

Urethanbildung erklärt in einfachster Weise die Bildung von Nitrophenylurethan bei der von Losanitsch studirten Einwirkung von alkoholischer Jodlösung auf Nitrosulfocarbanilide (s. o.). Sie ist die Folge einer secundären Reaction des als Lösungsmittel verwendeten Alkohols auf das in erster Linie entstandene Nitrophenylsenföf.

Methylalkohol bewirkt analoge Umsetzung. Beim Kochen einer methylalkoholischen Lösung des Senföfö bildet sich Nitrophenylmethylurethan, $\text{OCH}_3 \cdot \text{CS} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, welches sich in farblosen glänzenden Nadeln, die bei $119\text{--}120^\circ$ schmelzen, abscheidet.

	Berechnet	Gefunden
S	15.09	14.83 pCt.

Ich gedenke die weiteren Eigenschaften des Nitrophenylsenföfö insbesondere sein Verhalten bei der Reduction zu studiren.

105. P. G. W. Typke: Ueber Nitroderivate des Resorcins.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DXVI.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In der Reihe der Nitroderivate des Resorcins ist bis jetzt nur das Trinitroresorcins (Styphninsäure) von Boettger und Will¹⁾ durch Nitriren des Resorcins erhalten worden.

Weselsky²⁾ hat bei der Darstellung des Diazoresorcins ein Mononitroresorcins vom Schmelzpunkt 115° als Nebenproduct in den ätherischen Mutterlaugen, welche das Diazoresorcins abgeschieden hatten, aufgefunden.

Fitz³⁾ hat sich vergebens bemüht, durch Oxydation mittelst sehr verdünnter Salpetersäure das Dinitrosoresorcins in Dinitroresorcins überzuführen; er erhielt Trinitroresorcins, ebenso Diehl und Merz⁴⁾, als sie versuchten, durch Nitriren des Diacetylresorcins zum Tetranitroresorcins zu gelangen.

Da es von Interesse war, die Reihe der Nitroderivate des Resorcins zu ergänzen, sowie einige ihrer Derivate näher zu untersuchen, habe ich die folgende Arbeit unternommen.

Für die Nitrierversuche bediente ich mich des Diacetylresorcins, weil vorauszusetzen war, dass die Reaction nicht so energisch ver-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 58, 273.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 164, 1.

³⁾ Diese Berichte VIII, 631.

⁴⁾ Diese Berichte XI, 1229.

laufen würde, so dass ich hoffen durfte, bei niedriger Temperatur arbeitend, dem Mono- und Dinitroresorcin zu begegnen.

Diacetylresorcin.

Diese Verbindung wurde bereitet durch langsames Zutropfen von 80 g Acetylchlorür (die Theorie verlangt 71.2 g) zu 50 g Resorcin, welches sich in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befand. Nach beendeter Reaction wurde noch einige Zeit gelinde bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erwärmt und alsdann die ölige Flüssigkeit fractionirt. Zwischen 55°—120° ging eine Mischung von Acetylchlorür und Essigsäure über, und das Thermometer stieg dann sofort auf 273—275°. Beinahe die ganze Menge destillirte zwischen 275°—275.5° über, während nur eine sehr minimale Quantität einer dunklen Schmiere hinterblieb.

Da die Angaben über die Eigenschaften des Diacetylresorcins nur sehr mangelhaft sind, möchte ich noch Folgendes hinzufügen:

Das Diacetylresorcin stellt eine wasserhelle, stark lichtbrechende, ölige Flüssigkeit dar von schwachem, Acetanilid ähnlichem Geruch, welche selbst in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz nicht erstarrt, aber sehr dickflüssig wird. Sie siedet bei 278° (uncorr.; Thermometer ganz in Dampf) unter geringer Zersetzung, indem sie sich schwach färbt.

Dinitroresorcin.

Diacetylresorcin wurde sehr langsam und unter gutem Umrühren in das 4—5fache Volum rauchender, stark gekühlter Salpetersäure eingegossen, die Mischung 2—3 Minuten stehen gelassen und auf Eis gegossen. Das Nitroproduct schied sich dabei in Form eines amorphen, fast weissen Niederschlages aus. Es wurde auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und gepresst, hiernach zweimal mit siedendem Alkohol ausgezogen, um etwa noch vorhandenes Diacetylresorcin zu entfernen, und der beinahe weisse, in siedendem Alkohol schwer lösliche Rückstand bei 100° getrocknet. Er wurde durch halbständiges Kochen mit 30procentiger Salzsäure am Rückflusskühler verseift, das Nitroproduct abfiltrirt und gut ausgewaschen. Der grösste Theil des Acetylnitroproducts verseift sich übrigens schon bei der Nitrirung; denn bei der Behandlung mit sehr verdünnten Alkalien löst es sich in der Kälte mit intensiv gelber Farbe. Zur weiteren Reinigung, und um den neuen Körper von gleichzeitig gebildeter Styphninsäure zu befreien, wurde er in einer sehr grossen Menge siedenden Wassers gelöst und die siedende Lösung rasch filtrirt. Beim Erkalten fiel die neue Verbindung in feinen Nadelchen aus, während die Styphninsäure in Lösung blieb. Die Kryställchen schmelzen constant bei 212.5°. Aus den ein-

geengten Mutterlangen schied sich Styphninsäure aus, welche aus Essigäther unter Anwendung von Thierkohle in prächtigen, fast farblosen, stark lichtbrechenden, hexagonalen Prismen vom Schmelzpunkt 175.5° anschoss.

Versucht man die neue Säure durch fractionirte Krystallisation aus Eisessig, Alkohol, Aether u. s. w. statt aus Wasser von der Styphninsäure zu trennen, so erhält man stets Gemenge der beiden Säuren, welche jedoch sich bei 212.5°, dem Schmelzpunkt des Dinitroresorcins (s. u.), verflüssigen; diese Erscheinung ist gewiss darauf zurückzuführen, dass bei der Schmelzpunktsbestimmung die Styphninsäure früher aus dem Gemisch sublimirt.

Zum Umkrystallisiren der neuen Substanz eignet sich ganz besonders gut der siedende Essigäther, aus dem sie sich beim Erkalten fast vollständig in Form von schönen, derben, schwach gelb gefärbten, glasglänzenden Prismen wieder ausscheidet, welche das Licht stark brechen und bei 212.5° schmelzen. Sie löst sich ferner leicht in Aether, Chloroform und heissem Eisessig, schwieriger in Benzol, Alkohol und siedendem, gar nicht in kaltem Wasser. Verdünnte Alkalien geben eine gelbe Lösung, aus welcher die Substanz auf Zusatz von Säuren als feines, krystallinisches, weisses Pulver wieder ausfällt. Langsam erhitzt, sublimirt die Verbindung in schönen, flachen, speerförmigen Nadeln.

Die Analyse führt zu der Formel $C_6H_4N_2O_6$.

I. 0.2365 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.3138 g Kohlensäure und 0.0452 g Wasser.

II. 0.3215 g Substanz gaben 38.5 ccm Stickstoff bei 12.5° und 761 mm Luftdruck.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_6H_2(OH)_2(NO_2)_2$	I.	II.
C	36	36.18	— pCt.
H	2	2.12	— »
N	14	—	14.31 »

Der Körper ist demnach Dinitroresorcin, $C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2$.

Er besitzt ausgesprochenen Säurecharakter, treibt die Kohlensäure aus ihren Salzen und bildet mit Basen sehr schön krystallisirte Salze, welche beim Erhitzen stark explodiren. Seine Lösungen färben die Haut und thierische Faser intensiv gelb.

Lässt man eine kleine Menge Dinitroresorcin auf einen Tropfen concentrirter Natronlauge fallen, so färbt sie sich intensiv roth und nach einiger Zeit schlägt die Farbe in orange gelb um, während Styphninsäure bei derselben Behandlung nur eine hellgelbe Färbung annimmt.

Das Silbersalz des Dinitroresorcins, $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{O}_2\text{Ag}_2]$, lässt sich nur schwierig rein darstellen. Es bildet sich, wenn zu einer schwach ammoniakalischen, sehr verdünnten Lösung der Säure ein kleiner Ueberschuss von Silberlösung gegeben wird. Zuerst scheidet sich ein scharlachrother, amorpher Niederschlag ab, der nach kurzem Stehen in braune, sich leicht verfilzende, nach dem Trocknen kupferfarbene Nadeln übergeht. Der rothe Niederschlag scheint ein Argent ammoniumsalz zu sein, da er mit Natronlauge behandelt Ammoniak entwickelt. Auch die braunen Nadeln enthalten noch eine Spur Ammoniak, weshalb die folgenden Zahlen etwas zu niedrigen Silbergehalt ergeben.

Der Silbergehalt konnte nicht durch Verglühen des Salzes bestimmt werden, weil es beim Erhitzen explodirt, vielmehr wurde eine abgewogene Menge mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, stark verdünnt, nach dem Erkalten filtrirt, und das Silber im Filtrat als Chlorsilber gefällt.

I. 0.2522 g Silbersalz lieferten 0.1720 g Chlorsilber.
 II. 0.2995 g » » 0.2045 g »

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Ag	52.17	51.32	51.42 pCt.

Neutrales Ammoniumsalz, $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{O}_2(\text{NH}_4)_2]$, erhält man durch Lösen der Säure in überschüssigem, verdünntem Ammoniak und Eindampfen auf dem Wasserbade in prachtvollen, prismatischen Nadeln, welche im durchfallenden Licht gelbbraun, im reflektirten bläulich erscheinen. Es ist ziemlich schwer löslich in Wasser.

Saures Baryumsalz, $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{O}_2\text{H}]_2\text{Ba}$. Wird frisch gefälltes Baryumcarbonat mit Wasser bis zum Sieden erhitzt und dann Dinitroresorcin eingetragen, so erhält man eine dunkelgelbe Lösung und beim Erkalten krystallisiren schöne, goldgelbe Nadelchen des sauren Baryumsalzes aus. Beim Trocknen auf 100° färbt es sich ein wenig dunkler, bei 140° giebt es einen Theil seiner Säure ab, die in prachtvollen, ungemein stark lichtbrechenden Krystallen sublimirt (Schmelzpunkt 212.5°). Noch höher erhitzt explodirt es.

Die Analyse musste daher ähnlich wie bei dem Silbersalz ausgeführt werden.

0.1787 g Salz ergaben 0.0775 g BaSO_4 .

	Berechnet	Gefunden
Ba	25.60	25.46 pCt.

In heissem Wasser ist es sehr löslich, weniger in kaltem, und gar nicht in Alkohol.

Neutrales Baryumsalz, $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{O}_2\text{Ba}]$, lässt sich in der Weise herstellen, dass man berechnete Mengen von frisch gefälltem

Baryumcarbonat und Dinitroresorcin mit Wasser längere Zeit im Sieden erhält. Zuerst geht das Dinitroresorcin in Lösung unter Bildung des sauren Salzes. Nach längerem Sieden scheiden sich prachtvolle, carminrothe, glänzende Krystalschuppen mit violettem Reflex aus. Sie besitzen die Eigenschaft, beim Erkalten unter Wasser sich heller roth zu färben, aber beim Erhitzen tritt die carminrothe Farbe wieder ein.

In kaltem Wasser ist das Salz nur spurenweise, in siedendem schwer löslich. Aus der heissen, wässrigen Lösung scheiden sich beim raschen Erkalten dünne, rhombische Täfelchen aus, die dem Bleijodid täuschend ähnlich sehen. Beim langsamen Erkalten erhält man lange, dunkelgelbe, gezackte Nadeln, welche unter dem Mikroskope betrachtet aus denselben rhombischen Täfelchen zusammengesetzt erscheinen. Beim Erhitzen explodirt das Salz mit äusserster Heftigkeit.

Beide Baryumsalze, sowohl das saure als das neutrale, werden durch verdünnte Säuren, selbst Essigsäure, schon in der Kälte zersetzt.

0.3525 g neutrales Baryumsalz, bei 100° getrocknet, lieferten 0.2407 g BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
Ba	40.89	40.15 pCt.

Monobromdinitroresorcin, [C₆HBr(NO₂)₂(OH)₂].

Wird Dinitroresorcin in Eisessig gelöst und mit einem Ueberschuss von Brom kurze Zeit im Sieden erhalten, so krystallisiren beim Erkalten schöne, schwefelgelbe Nadeln aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus schwach verdünntem Eisessig den constanten Schmelzpunkt 192.5 besitzen, und wie die Brombestimmung zeigt, aus Monobromdinitroresorcin bestehen.

0.3067 g der Verbindung ergaben 0.2035 g Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden
Brom	28.67	28.23 pCt.

Beim Uebergiessen mit concentrirter Natronlauge färbt sich der Körper bleibend carminroth. Mit Basen bildet er sehr schön krystallisirende Salze. Das Ammoniumsalz besteht aus goldgelben, das Natronsalz aus rubinrothen Nadeln.

Salzsaures Diamidoresorcin, [C₆H₂(OH)₂(NH₂)₂ · 2 HCl]. Zinn und Salzsäure wirken bei Wasserbadtemperatur sehr energisch auf Dinitroresorcin ein, und die Reaction ist nach wenigen Minuten beendet. Beim Erkalten scheiden sich derbe, fast farblose Prismen der Zinnchlorür-Doppelverbindung aus, welche nochmals aus ziemlich concentrirter heisser Salzsäure umkrystallisirt vollständig weiss erhalten werden. Im trockenen Zustande sind sie luftbeständig.

Die Zinnchlorürverbindung wurde entzintt, und in einem mit Abzugsrohr versehenen Kolben auf ein kleines Volum eingekocht.

oxydul gleichen, und das Oxydationsprodukt sind. Wird statt Ammoniak Natronlauge angewandt, so findet keine Ausscheidung von Krystallen statt, indem die Base als Natronsalz in Lösung bleibt. Wird aber die Lösung mit überschüssiger Salzsäure behandelt, und dann Ammoniak zugegeben, so erhält man sofort die kleinen unlöslichen Fliitterchen. Dieselben werden abfiltrirt, mit Wasser, worin sie ganz unlöslich sind, gut ausgewaschen und bei 100° getrocknet. In Salzsäure lösen sie sich ziemlich leicht mit schöner Fuchsinfarbe, die durch schweflige Säure nicht zerstört wird, und auf Zusatz von Ammoniak werden sie wieder abgeschieden. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit schmutzig violetter Farbe, und auf Zusatz von Wasser schlägt die Farbe in Fuchsinroth um. In den üblichen Lösungsmitteln ist der Körper ganz unlöslich.

0.3130 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0.6025 g CO₂ und 0.1280 g OH₂.

Berechnet für C ₆ H ₂ (OH) ₂ (NH) ₂	Gefunden
C 52.17 pCt.	52.49 pCt.
H 4.34 »	4.54 »

Diese Zahlen stimmen gut für ein Diimidoresorcins (HO)₂C₆H₂(NH)₂, ob aber diese Formel oder eine complicirtere dem neuen Körper zukommt, muss bis jetzt noch unentschieden bleiben.

Bei der Reduktion des Oxydationsproduktes mittelst Zinn und Salzsäure, erhielt ich wieder das schön krystallisirende Zindoppelsalz des Diamidoresorcins und aus diesem, beim Oxydiren durch Einleiten von Luft in der ammoniakalischen Lösung, die charakteristischen Fliitterchen.

Ein Theil des Oxydationsproduktes wurde mit alkoholischem Schwefelammonium im Einschlussrohr einige Stunden auf 100° erhitzt. Das Produkt, welches sich schon an der Luft stark oxydirt, wurde mit Salzsäure versetzt, darauf verdünnt und filtrirt. Die Lösung färbt sich mit Alkalien schön dunkelblau. Ein greifbares Produkt wurde nicht erhalten.

In den von der Darstellung des Dinitroresorcins entfallenden Mutterlaugen konnte eine Mononitroverbindung nicht aufgefunden werden, sondern es war als Nebenprodukt lediglich Trinitroresorcins entstanden.

Welche Constitution dem Dinitroresorcins zukommt, konnte ich bis jetzt nicht feststellen. Ich hoffe aber, sobald ich diesen Körper in grösserem Maassstabe dargestellt haben werde, diese Frage aufzuklären.