

curven und denjenigen, welche ich bei den Combinationen der Bromfettsäureester mit aromatischen primären und secundären Basen, ferner mit substituirtem Natriumphenolester gewonnen habe. Es wird sich daher seiner Zeit bei der Mittheilung dieser Ergebnisse mit Vortheil auf obige Diagramme Bezug nehmen lassen.

176. F. Henrich: Ueber zwei Modificationen des Mononitrosoorcins.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der k. k. Universität in Graz.)

(Eingegangen am 23. März.)

Gelegentlich der Untersuchung der Farbstoffe des Lakmus und ihrer Bildungsweisen aus dem Orcin, über welche ich später berichten werde, fand ich, dass das Mononitrosoorcin in zwei merkwürdigen, durch Farbe und Krystallform verschiedenen, Modificationen erhalten werden kann.

Nach der Beschreibung von Ch. Krämer<sup>1)</sup>, welcher Mononitrosoorcin zuerst darstellte, bildet dasselbe aus verdünntem Alkohol krystallisiert, »kleine, dunkelrothe Prismen, welche ohne zu schmelzen, bei 110° sich schwarz färben«. R. Nietzki und H. Maekler<sup>2)</sup> gewannen den Körper aus denselben Materialien, indem sie die Versuchsanordnung rationeller gestalteten als Kraemer und geben an, die Nitrosoverbindung in »gelben Nadeln, welche sich aus Alkohol krystallisiren lassen und bei 157° unter schwacher Verpuffung schmelzen«, erhalten zu haben. Die Analysen sowohl von Kraemer, als auch von Nietzki-Maekler stimmen auf die Formel  $C_7H_7O_2NO$ .

Bei der Wiederholung obiger Versuche fand ich, dass in Bezug auf die Beschreibung des Nitrosoorcins beide Autoren richtige Angaben gemacht haben. Versetzt man eine Lösung von Mononitrosoorcinsalz mit verdünnter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur, so erhält man zuerst einen voluminösen, orangegelben Niederschlag, der sich nach einem Stehen in einen gelben, feinpulverigen verwandelt hat. Unter dem Mikroskope betrachtet, erscheint der orangegelbe Niederschlag als ein Gemisch von dünnen, feinen, gebogenen, dunkelorangefarbigen Nadelchen, welche meistens büschelförmig angeordnet sind und derben, gelben, stark lichtbrechenden Prismen, die zwillingsartig zu schönen, regelmässigen Kreuzen gelagert sind. Der gelbe, feinpulverige Niederschlag besteht dagegen ganz einheitlich aus

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 1883 (1884).

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

den gelben, meist kreuzförmig angeordneten Prismen. Betrachtet man das »Deckgläschchenpräparat« des orangefarbigen Niederschlages nach einiger Zeit wieder, so sind die orangefarbigen Nadelchen in den meisten Fällen verschwunden und an ihrer Stelle befinden sich die gelben Prismen und Kreuze. Nach zahlreichen, vergeblichen Versuchen gelang es mir ganz nach Belieben, den rothen (labilen) oder gelben Körper in einfacher Weise aus ein und demselben Kaliumsalze zu gewinnen.

Bei der Darstellung des Nitrosoorcins ist es zweckmässiger, statt Aetznatron, welches Kraemer und Nietzki-Maekler benutzten, Aetzkali anzuwenden, weil das Nitrosoorcinkalium in Alkohol schwerer löslich ist, als das Natriumsalz. Die Ausbeute kommt bei dieser Modification der theoretischen sehr nahe. Man erhält, wenn man im Uebrigen bei der Darstellung den Angaben Nietzki-Maeklers folgt, einen festen, hellrothgelben Krystallkuchen von Mononitrosoorcinkalium, welches durch Absaugen, Waschen mit Alkohol und Umkristallisiren aus der 15—20-fachen Menge verdünnten Alkohols (1:1) gereinigt wird.

Analyse: Ber. für  $C_7H_6O_2NO$ .

Procente: K 20.51.

Gef. » » 20.31, 20.00.

Dieses Kaliumsalz hat unter dem Mikroskop ein ganz einheitliches Aussehen.

Versetzt man eine sehr heisse wässrige Lösung (1:10) des Mononitrosoorcinkaliums mit kochend heißer, verdünnter Schwefelsäure (1:3) und lässt bei Zimmertemperatur erkalten, so scheiden sich schöne dunkelrothe Krystalle ab. Dieselben werden nach vollständigem Erkalten abgesaugt, mit kaltem, destillirten Wasser gewaschen, und getrocknet. Lässt man nicht völlig erkalten und wäscht mit heissem oder warmem destillirten Wasser, so tritt nach kurzer Zeit Hellerfärbung — das ist beginnde Umlagerung — ein, die sich rasch vollendet. Auch beim Umkristallisiren aus Alkohol oder Aether habe ich stets theilweise umlagertes Product erhalten. Das unter den angegebenen Vorsichtsmaassregeln dargestellte rothe Präparat hält sich in trockenem Zustande monatelang unverändert. Die Analyse dieses Körpers stimmt genau auf die Formel  $C_7H_7O_2NO$ .

Ber. Procente: C 54.88, H 4.58, N 9.18.

Gef. » » 54.72, » 4.51, » 9.59.

Wenn man aber eine, mit Eis gekühlte, wässrige Lösung (1:12) von Nitrosoorcinkalium mit kalter verdünnter Schwefelsäure fällt, so entsteht nur für ganz kurze Zeit ein orangegelber, flockiger Niederschlag, welcher bald in den gelben, pulverigen verwandelt ist. Dieser gelbe Körper ist von Nietzki-Maekler l. c. beschrieben und hat auch die Eigenschaften, welche beide Forscher angeben. Eine noch-

mals ausgeführte Kohlenwasserstoffbestimmung ergab auch hier Werthe, die genau auf die Formel  $C_7H_7O_2NO$  stimmen.

Ber. Procente: C 54.88, H 4.58.  
Gef.      »      » 54.85, » 4.54.

Als das matt dunkelorangefarbige Pulver des rothen Körpers im Schmelzpunktsrörchen erhitzt wurde, trat bei unreinen Präparaten bei 110 oder 112° Verkohlung ein, wie es Kraemer bei seinem Präparat beschreibt. Reinere Präparate verhalten sich anders. Dieselben färbten sich beim Erhitzen heller und bei 100—110° (der Punkt ist von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig) wird das noch stark roth gefärbte Pulver in augenfälliger Weise gelb und ist alsdann von einer daneben klebenden Probe des ursprünglich gelben Präparates nicht mehr zu unterscheiden. — War die Innenseite der Capillaren ihrer ganzen Länge nach mit dem rothen Pulver behaftet, so sind alle Partikelchen des in die Schwefelsäure tauchenden Theiles der Capillaren gelb, die in dem herausragenden Ende befindlichen noch roth gefärbt. — Beim weiteren Erhitzen verhalten sich beide Proben völlig gleichartig: sie bräunen sich bei 157° oder 158° oder 162° und schmelzen oder verpuffen auch zuweilen.

Die krystallographische Untersuchung hat Hr. Prof. Doelter in liebenswürdigster Weise ausgeführt; es sei mir gestattet, ihm an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Dieselbe ergab, dass der rothe Körper, wie er durch Ausfällen der heissen Lösung des Kaliumsalzes erhalten wird, monoklin, stark dichroitisch und mit Sicherheit krystallographisch verschieden von der gelben Verbindung, welche nicht dichroitisch und optisch einachsig — wahrscheinlich tetragonal — ist.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode der Siedepunktserhöhung in Aceton ergab noch keine übereinstimmenden Werthe.

Ber. für  $C_7H_7O_2NO = 153$ .  
Gef. beim gelben Körper: 129, 116.  
Gef. beim rothen Körper: 172, 165, 162.

Es ist also evident, dass das Mononitrosoorcin in zwei Modificationen existirt, welche schon früher beschrieben, aber als verschieden nicht erkannt wurden. Die eine, rothe Modification ( $\beta$ -Mononitrosoorcin) ist labil und geht unter den verschiedensten Umständen in die stabile, gelbe ( $\alpha$ -Mononitrosoorcin) über. Erhitzt man  $\beta$ -Mononitrosoorcin im Trockenschrank auf 100°, so tritt bei grösseren Mengen fast immer geringe Verkohlung ein; glatt gelingt die Umlagerung in  $\alpha$ -Mononitrosoorcin indessen, wenn man einen heissen Luftstrom über den rothen Körper leitet. Kocht man die rothe Modification mit Wasser, so löst sie sich zum Theil und beim Erkalten krystallisiert meistens das gelbe Nitroso-

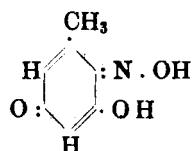
derivat aus. Löst man  $\beta$ -Nitrosoorcin in concentrirter Schwefelsäure und versetzt alsdann mit Wasser, so fällt  $\alpha$ -Nitrosoorcin nieder. Licht — selbst directes Sonnenlicht — wirkt auf die trockene rothe Modification nicht merklich umlagernd ein; feuchte Producte sind dagegen meistens rasch umgelagert.

Der umgekehrte Process, die Umlagerung des gelben Nitrosoorcins in das rothe ist indessen auch unschwer zu bewirken. Abgesehen von dem Umwege über ein Alkalialz gelingt dies beim Eindampfen einer Lösung der gelben Modification in irgend einem organischen Lösungsmittel, das unter 100° siedet, am besten Aceton, auf dem Wasserbade. Es bleiben auf diese Weise grösstentheils rothe Nadeln zurück. Sehr merkwürdig ist das Verhalten der beiden Mononitrosoorcine gegen Lösungsmittel. Es scheint der rothe Körper im Allgemeinen etwas leichter löslich zu sein, als der gelbe. Sehr eigentümlich ist aber die Thatsache, dass durch Lösen und Auskrys-tallisiren der einen oder anderen Modification stets eine theilweise Umlagerung erfolgt. Wie schon erwähnt, habe ich beim Umkrys-tallisiren des  $\beta$ -Mononitrosoorcins stets ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modification erhalten. Aber auch das rein gelbe Product wird bei demselben Processe — allerdings nur in geringem Maasse — in das rothe Isomere verwandelt. Diese Verhältnisse müssen noch näher studirt werden.

Im Uebrigen verhalten sich  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mononitrosoorcin vollständig gleichartig. Sie lösen sich mit derselben braungelben Farbe in Lösungsmitteln, zeigten dabei in Eisessiglösung dasselbe Absorptions-spectrum und geben ganz analoge Reactionen. — War nach dem ganzen Verhalten der 2 Körper eine Stellungsisomerie höchst unwahrscheinlich, so wurde eine solche durch Ueberführung der zwei Körper in dieselben Derivate ausgeschlossen. Mit Kaliumalkoholat geben beide ein und dasselbe schwer lösliche Kaliumsalz, welches auch als Ausgangsmaterial zu ihrer Darstellung diente. Bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure wird aus beiden dasselbe schwerlösliche Chlorhydrat einer Base  $C_7H_7O_2NH_2 \cdot HCl + 2H_2O$ , welches in charakteristischen rhomboödalen Blättchen krys-tallisiert, erhalten. Beide geben sodann mit Salpetersäure (2 Theile Salpetersäure  $sp = 1.41 + 1$  Theil Wasser) das Dinitroorcin vom Schmp. 164—165°, welches Stenhouse und Groves<sup>1)</sup> bei der Oxydation von Dinitrosoorcin erhalten haben.

Liess das ganze Verhalten der beiden Körper schon Stereoisomerie vermuten, so bot die jetzt wohl allgemein angenommene Formel des Mononitrosoorcins als Oxytoluchinonoxim

<sup>1)</sup> Lieb. Ann. 188, 358.



eine Handhabe zur Erklärung. Nach der Hantzsch-Werner'schen Auffassung über die räumliche Vertheilung der Valenzen im Stickstoffatom, wären meiner Meinung nach zwei stereoisomere Mono-nitrosoorocine möglich, je nachdem nämlich das Hydroxyl der Oximidogruppe in dem einen Falle der Hydroxylgruppe des Benzolkernes zugekehrt, im zweiten Falle aber abgewendet und nach der Methylgruppe gerichtet ist<sup>1)</sup>.

Leider kann ich die zwei Nitrosoorocine bis jetzt nicht als in dieser Weise isomer ansprechen und halte mich mit dieser Erklärung aus zwei Gründen zurück. Einmal ist es noch nicht gelungen, die Reaction zu verallgemeinern. Allerdings wurde erst das Mononitrosoresorcin untersucht. Fällt man die heisse Lösung seines Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure, so tritt Verkohlung ein, während bei Zimmertemperatur einheitliche gelbe Nadeln ausfallen; andere, dem Nitrosooocin ähnlich constituirte Körper konnten bisher nicht untersucht werden. Sodann haben sich noch keine stereoisomeren Derivate der beiden Körper isoliren lassen. Hier konnte auch erst die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid näher studirt werden. Aus beiden Isomeren entsteht dabei ein Monoacetyl-derivat von der Formel  $C_7H_6NO_2(OOCCH_3) + 2H_2O$ , welches unter dem Mikroskop ganz einheitlich aussieht, in beiden Fällen bei  $115^\circ$  zu sintern beginnt und bei  $119-120^\circ$  schmilzt, wenn man es ein- bis zweimal aus Benzol umkristallisiert hat. Auch aus dem Acetyl-derivat kann man nach Belieben die rothe oder gelbe Modification beim Verseifen mit Kali erhalten.

Die Untersuchung ist noch keineswegs abgeschlossen und wird fortgesetzt. Sichergestellt ist, dass das rothe und gelbe Mononitrosooocin zwei verschiedene Modificationen eines und desselben Körpers sind und das rothe nicht etwa unreines Mononitrosooocin ist. Ob die zwei Verbindungen in der oben angedeuteten Weise stereoisomer sind, ist noch nicht bewiesen, soll aber untersucht werden.

<sup>1)</sup> Siehe auch die Arbeiten F. Kehrmann's (diese Berichte 27, 215 und 28, 340), welcher bei anderen Chinonoximen ähnliche Isomeren beobachtet und bei einigen die Stereoisomerie im Sinne der Hypothese von Hantzsch und Werner bewiesen hat.