

saurem Alkali — nach dem von Manchot¹⁾ beim Eisen angegebenen Verfahren — einen zwei Aequivalenten nahe kommenden Verbrauch ergaben; doch haben wir es, im Hinblick auf die oben beschriebenen Resultate, für unnötig gehalten, genauere Acceptorversuche dieser und der vorerwähnten Art anzustellen.

Das dreiwertige Titan bietet wohl eines der instructivsten Beispiele einer indirecten Autoxydation, weil man hier neben dem primären zwei secundäre Oxydationsprocesse leicht erkennen und verfolgen kann.

55. Hugo Kauffmann und Erwin de Pay: Derivate des flüchtigen Nitro-resorcins.

(Eingegangen am 13. Januar 1906.)

Aus dem flüchtigen Nitroresorcin, das nach dem von uns beschriebenen Verfahren²⁾ leicht und bequem gewonnen werden kann, lassen sich eine Reihe von Verbindungen herstellen, die besonderes Interesse beanspruchen. Einerseits handelt es sich hierbei um die Reduction der Nitrogruppe, andererseits um die Reactionsfähigkeit des Benzolrings.

1. 2-Amino-resorcin.

Durch Reduction des Nitroresorcins mit Zinn und Salzsäure gelangt man leicht zu dem Chlorhydrat des Aminoresorcins. Die freie Base ist sehr unbeständig und wurde deshalb nicht isolirt; schon das salzsaure Salz oxydirt sich allmählich an der Luft. Zur Reduction verwendet man auf 1 Mol Nitroresorcin $1\frac{1}{2}$ Mole Zinn und 8 Mole concentrirter Salzsäure und führt die Reaction zweckmässig in der Weise durch, dass man die Salzsäure zuerst auf 85°, den Schmelzpunkt des Nitroresorcins, erwärmt und dann abwechselungsweise Nitroresorcin und Zinn nach und nach einträgt. Das geschmolzene Nitroresorcin wird dadurch rasch und quantitativ reducirt; man erwärmt die Lösung noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, bis sie vollkommen farblos geworden ist. Die zuvor stark mit Wasser verdünnte Lösung befreit man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Zinn und engt sie dann im Schwefelwasserstoffstrom ein. Beim Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat des Aminoresorcins aus, das durch Umkrystallisiren aus concentrirter Salzsäure vollends gereinigt werden kann.

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 27, 420.

²⁾ Diese Berichte 37, 725 [1904].

Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Mutterlaugen sind noch weitere Mengen dieses Salzes zu gewinnen.

Die etwas unbequeme und zeitraubende Entfernung des Zinns mit Hilfe von Schwefelwasserstoff kann umgangen werden, wenn man in die bei der Reduction entstehende, erkaltete Flüssigkeit Chlorwasserstoff bis zur Sättigung einleitet, das sich ausscheidende Gemenge von Chlorhydrat und Zinndoppelsalz abfiltrirt und aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirt. Man erhält so das Chlorhydrat ohne weiteres in Form von rein weissen, schön ausgebildeten Krystallen.

0.2053 g Sbst.: 16.2 ccm N (19°, 746 mm).

$C_6H_3NO_2Cl$. Ber. N 8.69. Gef. N 8.90.

Das Aminoresorcin ist ein kräftiges Reductionsmittel. Ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung werden leicht von ihm reducirt. Da die Aminogruppe zu beiden Hydroxylgruppen in Orthostellung steht, so müsste die Verbindung nach dem Andresen-Lumière'schen Satz als photographischer Entwickler verwendbar sein¹⁾. Dies trifft, wie Hr. Dr. Englisch auf unsere Veranlassung hin feststellte, in der That unter gewissen Bedingungen zu.

Will man das Aminoresorcinchlorhydrat durch Diazotiren in das Diazo-resorcinchlorid überführen, so nimmt die Reaction nicht den üblichen Verlauf. Schon beim Hinzufügen des ersten Tropfens Nitrit zu der gekühlten Lösung des salzsauren Aminoresorcins beginnt die Abscheidung einer braunen, krystallinischen Masse. Nach Zugabe eines Mols Nitrit ist die Reaction noch keineswegs beendet, und erst nach Verwendung eines zweiten Mols tritt freie salpetrige Säure auf. Das Reactionsproduct kuppelt mit alkalischer β -Naphthol-lösung nicht und ist demnach nicht die gesuchte Diazoverbindung.

Behufs Herstellung dieses Productes giebt man zu einer auf -5° abgekühlten Lösung von 1.6 g salzsaurem Aminoresorcin in 15 g Salzsäure (spec. Gew. 1.04) Natriumnitritlösung bis zur Reaction auf freie salpetrige Säure, filtrirt die abgeschiedenen braunen Krystalle ab, wäscht mit Wasser aus und krystallisirt einige Mal aus Aceton um. Man erhält dann schwach graugrünlich gefärbte Nadeln, die sich bei 176° zu zersetzen beginnen und bei 195° explodiren. Die Analyse des Stoffes stimmt auf eine Nitrosoverbindung eines Diazoanhydrids.

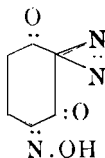
0.1459 g Sbst.: 0.2350 g CO_2 , 0.0312 g H_2O . — 0.1001 g Sbst.: 22.7 ccm N (22° , 746 mm). — 0.0965 g Sbst.: 22.8 ccm N (26° , 742 mm).

$C_6H_3N_3O_3$. Ber. C 43.63, H 1.82, N 25.45.

Gef. » 43.92, » 2.39, » 25.20, 25.59.

¹⁾ Photographisches Compendium, E. Englisch (Stuttgart, Verlag von F. Enke), S. 155.

In Alkalien löst sich die Verbindung mit rother Farbe und scheidet sich auf Zusatz von Säuren wieder unverändert aus. Ist die Deutung, dass sie eine Nitrosoverbindung eines Diazoanhydrids vorstellt, richtig, so treten bei ihr zwei schwierige Fragen gleich auf einmal auf, nämlich die nach der Constitution der Nitrosophenole und die nach der Constitution der Diazoanhydride. Die Zahl der möglichen Structurformeln ist eine ziemlich grosse, schon aus dem Grunde, weil die Substanz sowohl als ein Para- als auch als ein Ortho-Nitrosophenol aufgefasst werden kann. Dieser Grund fällt nur dann weg, wenn wir, wie das jetzt wohl meist geschieht, den Diazoanhydriden die Structur eines Chinondiazids und den Nitrosophenolen die eines Chinonoxims zuschreiben. Wir hätten unter dieser Voraussetzung nur die einzige Formel:



zu berücksichtigen, nach welcher die Substanz einen ganz eigenartigen Typus von Chinoïden repräsentiren würde. Ob sich eine solche Formel die zugleich *p*- und *o*-chinoïd ist, mit der Thatsache, dass die Verbindung nur geringe Färbung zeigt, verträgt, muss vorerst unentschieden gelassen werden.

2. Benzoylderivate des Amino-resorcins.

Zur Gewinnung dieser Verbindungen gingen wir vom Dibenzoylderivat des Nitrosoresorcins aus. v. Pechmann und Obermiller¹⁾ erhielten das Nitrodibenzoylresorcinn durch Schütteln von Nitrosoresorcinn mit Soda und Benzoylchlorid. Wir stellten es her durch Lösen von Nitrosoresorcinn in 8 Molen 10-proc. Natronlauge und halbstündiges Schütteln mit 5 Molen Benzoylchlorid. Aus den abgeschiedenen weissen Knollen erhält man durch Umkrystallisiren aus Alkohol gelblich-weiße Nadelchen vom Schmp. 140°.

0.1566 g Sbst.: 0.3782 g CO₂, 0.0540 g H₂O. — 0.3120 g Sbst.: 11.3 ccm N (20°, 752 mm). — 0.5071 g Sbst.: 17.9 ccm N (15°, 752 mm).

C₂₀H₁₃NO₆. Ber. C 66.11, H 3.58, N 3.85.

Gef. » 65.86, » 3.85, » 4.10, 4.09.

Die Substanz löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Bei der Reduction des Nitrodibenzoylresorcins tritt Wanderung eines Benzoyls ein. Der Verlauf der Reaction ist analog dem, welchen

¹⁾ Diese Berichte 34, 667 [1901].

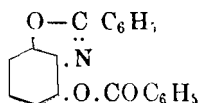
Böttcher¹⁾ beim *o*-Nitrophenolbenzoat beobachtete. Das Benzoyl verlässt den Sauerstoff und gleitet zum Stickstoff hinüber, wobei vorübergehend ein Benzoxazol als Zwischenproduct gebildet wird. Arbeitet man nach folgender Vorschrift, so kann man sowohl das End- als auch das Zwischen-Product der Reaction gewinnen.

7 g Nitrodibenzoylresorcin werden in 35 g Eisessig gelöst und 3.5 g Eisenpulver allmählich zugegeben; nachdem alles eingetragen ist, wird aufgeköcht, wobei sich ein fester Körper abscheidet. Dann wird mit Wasser verdünnt, die in reichlicher Menge ausfallende Substanz abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und in stark verdünntem Alkali aufgeschlämmt. Der alkalilösliche Antheil wird nach dem Filtriren der Flüssigkeit mit Essigsäure wieder ausgefällt und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen, noch etwas bräunlichen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 187° sind Benzoylaminoresorcin, $C_6H_3(OH)_2.NH(COC_6H_5)$. Die Anwesenheit freier Hydroxylgruppen giebt sich — ausser durch die Alkalilöslichkeit — auch durch das Kuppelungsvermögen mit Diazobenzolchlorid zu erkennen.

0.1623 g Sbst.: 0.4039 g CO_2 , 0.0749 g H_2O . — 0.1655 g Sbst.: 9.1 ccm N (14°, 748 mm).

$C_{13}H_{11}NO_3$. Ber. C 68.12, H 4.80, N 6.11.
Gef. » 67.87, » 5.17, » 6.36.

Der alkaliumlösliche Antheil wird in heissem Petroläther gelöst, aus welchem dann beim Erkalten weisse, bei 140° schmelzende Blättchen auskrystallisiren. Diese Substanz ist aufzufassen als μ -Phenyl-*o*-benzoyloxy-benzoxazol:



0.1544 g Sbst.: 0.4301 g CO_2 , 0.0578 g H_2O . — 0.3742 g Sbst.: 13.8 ccm N (16°, 742 mm).

$C_{20}H_{13}NO_3$. Ber. C 76.19, H 4.12, N 4.44.
Gef. » 75.97, » 4.19, » 4.20.

Das Benzoylaminoresorcin reagirt leicht mit salpetriger Säure. Man suspendirt 2 g der fein pulverisirten Substanz in Wasser, giebt eine Lösung von 1 g Natriumnitrit in 10 g Wasser hinzu und versetzt mit verdünnter Salzsäure. Die sich bildenden rothen Flocken, welche abfiltrirt und aus Toluol krystallisirt werden, schmelzen bei 208°. Die Stickstoffbestimmung dieser so gewonnenen rothen Nadeln wies auf das Vorliegen eines Nitroso-benzoylamino-resorcins hin.

¹⁾ Diese Berichte 16, 1933 [1883].

0.0895 g Stbst.: 8.8 ccm N (20°, 744 mm).

$C_{13}H_{10}N_2O_4$. Ber. N 10.85. Gef. N 11.01.

Die Verbindung ist in Alkali ohne Zersetzung löslich.

3. Azoderivate aus Nitro-resorcín.

Der Benzolring des Nitroresorcins ist trotz der Gegenwart der Nitrogruppe noch sehr reactionsfähig, sodass die Substanz sehr leicht mit einem und mit zwei Molekülen Diazobenzolchlorid kuppelt.

Zur Herstellung des Monoazofarbstoffes haben wir eine aus 1.8 g Anilin bereitete Diazolösung zu einer gekühlten Lösung von 3.1 g Nitroresorcín in 55 g Natronlauge (spec. Gew. 1.10) zufließen lassen und das Reactionsproduct mit Kochsalz ausgesalzen. Der ausgeschiedene Körper wurde abgesaugt und hierauf mit Wasser behandelt, wobei etwas nebenbei entstandener Disazofarbstoff ungelöst zurückblieb. Die filtrirte, vollkommen klare Flüssigkeit schied auf Zusatz von Essigsäure den Monoazofarbstoff aus, der nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig schöne, dunkelrothe, fast schwarze Nadelchen vom Schmp. 171° bildet.

0.1463 g Stbst.: 20.6 ccm N (14°, 752 mm). — 0.1403 g Stbst.: 20.8 ccm N (20°, 736 mm).

$C_{12}H_9N_3O_4$. Ber. N 16.21. Gef. N 16.38, 16.41.

Die Verbindung löst sich in Alkali mit orangerother Farbe.

Der Disazofarbstoff entsteht in grösserer Menge, wenn man auf 1 Mol. Nitroresorcín 2 Mol. Diazobenzolchlorid einwirken lässt. Der Farbstoff wird ausgesalzen und zunächst gut mit Kochsalz gewaschen. Durch darauffolgendes Waschen mit Wasser entfernt man das Salz des Monoazofarbstoffs. Der zurückbleibende Körper wird in verdünntem Alkali gelöst und die klarfiltrirte Lösung mit Essigsäure in der Wärme ausgefällt. Der Farbstoff ist schwer löslich in Eisessig und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in schönen, tief dunkelrothen Nadelchen, die sich bei 260° zu zersetzen beginnen.

0.1411 g Stbst.: 23.7 ccm N (16°, 740 mm).

$C_{18}H_{13}N_5O_4$. Ber. N 19.28. Gef. N 19.06.

Der Disazofarbstoff ist eine schwächere Säure als der Monoazofarbstoff, denn sein Natriumsalz erleidet schon beim Waschen mit Wasser Hydrolyse. In verdünnten Alkalien löst er sich mit violettstichig rother Farbe.

Wir haben diese Farbstoffe spektroskopisch untersucht und sie mit den entsprechenden aus Resorcín verglichen. Als Lösungsmittel diente concentrirte Schwefelsäure und, um auch ein Umlagerung oder Salz- bildung nicht bewirkendes Mittel zu haben, Aceton. Sämmtliche Lö-

sungen zeigten eine nur einseitige Auslöschung, und zwar des violetten Endes des Spectrums. Die Lösungen mussten stark verdünnt sein und enthielten nur $\frac{4}{3} \cdot 10^{-3}$ Mol pro Liter. Die Nitrofarbstoffe ergaben bei grosser Schichtlänge (20 cm) stets eine weiter in's Gelb hineinreichende Absorption als die nicht nitrirten; der Unterschied war für die Acetonlösung der Monoazofarbstoffe am grössten, in welchem Fall die Punkte, bei welchen die Durchlässigkeit begann, um etwa $72 \mu\mu$ auseinanderlagen; am kleinsten erwies sich der Unterschied für die Schwefelsäurelösung der Disazofarbstoffe, bei welchen er so gering war, dass er nicht einmal die Versuchsfehler überstieg. Auch für kürzere Schichtlängen besaßen in allen Fällen die Lösungen in Schwefelsäure die kleineren Unterschiede, sodass geschlossen werden darf, dass constitutive Einflüsse sich in Aceton viel leichter bemerkbar machen als in Schwefelsäure. Im übrigen können wir unsere Ergebnisse dahin zusammenfassen, dass durch den Eintritt der Nitrogruppe in den Resorcinrest der Benzolazoresorcinfarbstoffe eine Farbvertiefung, die aber nicht besonders gross ist, hervorgerufen wird.

Wir möchten noch bemerken, dass das Nitroresorcin auch in alkoholischer, saurer Lösung mit Diazobenzolchlorid reagirt. Nach 24-stündigem Stehen scheidet die Lösung schöne, rothe Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig bei $175-176^\circ$ schmelzen. Ausser durch den Schmelzpunkt unterscheidet sich die Substanz auch noch durch andere Eigenschaften vom oben beschriebenen Benzolazonitroresorcin; die Farbe der Krystalle ist hellroth; ebenso ist die Lösung in Alkalien beträchtlich heller; auch die Analyse ergibt andere Werthe.

0.1421 g Sbst.: 0.2941 g CO_2 , 0.0443 g H_2O . — 0.1246 g Sbst.: 19.2 ccm N (21° , 738 mm). — 0.1475 g Sbst.: 22.4 ccm N (18° , 738 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4$. Ber. C 55.59, H 3.47, N 16.21.

Gef. » 56.44, » 3.49, » 17.02, 17.02.

Die Werthe für Kohlenstoff und Stickstoff sind um etwa 0.8 pCt. zu hoch. Die Natur dieser Substanz haben wir bis jetzt noch nicht weiter festgestellt.

Ueber weitere Derivate des flüchtigen Nitroresorcins die zum Theil noch untersucht werden, wird später berichtet werden.

Stuttgart, Labor. für allgem. Chemie der Techn. Hochschule.