

der Entdeckung des benachbarten Tri- und Tetrachlorbenzols ist die Reihe der Substitutionsprodukte des Benzols vollständig abgeschlossen.

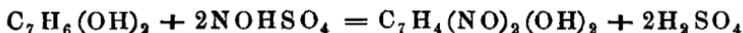
St. Petersburg, den 12. Febr./30. Jan. 1877.

75. J. Stenhouse und C. E. Groves: Dinitroso-Orcin und Dinitro-Orcin.

(Eingegangen am 17. Februar.)

Während zahlreiche Nitro-Abkömmlinge von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen dargestellt und untersucht worden sind, waren die Nitroso-Abkömmlinge, d. h. jene die NO an der Stelle eines H enthalten, bis vor Kurzem ganz unbekannt und selbst gegenwärtig ist ihre Zahl eine sehr geringe.

Dinitroso-Orcin. Der Umstand, dass es Fitz gelungen durch Einwirkung von salpétrigsaurem Kali und Essigsäure auf Resorcin in wässriger Lösung Dinitroso-Resorcin zu erhalten, liess vermuthen, dass Orcin bei gleicher Behandlung einen analogen Abkömmling geben würde. Der Versuch bestätigte die Vermuthung, doch war die erhaltene Substanz nichts weniger als rein und die Menge derselben sehr gering. Ein anderer Weg wurde versucht, und Salpétrigsäureanhydrid in die Orcinlösung geleitet; die Flüssigkeit färbte sich gelb und setzte, der Ruhe überlassen, Dinitroso-Orcin als braunes Pulver ab. Eine noch vortheilhaftere Methode besteht im Zusetzen von reinen, in concentrirter Schwefelsäure gelösten Bleikammerkrystallen, NOHSO_4 zu einer verdünnten wässrigen Lösung von Orcin, und zwar etwas mehr als die Gleichung



verlangt. Da Beimengung von Salpetersäure zu vermeiden ist, so muss in der Bereitung des Nitrosylsulfats Sorgfalt gebraucht werden; es erwies sich als beste Darstellungsmethode, das Produkt der Einwirkung von Salpetersäure, spec. Gew. 1.3, auf arsenige Säure bei 70°C . in concentrirte Schwefelsäure zu leiten.

Bald nach dem Zusatz des Nitrosylsulfats fällt das Dinitroso-Orcin als blass gelblichbraunes Pulver nieder, das man, nach 18 bis 24 Stunden langem Stehenlassen der Mischung sammelt, wäscht und bei gelinder Wärme trocknet. Da die Verbindung in den meisten Lösungsmitteln verhältnissmässig unlöslich ist, so muss sie, um gereinigt werden zu können, in das Ammonsalz übergeführt werden; es geschieht dies durch Suspendiren des braunen Pulvers in etwa der zehnfachen Menge Alkohol und allmähligem Eintragen von alkoholischem Ammoniak, bis die suspendirte Substanz grün geworden, wo man dann

noch einen Ueberschuss von Ammoniak zufügt. Das Ammonsalz wird in Wasser suspendirt und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Wiederholung dieses Reinigungsverfahrens liefert ein hinlänglich reines Produkt.

Dinitroso-Orcin, $C_7H_4(NO)_2(OH)_2 + 2H_2O$, ist ein blass gefärbtes, krystallinisches Pulver, nahezu unlöslich in Wasser. Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. Mit Alkohol längere Zeit gekocht, löst es sich unter Zersetzung. In einer engen Glasröhre erhitzt, bräunt es sich bei etwa 110^0 , und ganz schwarz bei 140^0 , schmilzt jedoch nicht.

Die alkalischen Salze des Dinitroso-Orcins sind grüne, krystallinische Verbindungen; seine Salze der alkalischen Erden und schweren Metalle sind braune, amorphe Pulver.

Dinitro-Orcin. Kräftige Salpetersäure wirkt leicht auf Nitroso-Orcin ein, besonders in der Wärme, und es bildet sich, neben etwas Oxalsäure, Trinitro-Orcin. Verdünnte, kalte Salpetersäure aber giebt ein verschiedenes Resultat, das Nitroso-Orcin wird roth, und nach 24stündigem Stehen ist es in ein orangegelbes, krystallinisches Pulver verwandelt, das hauptsächlich aus Dinitro-Orcin, $C_7H_4(NO_2)_2(OH)_2$, besteht. Der letztere Körper erscheint, nach Reinigen in Aether und Alkohol, in dunkelgelben rhomboëdrischen Tafeln, die bei 164.5^0 schmelzen und bei höherer Temperatur sublimirt werden können; auf Platinblech rasch erhitzt, verpuffen die Krystalle. Dinitro-Orcin ist leicht löslich in Aether, mässig in kaltem Alkohol, aber nahezu unlöslich in kaltem Wasser, Schwefelkohlenstoff und Petroleum. Mit concentrirter Salpetersäure erhitzt, verwandelt es sich in Trinitro-Orcin, $C_7H_3(NO_2)_3(OH)_2$.

Die alkalischen Salze des Dinitro-Orcins sind sehr leicht löslich in Wasser, und schwer zu krystallisiren. Mit Barium bildet es zwei Salze; das eine, erhalten bei Anwendung von überschüssigem Baryt, ist beinahe unlöslich in Wasser, und von dunkel carminrother Farbe, das andere, $[C_7H_4(NO_2)_2OH]_2BaO_2 + H_2O$, löst sich ein wenig in kochendem Wasser, scheidet sich aber beim Abkühlen beinahe vollständig wieder in laugen, seidenartigen, orangegelben Nadeln aus.

Nitrosylsulfat kann mit Vortheil auch in der Darstellung von Nitroso-Phenol, Nitro-Thymol, Nitroso-Naphtol und Dinitroso-Resorcin gebraucht werden. Von der letztgenannten Substanz wurden bei diesem Verfahren 96 pCt. der theoretischen Menge gewonnen, während nach dem Verfahren von Fitz sich bloss 80 pCt. ergaben.