

	Gefunden.	Berechnet.
C	71.19	71.64
H	5.62	5.47
N	—	—
O	—	—

VII.

175. Alb. Fitz: Ueber Binitrosoresorcin.

Fügt man zu einer wässrigen, mit etwas Essigsäure versetzten Resorcinlösung eine Lösung von salpetrigsaurem Kali, so scheidet sich nach kurzer Zeit eine schwerlösliche, krystallinische Substanz ab, eine Nitrosoverbindung des Resorcins.

Um eine gute Ausbeute zu erhalten, ist es wesentlich, bei niedriger Temperatur und rasch zu arbeiten.

Man verfährt zweckmässig auf folgende Weise: Man löst Resorcin (1 Mol.) in der 50fachen Menge Wasser, kühlt bis nahe auf 0° C. ab, setzt Essigsäure (2 Mol.) hinzu und sodann in Wasser gelöstes salpetrigsaures Kali (2 Mol., zweckmässig einen kleinen Ueberschuss wegen der Unreinheit des käuflichen salpetrigsauren Kalis). Die Flüssigkeit färbt sich alsbald dunkel und nach einigen Minuten beginnt die Abscheidung einer gründlich gefärbten Substanz, des sauren Kalisalzes des Binitrosoresorcins (vielleicht gemengt mit freiem Binitrosoresorcin). Circa $\frac{1}{4}$ Stunde nach dem Zusatz des salpetrigsauren Kalis giesst man die ganze Masse in verdünnte Schwefelsäure (2 Mol.). Es scheidet sich freies Binitrosoresorcin in gelblichen Flocken ab. Man lässt circa 1 Stunde stehen, bringt die Substanz auf ein Filter und wäscht gut aus. Man krystallisirt aus heissem Wasser oder besser aus heissem 50procentigem Alkohol um. Die heisse Lösung färbt sich, namentlich beim Filtriren, durch Oxydation an der Luft, stark braun. Beim Erkalten fällt die Substanz in gelblichgrauen oder gelblichbraunen, glänzenden Krystallblättchen aus. Nimmt man bei der Darstellung auf 1 Mol. Resorcin nur 1 Mol. salpetrigsaures Kali, so entsteht nicht Mono-, sondern ebenfalls Binitrosoresorcin; das unverändert gebliebene Resorcin lässt sich mit Aether aus der Flüssigkeit wieder erhalten; nimmt man auf 1 Mol. Resorcin 4 Mol. salpetrigsaures Kali, so erhält man ebenfalls Binitrosoresorcin, aber stark gefärbt und in unreinem Zustand.

Die Ausbeute nach obigem Verfahren erreicht bei sorgfältigem Arbeiten 80 pCt. der theoretischen.

Eine Kohlenstoff- und eine Stickstoffbestimmung ergaben:

$C_6 H_2 (NO)_2 (OH)_2 + 2 H_2 O$
für Binitrosoresorcin + $2 H_2 O$ berechnet sich:

C	35.4	C	35.3
H	3.8	H	3.9
N	14.1	N	13.7.

Eine Wasserbestimmung lässt sich nicht ausführen; bei 100° findet nur eine unbedeutende Gewichtsabnahme statt; bei 115° C. verpufft die Substanz.

Das Binitrosoresorcin ist schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Aceton; leichter löslich in heissem; aus heissem Alkohol fällt es amorph aus.

Das Binitrosoresorcin ist ganz unlöslich in Aether und Benzol.

Der Umstand, dass kein Lösungsmittel den Körper in der Kälte in erheblicher Menge löst, macht seine Reindarstellung etwas schwierig, da die heissen Lösungen sich durch Oxydation an der Luft rasch bräunen.

Das Binitrosoresorcin ist eine ziemlich starke Säure; es treibt CO_2 aus kohlen-sauren Salzen aus, und aus essigsäuren Salzen theilweise die Essigsäure.

Die Salze des Binitrosoresorcins sind amorph, mit Ausnahme des sauren Kali-, Natron-, Ammoniak- und Kalksalzes.

Zur Darstellung des sauren Natronsalzes übergiesst man Binitrosoresorcin mit etwas Wasser, fügt soviel Natronlauge hinzu, dass gerade alles gelöst ist, und leitet längere Zeit CO_2 ein; es scheidet sich schwer lösliches saures Natronsalz als krystallinisches, schön dunkelgrünes Pulver ab.

Die Analyse ergab.	Berechnet für $C_6 H_2 (NO)_2 OHONa$.		
C	37.3		38.0
H	2.2		1.6
Na	11.9		12.1.

Das saure Ammoniak-salz wird in ähnlicher Weise dargestellt; dasselbe ist ein krystallinisches, grünlichbraunes Pulver.

Die Analyse ergab.	Berechnet für $C_6 H_2 (NO)_2 OH O(NH_4)$.		
C	39.0		38.9
H	4.3		3.8
N	23.0		22.7.

Das saure Kalisalz ist ein schwer lösliches, krystallinisches, hellgrünes Pulver.

Die Lösung des sauren Natronsalzes giebt mit Chlorbarium einen amorphen, grünen Niederschlag, der unlöslich in Wasser, löslich in verdünnter Essigsäure ist.

Mit Chlorcalcium entsteht ein krystallinischer, grünlichgrauer Niederschlag, schwer löslich in Wasser, löslich in verdünnter Schwefelsäure.

Mit salpetersaurem Silber: grauer, flockiger Niederschlag,
 mit essigsaurem Blei: braunrother, flockiger Niederschlag,
 mit schwefelsaurem Kupfer: braunrother Niederschlag,
 mit schwefelsaurem Zink: flockiger Niederschlag,
 mit salpetersaurem Quecksilberoxydul: braunrother Niederschlag,
 mit Eisenvitriol: blaugrüner Niederschlag,
 mit Eisenchlorid: färbt sich tief grün, nach einiger Zeit ein dunkel-
 grüner Niederschlag.

} schwer
 amorph, löslich

Die neutralen Salze der Alkalien sind leicht löslich, die übrigen neutralen und basischen Salze sind amorphe, schwer lösliche Niederschläge.

Versucht man, das Binitrosoresorcin zu Binitroresorcin zu oxydiren, so erhält man mit Salpetersäure, selbst mit ganz verdünnter in der Kälte, Trinitrosoresorcin; von übermangansaurem Kali und Ferridcyankalium wird das Binitrosoresorcin schon in der Kälte höher oxydirt resp. verbrannt.

Dagegen geht die Reduction des Binitrosoresorcins mit Zinn und Salzsäure zu Biamido-Resorcin ganz glatt vor sich. Man übergießt Binitrosoresorcin mit etwas Wasser und fügt Zinn und concentrirte Salzsäure zu, das unlösliche Binitroso-Resorcin verschwindet sehr rasch, wobei sich die Flüssigkeit ziemlich stark erwärmt. Nach wenigen Minuten ist die Reaction vollendet. Man fällt mit SH_2 das Zinn aus, filtrirt, dampft auf dem Wasserbad, zweckmässig unter beständigem Einleiten von SH_2 , zum Trocknen ab bis zum vollständigen Verjagen der Salzsäure, löst in wenig Wasser, fällt mit SH_2 einen kleinen Rest von Zinn aus, der von der Salzsäure in Lösung gehalten war, filtrirt und dampft wieder ab. Das salzsaure Biamido-resorcin bräunt sich stark beim Abdampfen, selbst wenn man dabei beständig SH_2 einleitet. Zweckmässig verwandelt man das salzsaure in das schwefelsaure Salz, das viel beständiger ist. Versetzt man die Lösung des salzsauren Salzes mit Schwefelsäure, so beginnt alsbald eine Abscheidung von schönen, nur schwach gefärbten Krystallnadeln; rascher fällt das Salz bei Zusatz von Alkohol aus, wobei die Verunreinigungen im Alkohol gelöst bleiben. Man bringt das Salz auf ein Filter und wäscht mit Alkohol aus.

		Berechnet für
Die Analyse ergab.		$\text{C}_6 \text{H}_2 (\text{NH}_2)_2 (\text{OH})_2 \cdot \text{SO}_4 \text{H}_2 + 1\frac{1}{2} \text{H}_2 \text{O}$.
C	27.6	27.2
H	5.7	4.9
S	11.8	12.1
N	10.8	10.6.

Das Salz verliert bei 100° 9.6 pCt. Wasser; für $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser berechnet sich 10.2 pCt.

Versetzt man das schwefelsaure Biamidoresorcin mit Alkalien,

kohlensauren Alkalien oder Barytwasser, so wird die Base frei, die sich an der Luft sofort bräunt und zersetzt.

Mit Eisenchlorid entsteht eine schön blaue Färbung, die jedoch sehr rasch in schmutziggelblich übergeht; der Imidokörper wird, wie es scheint, sofort an der Luft zersetzt.

Zahlreiche Versuche, um weitere Derivate des Binitroso-Resorcins zu erhalten, blieben resultatlos; es entstanden nur braune schmierige, oder harzige Substanzen.

So wurde versucht, den Acetyläther zu machen durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid oder durch Stehenlassen mit Essigsäureanhydrid in der Kälte, wobei sich das Binitrosoresorcin nach einigen Stunden löst; das Produkt ist ein braunes Harz.

Mit Anilin, Alkohol und Eisessig bildet sich in der Kälte ein Anilinsalz von grünlicher Färbung; beim Erwärmen färbt sich die Masse dunkel; das Produkt ist eine braune, zersetzte Substanz.

Erwärmt man mit alkoholischer Salzsäure, so fällt beim Erkalten Salmiak aus; ausserdem bildet sich ein Harz. Dieselben Produkte bilden sich nach längerem Stehenlassen in der Kälte.

Erwärmt man Binitrosoresorcin mit Resorcin und concentrirter Schwefelsäure oder Eisessig, um vielleicht dem Weselsky'schen Diazoresorcin näher zu kommen, so erhält man nur braune, schmierige Produkte.

Löst man Binitrosoresorcin in absolutem Alkohol, kühlt in Eis und leitet salpetrige Säure ein, so färbt sich die Lösung nur ein wenig tiefer gelb; suspendirt man in absolutem Alkohol und leitet längere Zeit salpetrige Säure ein, so bleibt die Substanz unverändert, nur färbt sich die Flüssigkeit etwas stärker gelb.

176. Jos. Boehm: Ueber Gährungsgase aus Sumpf- und Wasserpflanzen.

(Eingegangen am 1. Mai.)

In einer früheren Abhandlung „Ueber die Entwicklung von Gasen aus abgestorbenen Pflanzentheilen“ (Sitzungsb. d. kaiserl. Akad. d. W. in Wien, 54. Bd. 1866) habe ich gezeigt, dass aus unter Wasser getauchten Blättern und Früchten von Landpflanzen, sowie aus Lösungen von gewöhnlichem Stärkezucker sich infolge spontan auftretender Buttersäuregährung Kohlensäure und Wasserstoff entwickeln. Weitere derartige Versuche mit Sumpf- und Wasserpflanzen führten zu folgenden Resultaten:

1) Sowie alle bisher in dieser Richtung untersuchten Landpflanzen erleiden auch viele Sumpfpflanzen (z. B. *Berula angustifolia*, *Nasturtium*