

bei der Reaction von Unterchlorigsäureanhydrid auf Jod, das in irgend einem anderen, indifferenten Lösungsmittel vertheilt ist. War das essigsäure Chlor dagegen eine chemische Verbindung, so konnte eine Betheiligung des Essigsäurerestes an der Reaction erwartet werden. So spitzte sich denn die Frage darauf zu, ob die von Schützenberger bei diesem Prozesse erhaltene Verbindung $J(C_2H_3O_2)_3$ einer glatten Einwirkung von Jod auf essigsaures Chlor ihre Entstehung verdankte. War dies der Fall, so lag kein Grund vor, an der Existenz des essigsauren Chlors zu zweifeln. Demgemäss verfuhr ich nach der von Schützenberger für die Darstellung der Jodverbindung aus der Chlorverbindung gegebenen Vorschrift. Es gelang mir jedoch weder nach diesem, noch nach dem zweiten Verfahren Schützenbergers (Einwirkung von Unterchlorigsäuregas auf Jod, das in Acetanhydrid suspendirt ist), bei wiederholten Versuchen etwas Anderes aufzufinden, als Jodsäureanhydrid und Jodtrichlorid. Dieselben Produkte erhielt ich auch, wenn Unterchlorigsäureanhydrid auf Jod in indifferenten Lösungsmitteln, wie z. B. Chloroform, einwirkte. Wenn gleich durch diese Versuche nicht ausgeschlossen bleibt, dass unter anderen Bedingungen das essigsäure Jod Schützenbergers entstehen mag, so fehlt doch jedenfalls solange jeder Anhaltspunkt für die Annahme einer chemischen Verbindung von der Formel des essigsauren Chlors, bis die Ueberführung desselben in die Jodverbindung durch glatte Reactionen bewerkstelligt werden kann. Es ist demnach zu wünschen, dass die Bedingungen näher präcisirt werden, unter denen Schützenberger die Darstellung der krystallisirten Jodverbindung gelang.

München, den 8. Januar 1879.

11. B. Aronheim: Einwirkung der salpetrigen Säure auf Resorcinäther.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 17. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Absicht einen Uebergang von den Dioxybenzolen zu Trioxybenzolen zu finden, versuchte ich den Diäthyläther des Resorcins in ein Nitrososubstitutionsprodukt zu verwandeln, um aus letzterem durch die Amidoverbindung mittelst der Griess'schen Reaction ein Oxyderivat des Aethers zu erhalten. Meine Bemühungen führten aber nicht zu diesem Ziele, weil auffallender Weise der Eintritt der Nitrosogruppe mit der Abspaltung eines Aethyls verbunden ist.

A. Fitz ¹⁾ hat zuerst salpetrige Säure auf Resorcin einwirken lassen und dabei Dinitrosoresorcin erhalten; Stenhouse ²⁾ bekam

¹⁾ Diese Berichte VIII, 631.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 188, p. 353.

bei Wiederholung dieser Versuche bessere Resultate bei Anwendung von Nitrosulfonsäure. Derselben bediente ich mich gleichfalls bei den folgenden, zur Nitrosirung des Resorcindiäthyläthers angestellten Versuchen. 5 g Resorcindiäthyläther, nach den Angaben von Barth und Senhofer¹⁾ dargestellt, wurden in 20 g Eisessig gelöst und 500 ccm Wasser zugefügt. Lässt man nun unter gutem Umschütteln die berechnete Menge der Salpetrigsäurelösung (welche in 100 Theilen 11 Theile N_2O_3 und 89 Theile Schwefelsäure enthält) allmählig durch einen Eingusstrichter unter das Niveau der Flüssigkeit zutropfen, so vollzieht sich die Umwandlung in das Nitrosoderivat mit Leichtigkeit. Der Luftzutritt ist indessen nach Möglichkeit abzuhalten; nach beendetem Zutropfen der Lösung wird die Reaction durch wiederholtes, kräftiges Schütteln des locker verstopften Kolbens unterstützt. Der Process ist nach etwa zwei- bis dreistündiger Einwirkung beendet.

Schon bei dem Zufügen der Stenhouse'schen Lösung tritt in der anfangs farblosen Flüssigkeit eine dunkel weinrothe Färbung ein (die jedoch bei ungehindertem Luftzutritt unter Verminderung der Ausbeute leicht in ein schmutziges Braungrün übergeht), allmählig scheidet sich sodann ein dunkel gefärbtes Oel aus, und gleichzeitig bildet sich ein hellgelber, flockiger Niederschlag. Nach zweistündigem Stehen ist die Farbe der Flüssigkeit in Gelbroth bis Hellgelb umgeschlagen und die Abscheidung des Reactionsproduktes beendet. Man befreit nun den Niederschlag von der wässrigen Flüssigkeit durch Filtration und Absaugen, entfernt durch Abpressen den grösssten Theil des anhaftenden Oeles und kann den Pressrückstand durch Abwaschen mit Alkohol und Aether reinigen. Zweckmässiger aber behandelt man denselben mit verdünnter Natronlauge, filtrirt die kaffeebraune Lösung von ungelöstem Oele ab (durch ein angefeuchtetes Filter) und fällt den Nitrosokörper aus dem Filtrate durch Ansäuern aus. Derselbe scheidet sich dabei in hellgelben Flocken ab, die nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen im Vacuum die Zusammensetzung eines Mononitrosoresorcinmonoäthyläthers besitzen.

0.2840 g Substanz ergaben 22.2 ccm Stickstoff bei 20° C. und bei 714 mm Barometerstand; entsprechend 0.02381 g Stickstoff = 8.38 pCt. Stickstoff.

0.1485 g Substanz ergaben 0.0731 g Wasser und 0.3108 g Kohlensäure = 5.45 pCt. Wasserstoff und = 57.08 pCt. Kohlenstoff.

	Berechnet für		
	$C_6H_3(OC_2H_5)OHNO$	$C_6H_3(OH)_2NO$	Gefunden
C	57.48	51.80	57.08
H	5.39	3.59	5.45
N	8.38	10.07	8.38.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 164, p. 109 und diese Berichte XI, 1569 Anmerk.

Die Analysen ergaben somit die der Formel $C_6H_3(OC_2H_5)_2OHNO$ entsprechende Zusammensetzung, und das Nitrosoderivat ist demgemäss als saurer Aethyläther des Mononitrosoresorcins zu bezeichnen. Dieser Körper ist ungemein beständig, löst sich ausser in Alkalilauge in keinem der üblichen Lösungsmittel und zeigt die typischen Reactionen der Nitrosophenole. Beim Erhitzen zersetzt er sich, ohne vorher zu schmelzen, erst über $150^{\circ}C$. Mit Eisessig und Anilin liefert er einen beim Verdünnen mit brauner Farbe fällbaren Azokörper. Mit Reductionsmitteln giebt er Veranlassung zur Entstehung einer leicht löslichen Base, deren Lösungen sich an der Luft intensiv blau färben. Diese Base ist indess so leicht zersetzlich, dass sich die Isolirung derselben nicht bewerkstelligen lässt. Durch concentrirte Salpetersäure wird der Nitrosoresorcinäther in ein Dinitroderivat verwandelt. Zunächst löst sich der Nitrosokörper in der concentrirten Säure auf, bald jedoch scheidet sich ein Theil des Reactionsproductes in langen, dünnen Nadeln aus. Zur vollständigen Abscheidung versetzt man mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus viel heissem Wasser um. Man erhält so lange, blendend weisse Nadeln des Nitroproductes; dieselben schmelzen bei $75^{\circ}C$., sind schwer in kaltem, leichter und mit intensiv gelber Farbe in heissem Wasser löslich und besitzen die der Formel $C_6H_2(OH)(NO_2)_2OC_2H_5$ entsprechende Zusammensetzung; 0.3015 g Substanz lieferten 36.55 ccm Stickstoff bei $20^{\circ}C$ und bei 721 mm Barometerstand, entsprechend 12.93 pCt. Stickstoff. Die Formel $C_6H_2(OH)(NO_2)_2OC_2H_5$ verlangt 12.28 pCt. Stickstoff.

Durch alle diese Reactionen ist das Einwirkungsproduct der salpetrigen Säure auf den neutralen Resorcinäther als wahres Nitrosophenol charakterisirt, wobei bemerkenswerth ist, dass in diesem Falle nur eine Nitrosogruppe in das Resorcin eintritt, während Fitz bei der Einwirkung von salpetriger Säure stets ein Dinitrosoderivat erhielt. Die Ueberführung desselben in ein Trioxybenzol durch Diazotirung der Amidoverbindung war nicht möglich, weil nach Abspaltung der Aethoxylgruppe schon bei der Reduction der Nitrosogruppe alle jene Schwierigkeiten zu überwinden waren, welche sich der Reduction der mehratomigen Phenole hindernd entgegenzusetzen pflegen. Der Versuch, diese Schwierigkeiten durch nachträgliche Aetherificirung des sauren Aethers zu umgehen, stiess gleichfalls auf unüberwindliche Hindernisse. Wie ter Meer ¹⁾ beim Nitrosophenol machte ich die Beobachtung, dass das Kalium- und Silbersalz des Nitrosoresorcinmonäthyläthers auf Brom- und Jodäthyl ohne Alkoholzusatz nicht einwirken, dass aber durch den Alkohol complicirte Reactionen eingeleitet werden.

München, 14. Januar 1879.

¹⁾ Dissertat. Strassburg 1875, S. 35.