

Zucker nach der Inversion 0.0672 g, entsprechend 5.1% des Lignins. Der Rückstand nach dieser Behandlung mit starker Salzsäure gab bei fortgesetzter Hydrolyse mit verd. Säure in der Siedehitze 2.5% Zucker usw. Durch diese Behandlung können also erhebliche Mengen von der Lignin-substanz in Lösung gebracht werden. Nach den bisherigen Versuchen steht noch nicht fest, wie weit der Aufschluß getrieben werden kann. Man sieht jedenfalls, daß bereits bei der ersten und zweiten Behandlung der Rückstand von 26.1% auf etwa 15.8% zurückgegangen ist, ohne daß dieser gegen Hydrolyse unempfindlich geworden wäre. Je weiter der Aufschluß getrieben wird, um so schwieriger erfolgt die weitere Hydrolyse. Es läßt sich nicht übersehen, ob es möglich sein wird, das gesamte Lignin in Lösung zu bringen. Dies erscheint jedoch recht zweifelhaft.

Die als Hydrolysenprodukte festgestellten Pentosen, und zwar hauptsächlich Arabinose, betragen rund die Hälfte der Gewichtsabnahme des Lignins. Da in den Furfurol-Destillaten der Rückstände ein nicht unerheblicher Anteil von Methyl-furfurol gefunden wurde, so darf man wohl annehmen, daß neben Pentosen auch Menthyl-pentosen in nicht unerheblicher Menge als Bestandteile des Lignins vorhanden sind.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

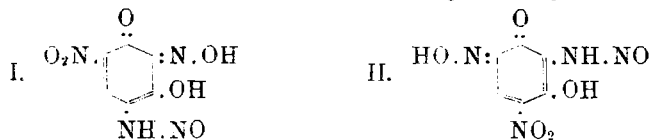
Åbo (Finnland), Institut für Holzchemie der Akademie, Mai 1923.

### 308. Gustav Heller, Paul Lindner und Hans Georgi: Über 2-Amino-4-nitro-resorcin und 2-Nitro-4-amino-brenzcatechin.

[Aus d. Laborat. für Angewandte Chemie u. Pharmazie d. Univ. Leipzig.]

(Eingegangen am 28. Juni 1923.)

Nachdem G. Heller und Sourlis über das aus 4-Amino-2-nitro-resorcin durch Einwirkung von salpetriger Säure in salzsaurer Lösung entstehende beständige primäre Nitrosamin (I) berichtet hatten<sup>1)</sup>, wurde untersucht, ob das aus 2,4-Dinitro-resorcin erhaltene Amino-nitro-resorcin ein ähnliches Verhalten zeigt. Die partielle Reduktion



ist von Benedikt und Hübl<sup>2)</sup> mittels Ammoniumsulfids durchgeführt worden, wobei es unentschieden blieb, ob die in 2 oder 4 befindliche Nitrogruppe reduziert wurde<sup>3)</sup>. Sehr leicht gelingt auch die Reduktion einer Nitrogruppe mit der berechneten Menge Zinnchlorür, worauf man aus dem Gemisch nach dem Abstumpfen mit Natriumacetat durch Zugabe von Essigsäure-anhydrid Acetamino-nitro-resorcin erhalten kann. Kochen mit Salzsäure läßt die freie Verbindung entstehen, welche durchaus beständig ist und, wie später bewiesen wird, die Aminogruppe in 2 enthält; die Substanz schmilzt bei 182°; damit identisch erwies sich das Präparat von

<sup>1)</sup> B. 43, 2581 [1910].    <sup>2)</sup> M. 2, 324 [1881].

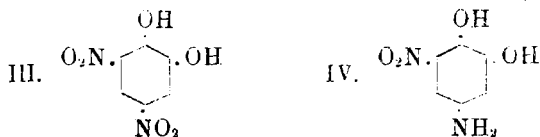
<sup>3)</sup> In Beilsteins Handbuch, III. Auflage, ist die Verbindung als 2-Amino- bezeichnet, doch scheint bisher ein Beweis dafür nicht vorzuliegen.

Benedikt und Hübl, für welches der Schmp.  $170^{\circ}$  angegeben ist; nach der Reinigung über das salzsaure Salz war kein Unterschied mehr vorhanden.

Bei der Diazotierung der Verbindung wurden, wie bei dem Isomeren 2 Mol. sapetrige Säure aufgenommen; die entstehende Substanz, die ebenfalls als Nitrosamino-chinonoxim aufzufassen ist, läßt sich aber nicht mit Salzsäure in eine kuppelnde Diazoniumverbindung überführen, was wohl auf sterische Hinderung zurückzuführen ist. Auch läßt sich infolge der mangelnden Umlagerungsfähigkeit nicht Chlor mittels Gattermannschen Kupferpulvers einführen. Da die Substanz sich im übrigen der von G. Heller und Sourlis dargestellten isomeren Verbindung ganz analog verhält, ist sie als 2-Nitrosamino-3-oxy-4-nitro-1.6-chinon-oxim (II) aufzufassen. Mit Acetylchlorid erhält man ein krystallisiertes Einwirkungsprodukt; hiernach käme auch die Formel eines *anti*-Diazohydrates in Betracht, aber bei der Anwesenheit anderer reaktionsfähiger Gruppen ist darauf kein Gewicht zu legen.

Der Konstitutionsnachweis wurde in der Weise erbracht, daß das 2-Amino-resorcin vollständig acetyliert und in Eisessig nitriert wurde. Durch Kochen mit konz. Salzsäure wurde die Nitroverbindung verseift, und das erhaltene Amino-nitro-resorcin erwies sich mit dem durch partielle Reduktion erhaltenen identisch.

Die Konstitution des Nitro-amino-brenzcatechins hat sich in gleicher Weise wie bei dem Resorcin-Derivat ermitteln lassen. Für das zugrunde liegende Dinitro-brenzcatechin haben Nietzki und Moll<sup>4)</sup> die Formel III



als wahrscheinlich angenommen. Die Reduktion einer Nitrogruppe ist von Meldola, Woolcott und Wray mittels Schwefelammoniums durchgeführt worden; eine bessere Ausbeute ergibt die partielle Reduktion mit Zinnchlorür, wobei eine Reinigung über die Acetylverbindung nicht erfolgen konnte, da diese Substanz anscheinend zu leicht löslich war.

Geht man vom 4-Amino-brenzcatechin, dessen Formel von Bamberger und Czerkis<sup>5)</sup> bewiesen worden ist, aus, so läßt sich durch Acetylierung das Acetyl-amino-brenzcatechin-diacetat erhalten, welches beim Nitrieren eine Nitrogruppe aufnimmt. Da die erhaltene Substanz nach der Verseifung ein Nitro-amino-brenzcatechin ergibt, welches mit der Verbindung der englischen Forscher identisch ist, so muß sie die Formel IV besitzen. Ein Eintritt der Nitrogruppe in *o*-Stellung zur Acetaminogruppe ist nicht wahrscheinlich; dadurch wird auch die auf Analogien beruhende Annahme von Nietzki und Moll gestützt, daß die beiden Nitrogruppen in *m*-Stellung zueinander stehen.

Von Interesse ist, daß nach Meldola, Woolcott und Wray durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Nitroaminoverbindung ein Diazoxyd entsteht, für welches sie die Formel  $C_6H_2(NO_2)(OH) \cdot \left< \begin{smallmatrix} N_2 \\ O \end{smallmatrix} \right> + \frac{1}{2} H_2O$  angeben. Sie wäre also strukturchemisch als ein freies *p*-Diazophenol aufzufassen. Bemerkenswert ist, daß

<sup>4)</sup> B. 26, 2183 [1893].

<sup>5)</sup> J. pr. [2] 68, 484 [1903].

die Substanz weder direkt, noch nach dem Lösen in konz. Salzsäure kuppelt. Da die Diazoxyde (Chinon-diazide) im allgemeinen leicht kuppeln, also den Ring öffnen, so existieren vielleicht zwei Klassen von Diazoxyden, die jetzt meist als chinoid konstituiert aufgefaßt werden, von denen nur eine dipolaren Charakter im Sinne von Pfeiffer<sup>6)</sup> haben könnte.

Inzwischen sind von E. Bamberger und Mitarbeitern eingehende Untersuchungen über  $\beta$ -Naphthochinon- $\beta$ -diazid und  $\beta$ -Naphthochinon- $\alpha$ -diazid veröffentlicht worden<sup>7)</sup>, aus denen zu ersehen ist, daß diese Substanzen kaum Kupplungsvermögen zeigen. Gleichwohl wird angenommen, daß es sich hier nur um graduelle, nicht um prinzipielle Unterschiede handelt.

### Beschreibung der Versuche.

#### 2-Acetamino-4-nitro-resorcin (Lindner).

10 g 2,4-Dinitro-resorcin<sup>8)</sup> wurden in 30 g Eisessig eingetragen und mit einer Lösung von 35 g Zinnchlorür, in 70 g konz. Salzsäure allmählich im Laufe von 2 Stdn. versetzt, wobei die Temperatur zwischen 40 und 60° gehalten wurde; die Substanz geht dabei in Lösung. Man erwärmt noch 10 Min. auf 70°, stumpft nach dem Erkalten mit gesättigter Natriumacetat-Lösung nahezu ab und gibt Essigsäure-anhydrid im Überschuß zu, worauf nach wiederholtem Durchrühren die Acetylverbindung sich abscheidet. Nach mehreren Stunden wird filtriert und mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen, 8 g. Aus heißem Essigester krystallisiert die Verbindung in langen, bläßgelben Nadeln.

0.2034 g Sbst.: 23.2 ccm N (22°, 765 mm).

$C_8H_8O_5N_2$ . Ber. N 13.21. Gef. N 13.29.

Die Substanz löst sich leicht in Alkohol und Aceton, schwerer in Essigester, sehr schwer in Wasser, Benzol und Chloroform. Sie schmilzt bei 213°, färbt sich wenige Grade höher dunkel und zersetzt sich unter Aufschäumen. Löst sich in Soda gelb, schwer in Natriumacetat, in Alkali orangerot.

#### 2-Amino-4-nitro-resorcin.

Durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen der Acetylverbindung mit der 15-fachen Menge konz. Salzsäure geht Amino-nitro-resorcin in Lösung, und beim Abkühlen scheidet sich das salzsaure Salz ab, welches sich von 225° ab bräunt und später schwarz wird.

0.1698 g Sbst.: 0.1188 g AgCl.

$C_6H_6O_4N_2 \cdot HCl$ . Ber. Cl 17.17. Gef. Cl 17.31.

Wird die wäßrige Lösung des Salzes mit Natriumacetat bis zum Umschlag nach Rot versetzt, so krystallisiert Amino-nitro-resorcin bald aus. Aus verd. Alkohol oder Toluol bilden sich rote Nadeln mit blauer Übersicht, welche bei 182° (Benedikt und Hübl: 170°) unter Schwärzung und Aufschäumen schmelzen. Aus 10 g Dinitro-resorcin erhält man 6.5 g Amino-nitro-Verbindung = 76% der Theorie.

0.1684 g Sbst.: 0.2608 g  $CO_2$ , 0.0572 g  $H_2O$ . — 0.1736 g Sbst.: 25.2 ccm N (22°, 746 mm).

#### 2-Nitrosamino-4-nitro-3-oxy-1,6-chinon-oxim (II).

5 g Amino-nitro-resorcin wurden mit einem Gemisch von 40 g Wasser und 20 g konz. Schwefelsäure durch Erwärmen gelöst und rasch

<sup>6)</sup> B. 55, 1762 [1922].

<sup>7)</sup> J. pr. [2] 105, 251 [1923]; siehe ferner B. 47, 1407 [1914]; C. 1918. I 84, 1929, III 185.

<sup>8)</sup> Aus der dunkelgelben Lösung des Dikaliumsalzes scheidet sich auf vorsichtige Zugabe von Salzsäure ein saures Salz ab, welches aus wäßrigen Lösungsmitteln in gelben Nadeln krystallisiert, die beim Trocknen in die wasserfreie, dunkelrote Form übergehen. Diese erhält man auch durch Erwärmen mit Essigester und Zugabe von Petroläther. Die Substanz explodiert beim Erhitzen (N ber. 11.76, gef. 11.75).

abgekühlt, wobei die Lösung zum Krystallbrei des Salzes erstarrt. Nun wird bei Eiskühlung und gutem Rühren bis zur Bläuung von Jodkalium-Stärke-Papier diazotiert, wozu 2 Mol. erforderlich sind. Das schwefelsaure Salz löst sich allmählich auf, während ein intensiv gelb gefärbter Niederschlag ausfällt, der nach 2 Stdn. abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird. Die auf Ton getrocknete Substanz wird durch Verrühren mit einem Gemisch von Aceton und Petroläther von Verunreinigungen befreit und kann in kleinen Mengen durch rasches Krystallisieren aus Aceton auf Zusatz von Petroläther in kleinen, gelben, hexagonalen Säulen erhalten werden. Ausbeute 6.5 g. Beim Erhitzen explodiert die Substanz.

0.0840 g Sbst.: 17.8 ccm N (19°, 758 mm).

$C_6H_4O_6N_1$ . Ber. N 24.58. Gef. N 24.71.

Mit Wasser erhitzt, zersetzt sich die Verbindung unter Gasentwicklung in Alkohol und Aceton löst sie sich ziemlich leicht, sehr schwer in Benzol, Chloroform und Petroläther. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid dunkelgrüne Färbung, die sich nicht mit Äther ausschütteln läßt. Von Natriumacetat wird sie ebenfalls dunkelgrün gelöst, nach einigen Stunden geht die Farbe in Rotbraun über. In rauchender Salzsäure löst sich die Substanz schwer, und diese Lösung kuppelt im Gegensatz zu dem isomeren 4-Nitrosamino-6-nitro-3-oxy-1.2-chinonoxim nicht mit alkalischer  $\beta$ -Naphthol-Lösung. Alkoholische Salzsäure löst die Substanz bei gelindem Erwärmen, beim Abkühlen scheidet sie sich wieder ab. Mit Acetylchlorid setzt sie sich innerhalb einiger Stunden zu einer in orangefarbenen Nadeln krystallisierenden Substanz um.

#### 2-Acetamino-resorcin-diacetat.

5 g salzsaures 2-Amino-resorcin wurden mit 5 g geschmolzenem Natriumacetat und 30 g Essigsäure-anhydrid 1 Stde. rückfließend erhitzt. Die erkaltete und mit der 3-fachen Menge Wasser verrührte Masse scheidet die Substanz in farblosen Nadeln ab, welche aus Eisessig nach Zugabe von Wasser krystallisieren. Schmp. 104°, Ausbeute 4.9 g. Die Verbindung ist meist leicht löslich.

0.2040 g Sbst.: 9.8 ccm N (22°, 750 mm).

$C_{12}H_{13}O_5N$ . Ber. N 5.57. Gef. N 5.49.

#### 4-Nitro-2-acetamino-resorcin-diacetat.

Man löst 2 g Acetaminoverbindung in 8 g Eisessig und gibt nach dem Einstellen in kaltes Wasser 8 g reine Salpetersäure (D. 1.3) hinzu, worauf allmählich Gelbfärbung eintritt. Nach 4 Stdn. wird mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt und mit gesättigter Natriumacetat-Lösung abgestumpft. Bei starker Abkühlung scheiden sich allmählich Krystalle ab. Sie lösen sich leicht in Eisessig und fallen auf Zusatz von Wasser wieder aus. Aus Toluol erhält man fast farblose Tafeln, welche bei 123° schmelzen. Ausbeute 0.4 g.

$C_{12}H_{12}O_9N_2$ . Ber. N 9.46. Gef. N 9.29.

Wird die Substanz mit konz. Salzsäure gekocht, so erfolgt ziemlich bald Lösung und beim Erkalten scheidet sich salzsaures 2-Amino-4-nitro-resorcin in Nadeln ab. Die daraus mit Natriumacetat erhaltene Verbindung zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Toluol den Schmp. 182° und erwies sich nach Eigenschaften, Krystallform und Löslichkeitsverhältnissen als identisch mit der beschriebenen Verbindung.

#### Brenzcatechin-diacetat (Georgi).

Die Acetylierung des Brenzcatechins erfolgt am einfachsten durch 1-stdg. Erhitzen mit der doppelten Menge Essigsäure-anhydrid, Isolieren durch Zugabe von Wasser und Umkrystallisieren aus Wasser. Ausbeute 95 % der Theorie.

## Amino-nitro-brenzcatechin.

2 g Dinitro-brenzcatechin in 6 g Eisessig wurden mit einer Lösung von 6.8 g Zinnchlorür in der doppelten Menge Salzsäure langsam versetzt, wobei nur schwache Erwärmung eintreten soll. Das Ende der Reaktion ist durch den Farbumschlag nach gelb zu erkennen. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat im Vakuum bis zur beginnenden Krystallisation des salzsauren Salzes eingedampft. Die mit Natriumacetat isolierte freie Verbindung wurde aus Wasser umkrystallisiert und erwies sich identisch mit der von Meldola, Woolcott und Wray erhaltenen. Das salzsaure Salz ist in heißem Alkohol löslich und bildet farblose Nadeln vom Schmp. 228°.

Das Diazoxyd löst sich in Alkali purpurrot, in Natriumacetat dunkelbraun, Eisenchlorid färbt die Aceton-Lösung grünstichig braun. Die Verbindung kuppelt weder direkt noch nach dem Lösen in konz. Salzsäure. Von Essigsäure-anhydrid und Acetylchlorid wird die Substanz in der Kälte nicht angegriffen.

## 4-Acetamino-brenzcatechin-diacetat.

2 g salzsaures 4-Amino-brenzcatechin wurden mit 8 g Essigsäure-anhydrid und 2 g trockenem Natriumacetat 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt und die Substanz mit Wasser und Soda isoliert. Aus Eisessig umkrystallisiert, bildet sie farblose Nadeln vom Schmp. 198°, welche in Alkohol und Eisessig leicht, in Chloroform, Äther und Ligroin schwer löslich sind.

0.1234 g Sbst.: 5.8 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{12}H_{13}O_5N$ . Ber. N 5.58. Gef. N 5.45.

## 6-Nitro-4-acetamino-brenzcatechin-diacetat.

Eine Lösung von 1 g Acetylverbindung in 2½ g Eisessig wurde unter Eiskühlung mit 0.5 g Salpetersäure (D. 1.5) versetzt. Nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur scheidet sich die Nitroverbindung in Krystallen ab. Leicht löslich in Alkohol, Essigester, schwer in Benzol; aus Eisessig erhält man fast farblose Nadeln, welche bei 207° schmelzen.

0.1562 g Sbst.: 12.8 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{12}H_{12}O_7N_2$ . Ber. N 9.46. Gef. N 9.49.

Die Nitroverbindung wurde mit der 15-fachen Menge konz. Salzsäure bis zur Lösung erhitzt, worauf sich in der Kälte das salzsaure Salz des Amino-nitro-brenzcatechins abschied, welches sich aus Salzsäure umkrystallisieren ließ und bei 228° schmolz (Misch-Schmp.). Die daraus mit Natriumacetat erhaltene freie Substanz erwies sich nach Eigenschaften und Schmelzpunkt als identisch mit der aus Dinitro-brenzcatechin durch partielle Reduktion entstandenen Verbindung.