

639. St. v. Kostanecki: Ueber das Dinitrosocresorcin.

(Eingegangen am 15. November.)

Es ist eine durch vielfache Erfahrung gesicherte Thatsache, dass die Azogruppe beim Eintritt in ein einwerthiges Phenol stets die Parastellung in Bezug auf das Hydroxyl erstrebt, und nur, wenn dieselbe besetzt ist, die Orthostellung einnimmt.

Sehr ähnlich verhält sich auch die Isonitrosogruppe. Es entstehen hier gleichfalls, wenn die Parastellung frei ist, parasubstituirte Chinonoxime¹⁾. Beim β -Naphtol dagegen, das kein Paraderivat geben kann, bildet sich beim Nitrosiren ein Orthochinonoxim, in welchem die Substituenten dieselben Stellen einnehmen, wie in den Azofarbstoffen des β -Naphtols.

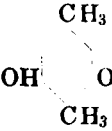
Ähnliche Orthochinonoxime wären hiernach bei denjenigen Phenolen zu erwarten, in welchen die Parastellung durch gewisse Gruppen, z. B. durch die Methylgruppe, besetzt ist; jedoch ist es bisher nicht gelungen, solcher Verbindungen habhaft zu werden.

Als eine Erweiterung der Regel, dass die Isonitrosogruppe in der Benzolreihe in die Parastellung zum Hydroxyl zu treten pflegt, hat man bisher angenommen, dass sie auch beim Eintritt mehrerer Isonitrosogruppen in ein mehrwerthiges Phenol, z. B. in das Resorcin, in ihrem vollen Umfange waltet. Man hat deshalb dem Dinitroso-

resorcin die symmetrische Constitutionsformel  zuge-

schrieben, in welcher jede Isonitrosogruppe in Parastellung zu einem Sauerstoffatom steht. Diese Ansicht, die nach dem noch vor kurzem bekannten Material nicht unbegründet war, wird nun durch Thatsachen, die ich seit einem Jahre kennen gelernt habe, in hohem Grade zweifelhaft gemacht.

Ich habe auch schon bei der Synthese des β -Orcins²⁾ als wichtig für die Kenntniss der Nitrosoverbindungen hervorgehoben, dass das β -Orcin nur ein Mononitrosoderivat zu liefern im Stande ist. Das β -Orcin besitzt nämlich zweifellos die symmetrische Constitution

, hat also die beiden Parastellungen zu den beiden

¹⁾ Eine Ausnahme ist bisher nur beim α -Naphtol beobachtet worden, wo sich sowohl das Ortho- wie das Para-Chinonoxim bilden.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2322.

Hydroxylgruppen frei; mithin sollte es, entsprechend der obigen Ansicht, ebenso wie das Resorcin und das Orcin eine Dinitrosoverbindung bilden können. Statt dessen entsteht aber, auch bei Anwendung überschüssiger salpetriger Säure, stets nur das Mononitroso- β -Orcin, was um so auffallender ist, als beim Resorcin und beim Orcin immer Dinitrosoverbindungen entstehen, selbst wenn man mit der einem Molekül entsprechenden Menge salpetriger Säure arbeitet. Die für dieses abnorme Verhalten des β -Orcins am nächsten liegende Erklärung wäre die Annahme, dass diejenige Stelle, an welcher im Resorcin die zweite Isonitrosogruppe eingreift, im β -Orcin durch eine Methylgruppe besetzt ist. Dieselbe Vermuthung haben auch Stenhouse und Groves ¹⁾ ausgesprochen, als sie aus dem natürlichen β -Orcin die Mononitrosoverbindung erhielten. Sie glaubten, dass im β -Orcin, dessen Constitution damals noch nicht bekannt war, eine Methylgruppe sich in *p*-Stellung zu einem Hydroxyl befände, weswegen nur ein Mononitrosoderivat gebildet werden könnte. Jetzt, wo die Stellung der beiden Methyle im β -Orcin bekannt ist, erweist sich jene Auffassung als nicht



zutreffend. Vergleicht man nämlich die Formel des β -Orcins

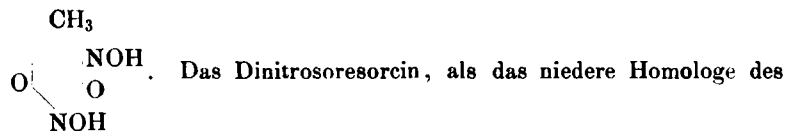
$$\begin{array}{ccc} & & \text{OH} \\ & & | \\ \text{OH} & & \text{CH}_3 \end{array}$$

mit derjenigen des Orcins

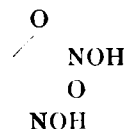
$$\begin{array}{ccc} & \text{CH}_3 & \\ & | & \\ \text{OH} & & \text{OH} \end{array}$$

so sieht man, dass sie sich

nur um eine zwischen den beiden Hydroxylen befindliche Methylgruppe unterscheiden. Es kann also nur dieses Methyl das verschiedene Verhalten des β -Orcins gegen salpetrige Säure verursachen, da das Orcin, welches diese Stelle frei hat, wie bereits erwähnt, eine Dinitrosoverbindung liefert. Als Constitutionsformel des Dinitrosoorcins ergibt sich dann folgende mit unsymmetrischer Stellung der Substituenten



Dinitrosoorcins, besitzt demnach die analoge Constitutionsformel



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 203, 294.

Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen, habe ich das

Cresorcin CH_3 OH , das nur eine Parastellung unbesetzt hat, auf

sein Verhalten gegen salpetrige Säure untersucht. Hat nämlich

das Dinitrosoresorcin die benachbarte Constitution $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NOH} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NOH} \end{array}$,

so muss beim Cresorcin $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ die Dinitrosoverbindung

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \quad \text{NOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{NOH} \end{array}$ entstehen. Wäre dagegen die symmetrische Formel

richtig, so würde beim Cresorcin eine Mononitrosoverbindung

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{NOH} \end{array}$ zu erwarten sein.

Der Versuch hat zu Gunsten der ersteren Formel entschieden. Das Cresorcin liefert mit grosser Leichtigkeit ein dem Dinitrosoresorcin zum Verwechseln ähnelndes Product, das sich bei der Untersuchung als Dinitrosocresorcin erwies.

Dinitrosocresorcin. Das Reactionsproduct wurde zur Analyse aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisirt. Es wurden dabei schwach grau gefärbte, glänzende Blättchen erhalten, deren Analyse zeigte, dass das Dinitrosocresorcin mit einem Molekül Wasser krystallisirt.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)(\text{O}_2(\text{NOH})_2)$
C	42.65	42.26	42.00 pCt.
H	4.44	4.31	4.00 »
N	13.56	13.63	14.00 »

Das Dinitrosocresorcin verpufft, im Capillarröhrchen erhitzt, über 160° . Es ist schwer löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol. Es zieht auf gebeizte Stoffe, indem es mit Eisenbeizen dunkelgrüne Färbungen erzeugt, die mit denen des Dinitrosoresorcins vollständig übereinstimmen.

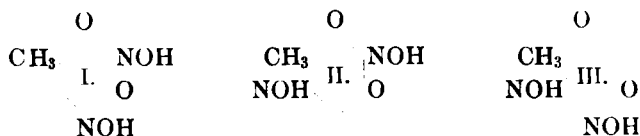
Durch Salpetersäure wird es zu Dinitrocresorcin oxydirt.

Dinitrocresorcin, $C_6H(CH_3)(OH)(NO_2)_2$. Die Darstellung dieser Verbindung geschah nach dem von Stenhouse und Groves¹⁾ beim Dinitroorcin angegebenen Verfahren. Es wurde fein gepulvertes Cresorcin in sein vierfaches Gewicht kalter Salpetersäure vom spec. Gew. 1.3 eingetragen. Nach beendeter Reaction wurde das Reactionsproduct in Wasser gegossen, mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus heissem Wasser, dem man einige Tropfen Alkohol zugesetzt hatte, umkrystallisirt. Es wurden so schöne, lange, gelbe, Nadeln erhalten, die bei 90^0 schmolzen und bei der Analyse die erwartete Zusammensetzung zeigten.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(CH_3)(OH)_2(NO)_2$
C	39.25	39.25 pCt.
H	3.20	2.81 »

Das Dinitrocresorcin ist ziemlich leicht in heissem Wasser löslich, viel weniger in kaltem, sehr leicht löslich in Aether und Alkohol. Wie alle Nitrophenole färbt es thierische Faser und zwar mit hellgelben Tönen.

Der Theorie nach sind drei Dinitrosocresorcine möglich:

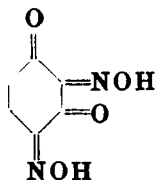


von denen die nach dem zweiten und dritten Schema constituirten Verbindungen eine Isonitrosogruppe in *m*-Stellung zu den beiden Sauerstoffatomen besitzen. Die Annahme, dass sich eines der beiden letzteren Dinitrosocresorcine bilden könnte, erscheint schon deswegen unwahrscheinlich, weil bisher noch kein Fall bekannt ist, wo die Nitrosogruppe in *m*-Stellung zu einem Hydroxyl eingetreten wäre. Ausserdem müsste dann das Resorcin eine Trinitrosoverbindung liefern, da doch das Orcin, in welchem diese *m*-Stellung besetzt ist, noch ein Dinitrosoderivat giebt. Es kann also die Formel I. sicher als die Formel des oben beschriebenen Dinitrosocresorcins betrachtet werden. Die grosse Aehnlichkeit, welche diese Verbindung mit dem Dinitrosocresorcin zeigt, so dass sie als ein wahres Homologe desselben erscheint, erlaubt den Schluss, dass das Dinitrosocresorcin eine analoge Structur besitzt. Seine von Goldschmidt und Strauss²⁾ kürzlich aufgestellte Formel wäre dem entsprechend zu verändern. Die Formel

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 188, 358.

²⁾ Diese Berichte XX, 1617.

des Dinitrosoresorcins, die ich nun vorschlagen möchte, müsste also folgendermassen geschrieben werden:



Zum Schluss sei noch darauf hingewiesen, dass die Strukturformel mit benachbarter Stellung der Substituenten auch dem Phenyl-disazoresorcin zukommt, welches als Nebenproduct bei der Darstellung des Phenylazoresorcins, durch den Eintritt zweier Azogruppen in ein Resorcinmolekül, entsteht. Dieses Phenyl-disazoresorcin giebt nämlich, wie Liebermann und ich¹⁾ seinerzeit gezeigt haben, bei der Reduction dasselbe Diamidoresorcin, welches von Fitz²⁾ aus dem Dinitrosoresorcin erhalten wurde.

Mülhausen i./E., École de Chimie.

640. St. v. Kostanecki: Synthesen von Anthracumarinen mittelst Zimmtsäure und *m*-Oxybenzoësäuren.

(Eingegangen am 15. November.)

Trotzdem die aromatischen Oxyssäuren sehr oft als Spaltungsproducte der Pflanzenstoffe erhalten wurden, haben sie doch zum Aufbau der in der Natur vorkommenden Substanzen nur in wenigen Fällen Verwendung gefunden. Man kann aber bestimmt erwarten, dass durch Condensation dieser Säuren sich noch mancher synthetische Erfolg erreichen lassen wird; dafür spricht die grosse Aehnlichkeit der bei den bekannten Condensationsarten erhaltenen Producte mit einigen aus dem Pflanzenreiche stammenden Substanzen. Es erscheint deshalb der Mühe werth, diejenigen Condensationen, die bisher kennen gelernt worden sind, auf's eingehendste zu untersuchen, um möglicherweise durch ihre genaue Erforschung und passende Erweiterung, wie dies

¹⁾ Diese Berichte XVII, 876.

²⁾ Diese Berichte VIII, 631.