kaliumsalz den Schmelzpunkt 119 bis 120° und war in Krystallform und allen Eigenschaften identisch: erstens mit dem früher¹ beschriebenen Producte der Einwirkung freier salpetriger Säure auf Monomethylorcin, zweitens mit dem Körper, der aus Monomethylorcin und Amylnitrit in alkalisch-alkoholischer Lösung erhalten wurde, und drittens mit dem Producte der Esterificierung von Mononitrosoorcin mit dreiprocentiger alkoholischer Salzsäure.

Die auf vier verschiedenen Wegen erhaltenen Producte geben alle ein grünes Natriumsalz von charakteristischem Aussehen; alle liefern ein- und dasselbe Reductionsproduct von höchst charakteristischen Eigenschaften; kurz an ihrer Identität kann nicht gezweifelt werden.

Die Untersuchung dieser Verbindung bildet den hauptsächlichlichen Gegenstand der vorliegenden Abhandlung. Vorher seien aber die Resultate der Untersuchung der Verbindung *B* — soweit dieselbe durchgeführt ist — mitgetheilt.

Die schmutziggraue Masse, welche in kaltem Benzol unlöslich war, kann aus heißem Benzol oder aus Chloroform umkrystallisiert werden. Man erhält sie so in schwach gelb gefärbten, lanzettförmigen Nadelchen. Nach viermaligem Umkrystallisieren aus Benzol bot die Schmelzerscheinung dasselbe

¹ Monatshefte für Chemie, 18, 176.

Bild. Zwischen 160 bis 165° tritt, besonders in dem oberen Theile des Schmelzpunktröhrchens, soweit es in die Schwefelsäure taucht, eine Dunkelrothbraunfärbung der Substanz ein. Diese Erscheinung verbreitet sich allmählich über die ganze Substanz, und bei 180° findet Zersetzung unter heftiger Gasentwicklung statt. Die Analysen einer Anzahl von Darstellungen haben bis jetzt übereinstimmende Resultate noch nicht ergeben, und da das Material kostbar ist, konnten nur noch folgende Eigenschaften des Körpers constatirt werden: Er ist in Ätzalkalien und Soda löslich und bildet ein grünes Kaliumsalz. Chloroform und Benzol sind die besten Krystallisationsmittel für den Körper; ersteres löst ihn in der Kälte leichter als letzteres. Eisessig löst schon in der Kälte sehr leicht auf, Ligroin fast gar nicht. Auch in kaltem Äther ist die Verbindung schwer löslich.

Den Methyläther des Nitrosoorcins stellt man am besten aus dem Nitrosoorcine durch Esterificierung mit Methylalkohol und Salzsäure dar. Da es für diese Untersuchung von der größten Wichtigkeit war, nachzuweisen, dass die Methylgruppe hier nicht das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe ersetzt, welche am Stickstoff haftet, so wurde die Verbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt. Indem die Isonitroso-Gruppe hierbei in die Amidogruppe übergeht, hätte ein Molecul, das die Gruppierung :N.OCH₃ enthält, sein Methoxyl verlieren müssen. Das Reducionsproduct des Methyläthers des Nitrosoorcins aus Nitrosoorcine mit Salzsäure und Methylalkohol enthält aber noch eine Methoxylgruppe, welche nach der schönen Methode von Zeisel quantitativ bestimmt wurde:

0·323 g Substanz lieferten 0·3811 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{CH}_3(\text{OH})(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{OCH}_3$	
OCH ₃	16·36	15·59

Außerdem ist dieses Reducionsproduct identisch mit demjenigen, welches aus dem Körper, der sich aus dem Monomethyläther des Orcins mit salpetriger Säure bildet, durch

Zinnchlorür und Salzsäure erhalten wird. Das wurde durch folgenden Vergleich festgestellt:

Die Chlorhydrate der beiden Reductionsproducte haben die gleiche Krystallform: rechteckige, lange Nadelchen, welche übereinstimmend eine sehr charakteristische Spaltbarkeit auf den Hauptflächen zeigen.

Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung beider Chlorhydrate gelb. Die gelbe Farbe bleibt einige Zeit, erhält aber dann einen Stich ins Röthliche.

Die Benzoylderivate beider Basen sahen unter dem Mikroskop ganz gleich aus; sie fiengen an, bei 213° zu sintern und schmolzen conform bei $215\cdot5$ bis 216° . Genau ebenso verhielten sich die Acetylderivate beider Verbindungen, welche gemeinsam bei 154 bis 156° schmolzen, nachdem schon vorher Sinterung eingetreten war. Durch Destillation dieser Acetylderivate entsteht ein- und dasselbe Anhydroproduct, dass einen charakteristischen Geruch besitzt, bei 66° zu sintern anfängt und bei 70 bis 71° schmilzt.

Nachdem hierdurch die völlige Identität der auf zwei verschiedene Arten erhaltenen Basen erwiesen war, wurde

I. Die Acetylierung,

II. Die Benzoylierung des Methyläthers des Amidoorcins studiert und gezeigt, dass die hierbei entstehenden Verbindungen imstande sind, in Anhydrokörper überzugehen.

I. Acetylierung des monomethylierten Amidoorcins.

Am besten verfährt man hierbei wie folgt: 5 g salzsaures Methylamidoorcins wurden mit $2\cdot5\text{ g}$ entwässertem Natriumacetat und 30 g Essigsäureanhydrid mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt. Darauf destilliert man das überschüssige Anhydrid im Vacuum ab und scheidet durch Zusatz von Wasser und durch Schütteln das Acetylderivat in Klümpchen ab. Aus verdünntem Alkohol (1 Volum Spirit mit Wasser auf 3 Volume verdünnt) ließ sich der Körper umkrystallisieren. Analyse:

I. $0\cdot1554\text{ g}$ Substanz lieferten $0\cdot3481\text{ g CO}_2$ und $0\cdot0974\text{ g H}_2\text{O}$.

II. $0\cdot1633\text{ g}$ Substanz lieferten $0\cdot3669\text{ g CO}_2$ und $0\cdot0959\text{ g H}_2\text{O}$.

III. $0\cdot1662\text{ g}$ Substanz lieferten $11\text{ cm}^3\text{ N}$ bei 736 mm und $17\cdot5^{\circ}$.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_9O_2NH.COCH_3$	Gefunden		
		I	II	III
C	61·49	61·09	61·28	—
H	6·73	7·03	6·58	—
N	7·19	—	—	7·44

Eine Methoxybestimmung gab ebenfalls stimmende Zahlen:

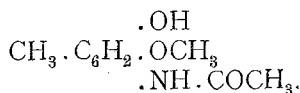
0·3078 g Substanz lieferten 0·3688 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
OCH_3	15·90	15·84

Das Monoacetyl-Methylamidoorcine krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Nadelchen vom Schmelzpunkte 156 bis 157°, nachdem es vorher stark zu sintern beginnt. Äther löst in der Kälte und Wärme ziemlich schwer, Alkohol dagegen in der Kälte bereits ziemlich leicht auf. Eisessig und Chloroform lösen in der Kälte wenig, in der Wärme mehr auf. Ähnlich verhält sich Benzol, nur löst es die Verbindung etwas schwerer. Petroläther nimmt so gut wie nichts von ihr auf.

Schon verdünnte Soda löst die Verbindung in der Kälte und scheidet sie beim Ansäuern wieder aus. Auch dieses Verhalten spricht für die Constitution:



Trockene Destillation des acetylierten Mono-methyläthers des Amidoorcins. Das soeben beschriebene Monoacetyl-Methylamidoorcine wurde in einem Fractionierkolben mit niedrigem Ansatzrohre zuerst einige Zeit im Sieden erhalten und dann rasch destilliert. Zuerst gieng ein Gemisch von Essigsäure und Essigsäureanhydrid über und bei 255 bis 260° folgte ein Destillat, das unmittelbar in der Vorlage erstarrte. Der so entstandene Körper ließ sich aus verdünntem Alkohol (2·5 Volum Alkohol mit Wasser auf 3 Volume verdünnt) umkrystallisieren.

Man kann auch direct vom Monomethyläther des Amidoorcins ausgehen und in folgender Weise schneller zu der neuen Verbindung gelangen: 10 g salzsaures Methylamidoorcins wurden mit 100 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid einige Zeit unter Rückfluss erhitzt. Es entwich Salzsäure. Dann wurde die Hauptmenge des Anhydrides abdestilliert, der Rest in einen kleinen Fractionierkolben mit niedrigem Ansatzrohre übergefüllt und nach kurzem Erhitzen unter Rückfluss destilliert. Das Destillat wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und analysiert.

0·1304 g Substanz lieferten 9·8 cm³ N bei 733 mm und 21°.

I. 0·1492 g Substanz lieferten 0·3691 g CO₂ und 0·0845 g H₂O.

II. 0·1977 g Substanz lieferten 0·4894 g CO₂ und 0·1135 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für		Gefunden	
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \text{N} \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$		I	II
C	67·77	67·47	67·51	
H	6·23	6·31	6·39	
N	7·93	8·29	—	

Eine Methoxylbestimmung ergab sehr gut stimmende Werte:

0·3152 g Substanz lieferten 0·419 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
OCH ₃	17·51	17·56

Moleculargewichtsbestimmungen, in Benzol und Eisessig nach der Gefriermethode ausgeführt, zeigten, dass die Verbindung monomolecular ist.

A. Benzol *k* = 50; angewendetes Lösungsmittel 17·9 g.

Angewendete Substanz	Erniedrigung	<i>m</i> Gefunden	<i>m</i> Berechnet
0·0757 g	0·133°	159	177
0·1759	0·306	160	—
0·3523	0·595	165	—
0·5560	0·921	168	—

B. Eisessig $k=39$; angewendetes Lösungsmittel 16·5 g.

Angewendete Substanz	Erniedrigung	m Gefunden	m Berechnet
0·2183 g	0·34°	152	177
0·5161	0·747°	173	—

Von Methylalkohol, Benzol und Eisessig wird die Verbindung in der Kälte leicht gelöst. Äther, Chloroform und Alkohol lösen bei Zimmertemperatur momentan auf. Kaltes Ligroin nimmt eine mäßige Menge, heißes mehr auf.

In Alkalien ist die Verbindung gänzlich unlöslich. Beim Kochen mit wässriger Natronlauge schmilzt die Verbindung und schwimmt in Form von Tropfen auf der Lauge. Hierbei tritt besonders der charakteristische, gewürzige Geruch der Verbindung hervor.

Die Verbindung beginnt bei circa 67° zu sintern und schmilzt nach viermaligem Umkrystallisieren constant bei 71·5 bis 72°.

Spaltung mit concentrirter Salzsäure im Rohr. 1 g Substanz wurde im Rohr 2 Stunden auf 180° erhitzt. Aus der eingedampften Flüssigkeit krystallisierte salzsaures Amido-orcin aus, das durch seine charakteristischsten Eigenschaften identifiziert wurde.

Methylierung des Methyl-Oxytoluoxazols mit Jodmethyl und Natriumalkoholat.

1·6 g Methyl-Oxytoluoxazol und 0·24 g Natrium wurden in möglichst wenig Methylalkohol gelöst und mit 1·6 g Jodmethyl unter Rückfluss gekocht, dann wurde nochmals etwas Natrium und Jodmethyl zugegeben und wieder einige Zeit gekocht, bis die neutrale Reaction eingetreten war. Durch Zusatz von Wasser wurde das Methylierungsproduct abgeschieden und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es zeigte nach Schmelzpunkt, Krystallform und Geruch völlige Übereinstimmung mit dem durch Destillation von Acetyl-Methylamidoorcin erhaltenen Äther.

II. Benzoylierung des Methyläthers des Amidoorcins.

5 g frisch dargestelltes Methylamidoorcin (1 Molecül) wurden in 30 cm^3 Wasser gelöst, 8 bis 9 g Benzoylchlorid (2 Molecüle) zugegeben und nun unter tüchtigem Durchschütteln allmählich mit zehnprocentiger Natronlauge versetzt. Zuerst wurde so viel wässrige Lauge zugegeben, dass die Base aus dem salzsauren Salze frei gemacht werden konnte, dann kam in kleinen Portionen diejenige Menge zu, welche nothwendig war, um das Benzoylchlorid zu zersetzen. Das Benzoylderivat schied sich als krümelige Masse ab, welche zuerst mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Am besten krystallisierte die Verbindung aus einer Mischung von 6 Theilen Alkohol und 1 Theil Wasser.

Obwohl 2 Molecüle Benzoylchlorid in Reaction gebracht worden waren, hatte sich der Analyse zufolge doch nur ein Monobenzoylderivat gebildet.

- I. 0·1234 g Substanz lieferten 0·3175 g CO_2 und 0·0731 g H_2O .
 II. 0·1497 g Substanz lieferten 0·3829 g CO_2 und 0·0814 g H_2O .
 0·2102 g Substanz lieferten 10·7 cm^3 bei 730 mm und 15°.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{15}H_{15}NO_3$	Gefunden	
		I	II
C	69·99	70·17	69·76
H	5·89	6·64	6·09
N	5·46	5·73	—

Das Monobenzoyl-Methylamidoorcin krystallisiert aus Alkohol in zugespitzten langen Nadelchen vom Schmelzpunkte 216 bis 218°, welche meist sternförmig angeordnet sind. Äther und Benzol lösen sowohl in der Kälte, wie in der Hitze eine nur mäßige Menge auf. Alkohol nimmt in der Kälte wenig, in der Hitze viel auf. Ebenso verhalten sich Chloroform und Eisessig, aus welchem man es auch sehr zweckmäßig umkrystallisieren kann. In Petroläther ist es in der Kälte wie in der Wärme so gut wie unlöslich.

In Sodalösung ist das Monobenzoyl-Methylamidoorc in der Kälte so gut wie unlöslich. Durch längeres Kochen kann man es indessen in Lösung bringen. Schwefelsäure fällt dann beim Ansäuern die Verbindung wieder aus. In Natronlauge ist das Pulver der krystallisierten Verbindung in der Kälte schwer löslich. Aus der alkalischen Lösung fällt das Monobenzoylderivat beim Ansäuern wieder aus. Die frisch gefällte Verbindung löst sich nun aber momentan in Alkali auf.

Zersetzung des Monobenzoyl-Methylamidoorcins durch Hitze.

Das Monobenzoylderivat wurde in einem Bade von Woodscher Legierung mehrere Stunden auf 230° erhitzt. Es sublimierte etwas Benzoesäure, welche wohl von geringer Zersetzung herrührte. Die erkaltete Masse wurde gepulvert und mit Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle gekocht. Nach dem Filtrieren schieden sich prismatische Krystalle ab, welche mehrmals aus absolutem Alkohol krystallisiert wurden, nachdem sie mit Natronlauge gewaschen worden waren. Nach der vierten Krystallisation war der Schmelzpunkt constant bei 96 bis 97·5°. Analyse:

- I. 0·1535 g Substanz lieferten 0·423 g CO₂ und 0·074 g H₂O.
 II. 0·179 g Substanz lieferten 0·492 g CO₂ und 0·087 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₁₅H₁₃O₂N</u>	Gefunden	
		I	II
C	75·26	75·16	74·96
H	5·49	5·40	5·46

Methoxybestimmung:

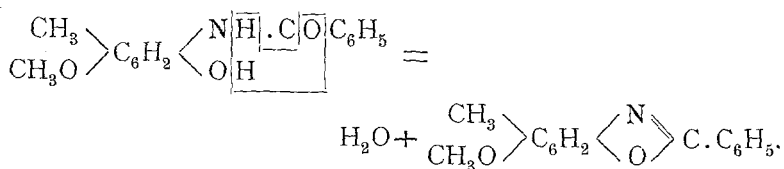
0·1655 g Substanz lieferten 0·1595 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
OCH ₃	<u>12·97</u>	<u>12·74</u>

Nach der Analyse ist somit der neue Körper aus dem Monobenzoyl-Methylamidoorc in durch Abspaltung von 1 Molecül Wasser entstanden, was sich am besten dadurch interpretieren

lässt, dass die Benzoylamidogruppe mit der Hydroxylgruppe Wasser abspaltet:



Eine Moleculargewichtsbestimmung nach der Gefrier-
methode bestätigte diese Ansicht.

Lösungsmittel: Eisessig. $k = 39$; angewendete Menge
23·2 g.

Angewendete Substanz	Erniedrigung	m Gefunden	m Berechnet	Con- centration
0·321 g	0·22°	245	239	1·40/0
0·7155	0·48	250	—	3·1

Das Methoxy- μ -Phenyltoluoxazol ist in Alkohol und
Ligroin in der Kälte ziemlich, in der Wärme sehr leicht löslich.
Benzol, Äther, Chloroform und Eisessig nehmen es schon in
der Kälte sehr leicht auf.

In wässriger Natronlauge ist es absolut unlöslich und
schmilzt damit beim Erwärmen zu Tröpfchen zusammen. Die
Lösung in absolutem Alkohol und in concentrirter Schwefel-
säure zeigt schwache Fluorescenz.

Eine Verbindung von durchaus gleichen Eigenschaften
wie die vorhergehende wurde durch Behandlung von
Oxy- μ -Phenyltoluoxazol mit Jodmethyl und Natrium-
alkoholat erhalten, wodurch die oben angenommene Con-
stitution sichergestellt ist. 2 g Oxy- μ -Phenyltoluoxazol wurden
in 10 cm^3 Alkohol gelöst; dazu kamen 0·23 g Natrium in 5 cm^3
Alkohol gelöst und 2 g Jodmethyl. Nachdem bis zur Neutralität
gekocht war, wurde der Alkohol zum Theil abdestilliert, das
Product mit Wasser abgeschieden und Natronlauge zugesetzt.
Nach dem Absaugen, Auswaschen und Umkrystallisieren aus
Alkohol wurden die charakteristischen, radial angeordneten

Krystalle erhalten, welche auch bei dem Umkrystallisieren des Productes, der Erhitzung des Monobenzoylmethylamidoorcins beobachtet worden waren. Nach viermaligem Umkrystallisieren lag auch hier der Schmelzpunkt nach vorherigem Sintern bei 96 bis 97·5°.

Analyse:

0·1795 g Substanz lieferten 9·8 cm^3 N bei 730 mm und 17°.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
N	5·87	6·09

Methoxylbestimmung:

0·2575 g Substanz lieferten 0·2425 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
OCH ₃	12·97	12·45

Nitrosomonoäthylorcín.

Da sich Nitrosoorcín mit Methylalkohol und Salzsäure so esterificieren ließ, dass eine Hydroxylgruppe am Benzolkerne in die Methoxylgruppe verwandelt wird, so war eine analoge Reaction bei der Behandlung mit Äthylalkohol und Salzsäure zu erwarten. In der That entstand hier ein Äthoxytoluchinonoxim, bei welchem die Äthylgruppe nicht ein Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe am Stickstoff, sondern am Kohlenstoff ersetzte. Dieselbe Verbindung entstand auch aus dem Monomethyläther des Orcins durch Einwirkung von salpetriger Säure.

1. Esterificierung des Nitrosoorcins mit Äthylalkohol und Salzsäure.

5 g Mononitrosoorcín wurden mit 20 cm^3 absolutem Alkohol übergossen, welcher 1·5 cm^3 concentrirte Salzsäure enthielt, und eine Stunde gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzem Stehen hatten sich dicke, derbe Prismen abgeschieden, welche abgesaugt und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurden. Beim Zerreiben gehen sie in ein rostrothes Pulver über.

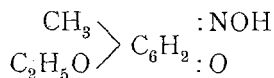
Analyse:

0·1947 g Substanz lieferten 0·426 g CO₂ und 0·1137 g H₂O.
 0·1965 g Substanz lieferten 13·6 cm³ N bei 737 mm und 17° C.
 0·2975 g Substanz lieferten 0·3775 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₉H₁₁O₃N</u>	<u>Gefunden</u>
C	59·62	59·67
H	6·13	6·55
N	7·57	7·79
OC ₂ H ₅	24·87	24·35

Das Äthoxy-Toluchinonoxim



krystallisiert aus absolutem Alkohol in großen, braunrothen Prismen, welche bei 110° ziemlich stark zu sintern beginnen und nach dreimaligem Umkrystallisieren constant bei 113 bis 114° schmelzen. Benzol, Eisessig und Chloroform lösen schon in der Kälte sehr leicht auf. Auch Äther und Essigäther nehmen die Verbindung in der Wärme sehr leicht, in der Kälte etwas weniger leicht auf. Schwer löslich ist die Verbindung in kaltem Petroläther, während heißer eine mäßige Menge aufzulösen vermag. Sodalösung nimmt die Verbindung schon in der Kälte langsam, aber deutlich auf.

2. Nitrosierung des Monoäthyläthers des Orcins.

a) Darstellung des Orcinmonoäthyläthers. 62 g getrocknetes Orcin (1 Molecül) wurden in 62 cm³ Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 12 g Natrium (1 Atom) in 150 cm³ absoluten Alkohol gegeben und darauf mit 100 g Jodäthyl versetzt. Die anfangs dunkle, undurchsichtige Flüssigkeit hellt sich beim längeren Kochen auf, und nunmehr reagiert auch die Flüssigkeit neutral. Der Alkohol wird größtentheils abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird darauf mit zehncprocentiger Natronlauge geschüttelt, wodurch alles Orcin und Monomethylorcin

in Lösung geht. Durch Zusatz einer unzureichenden Menge von Säure wird zunächst vorzugsweise Monomethylorcinn abgeschieden und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers wurde die Hauptmenge des Monoäthylorcins in der zwischen 265 bis 270° siedenden Fraction vorgefunden.

b) Nitrosierung der Fraction vom Siedepunkt 265 bis 270°. 7 g der Fraction (entsprechend 1 Molekül) wurden in 15 cm³ absolutem Alkohol gelöst, 10 cm³ Eisessig zugegeben und in einer Kältemischung auf circa -15° abgekühlt. Dazu floss tropfenweise eine Lösung von 4 g Natriumnitrit in 10 g Wasser, wobei Sorge dafür getragen wurde, dass die Temperatur nicht über -5° stieg. Kurze Zeit nachdem alles eingetragen war, begann eine Ausscheidung. Nach einer halben Stunde wurde dieselbe abgesaugt. Sie betrug 2·5 g und heiße *A*. Nach 5 Stunden wurde die zweite Abscheidung *B* abgesaugt, welche 1·1 g betrug. Die zwei getrockneten Krystallisationen *A* und *B* wurden mit Benzol ausgekocht. Das was in Lösung gieng, schied sich beim Verdunsten des Lösungsmittels in langen röthlichen Krystallen ab, welche nach Schmelzpunkt, Aussehen und allen anderen Eigenschaften identisch waren mit dem durch Esterificierung des Nitrosoorcins mit Äthylalkohol und Salzsäure erhaltenen Producte. Auch die Analyse stimmte:

0·218 g Substanz lieferten 0·4793 g CO₂ und 0·1285 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	59·62	59·96
H	6·13	6·61

Eine Moleculargewichtsbestimmung in ätherischer Lösung nach der Siedemethode ergab 152 statt 181.

Das was sich bei der Extraction in Benzol nicht löste, war vermuthlich Dinitrosoorcinn und wurde nicht weiter untersucht.