

109. Hugo Kauffmann und Erwin de Pay: Herstellung des flüchtigen Nitroresorcins.

(Eingegangen am 11. Februar 1904.)

Die Mononitroderivate des Resorcins sind schwer zugängliche Substanzen, weil die Nitrirung des Resorcins weit davon entfernt ist, normal und glatt zu verlaufen. Da wir Untersuchungen ausführen wollten über die Aenderungen, welche die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Resorcins durch den Eintritt einer Nitrogruppe erfahren, sahen wir uns vor die Aufgabe gestellt, grössere Mengen der Nitroresorcine zu beschaffen und Verfahren zur leichten Gewinnung derselben auszuarbeiten. Für das flüchtige Nitroresorcin ist es uns geglückt, ein solches Verfahren aufzufinden¹⁾.

Das Verfahren, das in Nachfolgendem kurz beschrieben sei, besteht im wesentlichen darin, dass das Resorcin zunächst sulfurirt und dann erst nitriert wird, und dass aus der entstandenen Verbindung wieder die Sulfogruppen abgespalten werden.

Beim Sulfuriren entsteht eine Disulfosäure, die zuerst von Piccard und Humbert²⁾ dargestellt und deren Verhalten gegen salpetrige Säure schon mehrfach untersucht wurde³⁾. Die Constitution dieser Disulfosäure war bis jetzt noch unbekannt und findet durch unsere Versuche ihre Aufklärung. Da die Sulfogruppen kaum anders als in *o*- oder *p*-Stellungen zu den Hydroxylen des Resorcins eintreten können, und da ferner das aus der Nitrodisulfosäure entstehende Nitroresorcin die Nitrogruppe in Stellung 2 hat, so sind für diese Säure und die Disulfosäure selbst nur folgende Formeln möglich:



Die Ueberführung des Resorcins in die Disulfosäure kann durch Behandeln mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure in der Kälte erreicht werden. Um aber eine vollständige Umwandlung in die Disulfosäure zu bewerkstelligen, ist es vortheilhaft, die Sulfurirung unter Erwärmen vorzunehmen. Bei der Nitrirung selbst muss für

¹⁾ Das nichtflüchtige Nitroresorcin stellten wir nach dem Verfahren von Giorgio Errera (Gazz. chim. 15, 261 [1885]) her, das indessen sehr umständlich und zeitraubend ist. Dasjenige Nitroresorcin, das aus Nitroacetylmetanilsäure (Patent Nr. 127203, 12 q) gewonnen werden kann, ist wahrscheinlich gleichfalls das nichtflüchtige; wir haben die Angaben nicht nachgeprüft.

²⁾ Diese Berichte 9, 1780 [1876]. ³⁾ Fischer, Monatsh. 2, 331 [1881].

Kühlung Sorge getragen werden, da anderenfalls leicht Entwicklung von Stickoxyden stattfindet und auch die Bildung von mehrfach nitrirten Stoffen begünstigt wird. Am zweckmässigsten hat sich das Einhalten einer Temperatur von 10–15° erwiesen, wozu in den meisten Fällen Kühlung mit fließendem Wasser genügte. Die Abspaltung der Sulfogruppen gelingt leicht, wenn man das Reaktionsgemisch mit einer entsprechenden Menge Wasser versetzt und aufkocht. Keines der Zwischenproducte, weder die Resorcindisulfosäure, noch die Nitroresorcindisulfosäure, braucht isolirt zu werden, und darin besteht die Annehmlichkeit dieses Verfahrens. Unter den zahlreich angestellten Versuchen haben die folgenden Verhältnisse die günstigsten Resultate geliefert:

In 150 g rauchender Schwefelsäure (spec. Gew. 1.875) wurden unter Erwärmen auf dem Wasserbade nach und nach 22 g feingepulvertes Resorcin eingetragen. Das Resorcin löst sich rasch auf, und nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung der Resorcindisulfosäure. Man lässt das Ganze erkalten und in den durch fließendes Wasser gekühlten Brei eine Mischung von 12.6 g Salpetersäure (spec. Gew. 1.52) und 40 g rauchender Schwefelsäure (spec. Gew. 1.875) unter guter Turbinenrührung einfließen. Dabei nimmt der weisse Brei allmählich gelbe Farbe an, wird immer dünner, bis schliesslich alles in Lösung gegangen ist. Man lässt nun einige Zeit stehen, giebt dann auf je 100 g des Reaktionsproductes etwa 60 ccm Wasser hinzu und destillirt mit Wasserdampf, den man nach einiger Zeit überhitzt. Hierbei bildet sich das Nitroresorcin und geht in reichlicher Menge über. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man es in schönen, orangerothen Nadeln vom Schmp. 85°.

Bei den Arbeiten im Laboratorium beträgt die Ausbeute 50–60 pCt. Zum Schluss der Wasserdampfdestillation bemerkt man im Kühler das Auftreten langer, gelber Nadeln. Diese bestehen aus 4.6-Dinitroresorcin vom Schmp. 212.5°.

Die Analyse des Nitroresorcins, Schmp. 85°, ergab:

0.1348 g Sbst.: 0.2289 g CO₂, 0.0388 g H₂O. — 0.1457 g Sbst.: 11.7 ccm N (18°, 746 mm).

C₆H₅NO₃. Ber. C 46.45, H 3.22, N 8.97.
Gef. » 46.31, » 3.23, » 9.10.

Die als Zwischenproduct entstehende Nitroresorcindisulfosäure kann leicht in Form ihres Kaliumsalzes isolirt werden. Man giesst das durch Nitriren erhaltene Reaktionsgemisch auf Eis und sättigt die Lösung mit Chlorkalium. Das ausfallende Kaliumsalz wird mehrfach aus Wasser umkrystallisirt und dadurch in schönen, gelben Nadelchen erhalten. Es ist dadurch gekennzeichnet, dass es beim Erhitzen mit

starker Schwefelsäure Nitroresorcin entwickelt, das durch seinen intensiven Geruch sofort wahrgenommen wird. Es krystallisirt wasserfrei.

0.2971 g Sbst.: 0.3484 g BaSO₄. — 0.4855 g Sbst.: 16.5 ccm N (15°, 727 mm)
— 0.2710 g Sbst.: 0.1206 g K₂SO₄.

C₆H(SO₃K)₂(OH)₂(NO₂). Ber. S 16.36, N 3.58, K 19.94.

Gef. » 16.10, » 3.81, » 19.98.

Das Nitroresorcin, das nunmehr eine leicht zugängliche, bequem in einem Tage herstellbare Substanz geworden ist, zeigt eine grosse Reactionsfähigkeit. Beim Erhitzen mit Alkalien wird es zersetzt unter Bedingungen, bei welchen *o*- und *p*-Nitrophenol noch beständig sind. Von besonderem Interesse erscheint, dass es, in wässrigem Bicarbonat aufgelöst, stärker und tiefer gefärbt ist als in Natronlauge, ein Verhalten, in welchem es sich von den anderen isomeren Nitrodioxybenzolen, die alle in Natronlauge am tiefsten gefärbt sind, auffallend unterscheidet.

Wir haben das Nitroresorcin und seine Reductionsproducte zum Gegenstand ausführlicherer Untersuchungen gemacht, die noch fortgesetzt werden. E. de Pay wird zunächst in seiner Dissertation darüber berichten.

Stuttgart, den 9. Februar 1904. Technische Hochschule, Labor f. allgem. Chemie.

110. A. Binz und G. Schroeter: Berichtigung zu den Bemerkungen v. Georgievics' über die Färbetheorie.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 11. Februar 1904.)

Eine eingehende Widerlegung der kritischen Bemerkungen, die v. Georgievics an unsere Arbeit¹⁾ geknüpft hat²⁾, erscheint uns für aufmerksame Leser unserer früheren Abhandlungen unnöthig. Wir halten es jedoch für zweckmässig, folgende Richtigstellungen zu geben:

1. v. Georgievics behauptet: »Binz und Schroeter weisen meine Kritik als unberechtigt zurück, indem sie die Zulässigkeit und Genauigkeit der colorimetrischen Methode, welche mir zur Prüfung ihrer Versuche gedient hatte, anzweifeln.« Darauf folgt eine ausführliche Zurückweisung unserer angeblichen Zweifel an der Methode.

v. Georgievics hat unsere Arbeit offenbar nur oberflächlich gelesen. Er würde anderen Falls gesehen haben, dass wir sagen:

¹⁾ Ueber den Process des Färbens II, diese Berichte **36**, 3006 [1903].

²⁾ Diese Berichte **36**, 3787 [1903].