

## Über Resorcinfarbstoffe.

Von **P. Weselsky** und **R. Benedikt**.

(Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. November 1880.)

Es ist kaum ein zweites Gebiet der Farbenchemie theoretisch und praktisch so wenig ausgebeutet, wie dasjenige, welches die Farbstoffe umfasst, die durch die Einwirkung von Salpetrigsäuredämpfen auf Phenole entstehen. Das in den Abhandlungen von Weselsky,<sup>1</sup> Liebermann,<sup>2</sup> Baeyer und Caro<sup>3</sup> und Benedikt<sup>4</sup> niedergelegte experimentelle Material reicht keineswegs zur Aufstellung von Constitutionsformeln von befriedigender Zuverlässigkeit hin. Desshalb sagt auch Liebermann, der sich zuletzt (1874) mit diesem Gegenstande beschäftigt hat, am Schlusse einer Discussion über einige mögliche Constitutionsformeln: „Die weitere Untersuchung dieser Verbindungen (der Phenolfarbstoffe) wird wohl eine Entscheidung dieser Fragen zulassen“.

Wir haben uns nunmehr die Aufgabe gestellt, dieses Capitel einer neuerlichen eingehenden Untersuchung zu unterziehen. Von der Ansicht ausgehend, dass die Hydroxylgruppen der Phenole eine wesentliche Rolle bei der Farbstoffbildung spielen, hoffen wir in erster Linie werthvolle Aufschlüsse aus dem Verhalten der ätherificirten Phenole gegen salpetrige Säure zu erhalten.

Wir haben bereits Versuche mit den Äthern des Resorcins, Orcins, Pyrogallols und Phloroglucins angestellt und theilen

<sup>1</sup> Ann. Chem. Pharm. Bd. 162, pag. 273. — Berl. Ber. Bd. 7, pag. 439.

<sup>2</sup> Berl. Ber. Bd. 7, pag. 247 — 1098.

<sup>3</sup> Berl. Ber. Bd. 7, pag. 963.

<sup>4</sup> Ann. Chem. Pharm. Bd. 178, pag. 92.

vorerst die auf das Resorcin bezüglichen mit, die theoretischen Betrachtungen auf den Abschluss der ganzen Arbeit versparend, um nicht durch neue Hypothesen noch mehr Verwirrung in die ganze Frage zu bringen.

Eine zweite Versuchsreihe wird die Sulfosäuren der Phenole umfassen. Herr Heinrich Fischer hat auf unsere Veranlassung die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Resorcindisulfosäure zu studiren begonnen und bereits eine Anzahl schön krystallisirender Salze eines neuen Farbstoffes dargestellt.

### Diazo-resorcin.<sup>1</sup>

Im Verlaufe der vorliegenden Untersuchung hat sich herausgestellt, dass ein neuerliches Studium des Weselsky'schen Diazo-resorcins und einiger seiner Derivate vor Abschluss der ganzen Arbeit nothwendig sein wird. Wir haben gezögert, schon jetzt in dasselbe einzugehen, bevor wir noch alle bei der Beobachtung des Verhaltens der Ätherderivate gegen salpetrige Säure zu machenden Erfahrungen gesammelt haben und theilen vorläufig nur Dasjenige mit, was sich im Verlaufe unserer Untersuchung nebenher ergeben hat.

Wir haben uns neuerlich grössere Mengen Diazo-resorcin hergestellt, um durch Behandlung mit Chloräthyl seinen Äther zu bereiten, den wir zum Vergleiche mit den aus Monoäthylresorcin und salpetriger Säure erhaltenen Farbstoffen benötigten.

Resorcin wurde ganz in der l. c. angegebenen Weise in Äther gelöst, in Eis gekühlt und mit salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure versetzt. Nach 48 Stunden wurden die ausgeschiedenen Krystalle gesammelt und erst mit Äther, dann mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute an rohem Diazo-resorcin betrug 40 bis 60 Percent des verarbeiteten Resorcins.

Zur Gewinnung der in den ätherischen Mutterlaugen enthaltenen Nebenproducte der Reaction wurde in etwas abgeän-

---

<sup>1</sup> Diazo-resorcin nennt Weselsky (l. c.) bekanntlich das Product der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Resorcin. Wir behalten für diese Verbindung vorläufig den Namen „Weselsky's Diazo-resorcin“ bei, obwohl wir uns wohl bewusst sind, dass er der bisher noch unbekanntten Constitution nicht entsprechen kann.

derter Weise verfahren. Alle diese Nebenproducte können dem Äther durch Schütteln mit Kalilauge entzogen werden. Sie nimmt dabei eine tief purpurrothe Farbe an, welche von einem Farbstoffe herrührt, der durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure als amorpher, flockiger Niederschlag gefällt wird. Er ist bisher nicht näher untersucht worden. Das von ihm abfiltrirte, saure, gelbgefärbte Filtrat wird neuerdings mit Äther ausgeschüttelt und der durch Vertreiben des Äthers erhaltene Rückstand mit schwach gespanntem Wasserdampf aus einer Retorte destillirt.

Es geht dabei ein neues Mononitroresorcin in die Vorlage, welches weiter unten beschrieben werden soll, das andere, bereits bekannte findet sich in der Retorte in Wasser gelöst und krystallisirt beim Erkalten zum grössten Theile aus. Der Rest wird durch Ausschütteln der Mutterlaugen gewonnen.

Auf die grösse Schwierigkeit, vollkommen reines Diazoresorcin darzustellen, hat schon Weselsky aufmerksam gemacht. Wir haben es unterlassen, neue analytische Daten anzuführen, halten es aber nach den schon vorliegenden Analysen für möglich, dass dem Diazoresorcin nicht die Formel  $C_{18}H_{12}N_2O_6$ , sondern die wasserstoffärmere  $C_{15}H_{10}N_2O_6$  zukomme, weil Weselsky den Wasserstoffgehalt stets etwas zu niedrig gefunden hat, wie sich aus der folgenden Zusammenstellung ergibt.

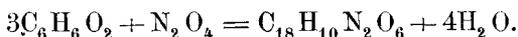
Gefunden		Berechnet für	
I	II	$C_{18}H_{12}N_2O_6$	$C_{15}H_{10}N_2O_6$
C . . . . 61·3	61·4	61·36	61·71
H . . . . 3·3	3·2	3·41	2·86
N . . . . 8·1	7·9	7·95	8·00
O . . . . —	—	27·27	27·43

Ist die wasserstoffärmere Formel die richtige, so könnte die Bildung des Diazoresorcins glatter als durch die Einwirkung der salpetrigen Säure durch die Wirkung der Untersalpetersäure erklärt werden, welche sich neben salpetriger Säure in Weselsky's Reagens findet.

Zur Prüfung des Verhaltens von Resorcin gegen Untersalpetersäure wurde frisch destillirtes, vollkommen trockenes

Resorcin in Äther gelöst, welcher vorher mit Natrium entwässert worden war, die Lösung in zwei gut verschliessbare Flaschen vertheilt und in Eis gekühlt. Nun wurde aus salpetersaurem Blei ein Strom Untersalpetersäure entwickelt und durch einige Minuten in die eine Hälfte der ätherischen Resorcinlösung eingeleitet. Ferner wurde ganz concentrirte, eiskalte Salpetersäure mit demselben Gase gesättigt. Mit einigen Tropfen der auf diese Weise erhaltenen rothen rauchenden Salpetersäure wurde der zweite Theil der Resorcinlösung versetzt. Dann wurden die Flaschen verschlossen und in Eis gekühlt.

Nach einigen Stunden hatten sich in beiden Flaschen Krystalle von Diazo-resorcin abgesetzt. Dasselbe könnte sich demnach nach der Gleichung bilden:



Die Reaction mit Untersalpetersäure ist ebenfalls keine glatte, indem die Mutterlaugen wieder grössere Mengen Nitro-resorcin enthalten.

Dass das Diazo-resorcin Verbindungen mit Basen eingeht, hat Weselsky schon früher beobachtet. Es vereinigt sich aber auch mit Säuren, wenn auch nur zu sehr losen Verbindungen. So krystallisirt z. B. salpetersaures Diazo-resorcin beim Erkalten einer bei 30—40° C. hergestellten Lösung des Diazo-resorcins in concentrirter Salpetersäure aus. Es bildet goldgrüne Krystalle, die sich in viel kochendem Wasser lösen. Beim Erkalten scheidet sich freies Diazo-resorcin ab.

Ähnlich verhält sich die in gleicher Weise hergestellte Schwefelsäureverbindung.

Äthyläther des Diazo-resorcins. Zur Bereitung des Diazo-resorcinäthyläthers wurden je 5 Gramm Diazo-resorcin mit circa 25 Cc. absoluten Alkohols in ein Rohr gebracht und in die Mischung Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Um die schädliche Wirkung der überschüssigen Salzsäure abzuhalten, wurde dann noch etwas Alkohol zugesetzt. Die zugeschmolzenen Röhren wurden 12 Stunden im Wasserbade erhitzt. Der tiefblau gefärbte Inhalt wurde mit viel Äther verdünnt und mit schwacher Kalilauge ausgeschüttelt. Dieselbe nimmt die Salzsäure, unverändertes Diazo-resorcin und harzige Zersetzungsproducte auf, während der

Diazoresorciniäthyläther im Äther gelöst bleibt. Man erhält ihn durch Abkochen des letzteren und Umkrystallisiren des Rückstandes aus absolutem Alkohol.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{18}N_2O_6$
C . . . . 65·00	65·02
H . . . . 4·40	4·43
N . . . . 6·98	6·90
O . . . . —	23·65

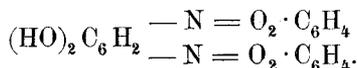
Diese Zahlen kommen einem Diazoresorcindiäthyläther zu. Sie stimmen besonders gut, wenn man dem Diazoresorcini die wasserstoffärmere Formel  $C_{18}H_{10}N_2O_6$  beilegt, dann hat der Äther die Zusammensetzung  $C_{18}H_8(C_2H_5)_2N_2O_6$ .

Der Diazoresorcindiäthyläther besteht aus sehr feinen, verfilzten Nadeln von rothbrauner Farbe. Er schmilzt bei 202° und ist unzersetzt sublimirbar. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Von concentrirter Schwefelsäure wird er mit rein blauer Farbe aufgenommen. Dadurch kann er leicht von den aus Resorcinmonoäthyläther erhaltenen Farbstoffen unterschieden werden, mit denen er sonst grosse Ähnlichkeit besitzt.

Verdünt man seine Lösung in Schwefelsäure mit Wasser, so wird die Flüssigkeit gelb, Kalilauge fällt daraus einen braunen, flockigen Niederschlag.

Der Diazoresorciniäther ist in Kalilauge unlöslich. Daraus folgt, dass alle Hydroxylwasserstoffe des Diazoresorcins durch Äthyl ersetzt wurden. Damit ist ein wichtiger Schritt zur Aufstellung einer rationellen Formel des Diazoresorcins gethan, man weiss nunmehr, dass es nur zwei freie Hydroxylgruppen enthält.

Es soll hier nicht verschwiegen werden, dass dies mit der Liebermann'schen Auffassung der stickstoffhaltigen Phenol-farben im Einklange steht. Die der Formel seines Orcin-farbstoffes nachgebildete des Diazoresorcins wäre nämlich:



### Einwirkung von Salpetrigsäuredämpfen auf Resorcinn-methyl- und -äthyläther.

Bei der Darstellung der Äther des Resorcins haben wir uns im Wesentlichen nach den von Barth und Habermann gegebenen Vorschriften halten können. Eine kleine Vereinfachung scheint uns darin zu liegen, dass man die Operation nicht in zugeschlossenen Röhren oder Flaschen bei hohem Drucke, sondern in grossen, mit Rückflusskühler versehenen Kolben vornimmt. Man kann dann leicht 200 Grm. Resorcin auf einmal verarbeiten. So wird z. B. zur Darstellung der Äthyläther ein Kolben von etwa 3 Liter Inhalt mit 200 Grm. Resorcin, 400 Grm. käuflichem Ätzkali und 800 Grm. äthylschwefelsaurem Kali beschickt, soviel Alkohol zugesetzt, dass die Mischung eine dünnbreiige Beschaffenheit annimmt und einige Tage am Rückflusskühler gekocht.

Man giesst den Kolbeninhalt in verdünnte Schwefelsäure und schüttelt nach dem völligen Erkalten mit Äther aus. Derselbe hinterlässt beim Abdestilliren ein Gemenge von Resorcin, Resorcinnmono- und -diäthyläther.

Durch Destillation mit Wasserdampf bringt man den Diäthyläther mit wenig Monoäthyläther in die Vorlage und trennt beide in bekannter Weise durch Schütteln mit Äther und verdünnter Kalilauge.

In der Retorte bleibt Resorcinnmonoäthyläther theils ölig ausgeschieden, theils neben Resorcin in Wasser gelöst zurück. Man mischt den ganzen Retorteninhalt mit concentrirter Kochsalzlösung. Der Äther scheidet sich fast vollständig als schweres Öl aus, wogegen das Resorcin in Lösung bleibt, ausgeschüttelt und zu einer neuen Operation verwendet wird.

Der Resorcinnmonoäthyläther muss durch Destillation gereinigt werden.

In ganz gleicher Weise werden bei Anwendung von methylschwefelsaurem Kali die Methyläther des Resorcins gewonnen.

Die Einwirkung des Weselsky'schen Reagens wurde auf den Monomethyl-, Mono- und Diäthyläther des Resorcins studirt. Es wurde dabei in folgender Weise verfahren:

Je 8 Grm. des Resorcinäthers wurden in 500 Grm. getrockneten Äthers gelöst, in Eis gekühlt und 3 Cc. einer mit salpetriger Säure gesättigten Salpetersäure unter beständigem Schütteln zugetropft.

Nach 24 Stunden hatten sich die Wände der Glasflaschen mit einem dunkeln krystallinischen Überzuge bedeckt, welcher mit einer Federfahne losgelöst und durch Abfiltriren und Waschen mit Äther von den andern Producten der Reaction getrennt wurde. Durch Umkrystallisiren aus viel Alkohol gereinigt, bilden diese Krystalle den unten als „ätherunlöslichen Farbstoff“ bezeichneten Körper.

Die ätherische Flüssigkeit wurde mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, sodann von der wässerigen Schichte abgehoben und abdestillirt. Es hinterblieb ein brauner Rückstand, der ebenfalls aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Die so erhaltenen Derivate des Resorcinmethyl- und -äthyläthers sind in dieser Abhandlung als „ätherlösliche Farbstoffe“ bezeichnet.

Die beim Ausschütteln erhaltene kalische Flüssigkeit wird mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Es scheidet sich dabei ein nicht weiter studirter Farbstoff mit etwas Harz aus. Man filtrirt davon ab und schüttelt mit Äther aus. Derselbe nimmt zwei Nitrokörper auf, welche durch Destillation mit Wasserdampf leicht von einander getrennt werden können. Jedes derselben enthält nur eine Nitrogruppe. Sie sind unten als „flüchtiger“ und „nichtflüchtiger Mononitroresorcinmonoäthyl-“ und „monomethyläther“ beschrieben.

Behandelt man den Resorcindiäthyläther in gleicher Weise wie den Monoäthyläther, so erhält man ganz dieselben Producte mit Ausnahme des in Äther unlöslichen Farbstoffes. Es bilden sich also auch hier der ätherlösliche Farbstoff und die beiden isomeren Nitroresorcinäther. Es kann dies nicht Wunder nehmen, wenn man sich an die Beobachtung Aronheim's<sup>1</sup> erinnert, dass sich bei der Behandlung des Diäthyläthers mit salpetriger Säure (in Form von Nitrosulfonsäure) ein Äthyl abspaltet und ein Derivat des Monoäthyläthers, der Nitrosoresorcinmonoäthyläther entsteht.

---

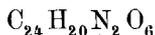
<sup>1</sup> Berl. Ber. XII. 30.

**Farbstoffe.**

Ätherunlöslicher Farbstoff aus Resorcinmono-äthyläther. Dieser Körper besteht aus sehr feinen, mikroskopischen, bordeauxrothen Nadeln, die keinen Flächenschimmer besitzen. Er ist unlöslich in Wasser, Äther und verdünnten Laugen, löslich in sehr grossen Mengen kochenden Alkohols, aus denen er beim Erkalten auskrystallisirt. In Schwefelsäure löst er sich mit intensiver Purpurfarbe auf, beim Verdünnen mit Wasser wird die Flüssigkeit orange.

Er schmilzt näherungsweise bei 230°. Erhitzt man ihn vorsichtig über seinen Schmelzpunkt, so gibt er ein sehr voluminöses, aus verfilzten Nadeln bestehendes Sublimat von orangegelber Farbe und wolligem Aussehen. Dasselbe besteht aus unverändertem Farbstoff, denn es löst sich in concentrirter Schwefelsäure noch mit der charakteristischen Purpurfarbe auf.

Die Analyse macht für diesen Farbstoff die Formel



wahrscheinlich:

Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$
C . . . . 66·46	66·67
H . . . . 4·80	4·63
N . . . . 6·21	6·48
O . . . . —	22·22

Ätherlöslicher Farbstoff aus Resorcinmono- oder -diäthyläther. Der ätherlösliche Farbstoff besteht im reinen Zustande aus einem Haufwerk lebhaft orangerother Krystallnadeln. Er wird von absolutem Alkohol weit leichter als der ätherunlösliche aufgenommen. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit einer blauvioletten Farbe, welche die Mitte zwischen den Färbungen hält, welche die Lösungen des Diazoresorcinäthers und des „ätherunlöslichen Farbstoffes“ in Schwefelsäure zeigen. Auch diese Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser orange. In Kalilauge ist der Farbstoff unlöslich.

Er schmilzt bei 228° und ist vollkommen unzersetzt sublimirbar. Hingegen scheiterte ein Versuch, seine Dampfdichte nach

dem Verfahren V. Meyer's im Schwefeldampf zu nehmen. In der Kugel fand sich eine kohlige, nach Resorcin riechende Masse vor.

Für diesen Körper berechnet sich aus den Analysen als einfachste die Formel  $C_{14}H_{11}NO_3$ , wie folgende Zusammenstellung lehrt:

Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_3$
C . . . .	69·80      69·46	69·71
H . . . .	4·98      4·98	4·56
N . . . .	6·55      6·47	5·81
O . . . .	—      —	19·92

Dieselbe empirische Formel legt Weselsky seinem Orcin-farbstoffe bei.

Resorcinmonomethyläther gibt zwei Farbstoffe, welche in ihrem äusseren Ansehen und ihren Reactionen den entsprechenden Äthylderivaten fast vollständig gleichen.

Über die Constitution der aus den Resorcinäthern entstehenden Farbstoffe lässt sich bisher nichts Bestimmtes sagen, nur so viel ist gewiss, dass sie verschieden von dem Diazoresorcin-äther, und somit keine directen Derivate des Diazoresorcins sind.

### Nitroderivate.

Flüchtiges Mononitroresorcin. Destillirt man die bei der Diazoresorcinbereitung als Nebenproducte auftretenden Nitro-körper mit Wasserdampf, so geht, wie oben beschrieben, ein neues Nitroresorcin in die Vorlage über. Man schüttelt das wässrige Destillat sammt dem bereits Ausgeschiedenen mit Äther aus, verdunstet denselben und krystallisirt den Rückstand aus verdünntem Weingeist oder aus viel Wasser um.

Bei der Analyse der im luftverdünnten Raume getrockneten Substanz wurde gefunden

	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)(OH)_2$
C . . . .	46·43      46·45
H . . . .	3·48      3·23
N . . . .	9·58      9·03
O . . . .	—      41·29

Das flüchtige Mononitroresorcin bildet orangerothe Prismen, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam verflüchtigen und einen intensiven, an Orthonitrophenol erinnernden Geruch besitzen.

Es schmilzt bei 85° C. und ist destillirbar.

Bringt man es in Eisessig mit Brom zusammen, so krystallisirt ein Dibrommonitroresorcin aus, welches durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt, folgenden Bromgehalt zeigte:

Gefunden	Berechnet für $C_6HBr_2 \cdot NO_2 \cdot (OH)_2$
Brom . . . 51·09	51·12

Es schmilzt bei 117° C.

Nitroderivate des Resorcinmonoäthyläthers. Bei der Einwirkung von Salpetrigsäuredämpfen auf Resorcinmono- und -diäthyläther wurden zwei isomere Mononitroresorcinmonoäthyläther erhalten und durch Destillation mit Wasserdampf getrennt. Der flüchtige wird durch Ausschütteln des Destillates mit Äther und Umkrystallisiren des durch Abtreiben des letzteren erhaltenen Rückstandes aus verdünntem Alkohol leicht rein erhalten.

Zur Gewinnung des nicht flüchtigen Nitroäthers wird der nach der Destillation mit Wasserdampf verbleibende Retortinhalt filtrirt, mit Äther ausgeschüttelt und das Extrahirte durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus ganz verdünntem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gereinigt.

In ganz gleicher Weise wurden die Nitroderivate des Resorcinmonomethyläthers getrennt und gereinigt.

Nichtflüchtiger Mononitroresorcinmonoäthyläther. Krystallisirt aus Alkohol und Eisessig in Form compacter Nadeln oder Blätter, seine Lösung in kochendem Wasser scheidet beim Erkalten lange, verfilzte, weiche Nadeln aus.

Schmilzt bei 131° C. Löst sich mit dunkelgelber Farbe in Ätzkali, nach einiger Zeit krystallisiren lange Nadeln des Kalisalzes aus.

Bei der Analyse wurde gefunden:

	Berechnet für $C_6H_3 \cdot NO_2OC_2H_5 \cdot OH$
C . . . . 52·16	52·46
H . . . . 4·96	4·92
N . . . . 8·49	7·65
O . . . . —	34·97

Dieser Körper entsteht auch durch Oxydation des von Aronheim<sup>1</sup> aus dem Resoreindiäthyläther erhaltenen Nitroso-resorcinmonoäthyläthers.

Zur Darstellung des letzteren verfahren wir auf folgende Weise:

1 Theil Resoreindiäthyläther und 1 Theil Amylnitrit wurden in 5 Theilen Alkohol gelöst und mit 10 Theilen einer Mischung versetzt, welche aus gleichen Volumen Alkohol und rauchender Salzsäure bereitet und in Eis gekühlt worden war. Nach kurzer Zeit begann die Ausscheidung gelber Krystalle und war nach einigen Stunden beendet. Dieses Verfahren hat den Vortheil gegenüber dem Aronheim'schen, dass man das Nitrosoprodukt frei von allen öligen Beimengungen erhält. Man löst es zur vollständigen Reinigung in verdünntem Alkali auf, filtrirt und fällt mit Salzsäure aus.

Zur Überführung dieses Körpers in die entsprechende Nitroverbindung kann concentrirte Salpetersäure nicht verwendet werden, weil dieselbe einen Dinitroresorcinäther erzeugt. (Aronheim.) Versuche, die wir mit rothem Blutlaugensalz und übermangansaurem Kali anstellten, blieben ohne Erfolg.

Leitet man hingegen die Dämpfe der salpetrigen Säure in Äther, welcher sehr fein vertheilten Nitrosoresorcinäther suspendirt enthält, so erhält man nach einiger Zeit eine vollkommen klare Lösung. Zur Entfernung der Salpetersäure schüttelt man die Flüssigkeit wiederholt mit Wasser aus. Der Äther enthält dann nur mehr ein Nitroproduct, welches er nach dem Abkochen als langsam erstarrenden Rückstand hinterlässt. Man krystallisirt diesen aus möglichst wenig kochendem Benzol um und erhält beim

<sup>1</sup> Berl. Ber. XII. 30.

Erkalten eine reichliche Ausscheidung compacter Krystalle, die bei 131° C. schmelzen und alle Eigenschaften des nichtflüchtigen Mononitroresorcinmonoäthyläthers zeigen.

Auffallend ist, dass die Reaction der salpetrigen Säure auf in Äther gelöstes Nitrosophenol nicht analog der eben beschriebenen verläuft, sondern dass sich salpetersaures Paradiazophenol bildet, wie C. Jäger<sup>1</sup> nachgewiesen hat.<sup>2</sup>

Bromproduct. Versetzt man die Lösung des nichtflüchtigen Mononitroresorcinäthers in Eisessig mit überschüssigem Brom, so erstarrt die Flüssigkeit sehr bald zu einem Krystallbrei. Man reinigt das Bromproduct durch Absaugen, Waschen mit Essigsäure und Umkrystallisiren aus wenig Eisessig.

Es bildet schwach gelbe Nadeln, die bei 69° C. schmelzen. Sein Bromgehalt wurde zu 46·52 gefunden, es ist mithin Dibrommononitroresorcinmonoäthyläther  $C_6H_3NO_2 \cdot Br_2 \cdot OC_2H_5 \cdot OH$ .

Flüchtiger Mononitroresorcinmonoäthyläther. Weiche, schwefelgelbe Nadeln von intensivem Geruche, welche bei 79° C. schmelzen. Sie sind schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Essigsäure.

Gefunden	Berechnet für $C_6H_3NO_2 \cdot OC_2H_5 \cdot OH$
C . . . . 52·19	52·46
H . . . . 4·98	4·92
N . . . . 8·06	7·65
—	34·97

Dieser Körper kann auch aus dem nichtflüchtigen Mononitroresorcin erhalten werden. Man erhitzt je 5 Gramm derselben mit 10 Gramm äthylschwefelsaurem Kali, 12 Gramm Ätzkali und einigen Tropfen Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 140°, löst den Röhreninhalt in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Äther aus. Das Extrahirte wird mit Wasserdampf destillirt. Im Rückstande befindet sich nur unverändertes Nitroresorcin, nichtflüchtiger Nitroresorcinäther hat sich nicht

<sup>1</sup> Berl. Ber. VIII. 894.

<sup>2</sup> Hingegen lässt sich in Äther vertheiltes Dinitroresorcin auf diese Weise leicht in Dinitroresorcin überführen. Wir werden über dieses neue Nitroproduct bald Ausführliches berichten.

gebildet. Das wässrige Destillat enthält den flüchtigen Äther, der durch Umkrystallisiren gereinigt, leicht mit dem aus Resorcinmonoäthyläther erhaltenen identificirt werden konnte.

Bromproduct Bei der Bromirung in Eisessig gibt dieser Körper einen Monobrommononitroresorcinmonoäthyläther



wie sich aus der Brombestimmung ergibt.

Gefunden	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{BrNO}_4$
Br. . . . 31·29	30·53

Er bildet schön gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 114° C.

Mononitroresorcinmonomethyläther. Diese Körper sind in allen ihren Eigenschaften den entsprechenden Äthylderivaten ausserordentlich ähnlich. Der nichtflüchtige Äther schmilzt bei 144°, der flüchtige bei 95° C.

Ihre Analyse ergab folgende Zahlen:

Gefunden		Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_4$
Flüchtiger Äther	Nichtflüchtiger Äther	
C . . . . 49·22	49·31	49·70
H . . . . 4·31	4·42	4·14
N . . . . 8·45	8·65	8·28
O . . . . —	—	37·87

Wenn man aus dem Verhalten der Mononitrophenole den Schluss ziehen darf, dass die Flüchtigkeit der Mononitrooxybenzole überhaupt von der benachbarten Stellung der Nitro- und wenigstens einer Hydroxylgruppe abhängt, so kann man sich über die Constitution der beschriebenen Nitroderivate des Resorcins folgende Vorstellung machen.

Dem flüchtigen Nitroresorcinmonoäthyläther kann dann nur die Formel  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{2}{\text{NO}}_2 \cdot \overset{3}{\text{OC}}_2\text{H}_5 \cdot \overset{1}{\text{OH}}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{6}{\text{NO}}_2 \cdot \overset{3}{\text{OC}}_2\text{H}_5 \cdot \overset{1}{\text{OH}}$  zukommen. Das ihm zu Grunde liegende Mononitroresorcin müsste dann  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{2}{\text{NO}}_2 \cdot \overset{3}{\text{OH}}\overset{1}{\text{OH}}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{6}{\text{NO}}_2 \cdot \overset{3}{\text{OH}} \cdot \overset{1}{\text{OH}}$  sein. Im letzteren Falle befände sich die Nitrogruppe zu dem Einen Hydroxyl in der Ortho-, zum andern in der Parastellung, im ersteren zu beiden

Hydroxylen in der Orthostellung. Das dem flüchtigen Nitroresorcinäther entsprechende Nitroresorcin ist aber, wie wir oben gezeigt haben, das gewöhnliche Nitroresorcin (Schm. = 115°). Seine Nichtflüchtigkeit macht die Wahl zwischen den beiden möglichen Formeln nicht schwer, es ist zweifellos als  $C_6H_3NO_2OH^3OH^1$  zu betrachten. Für das flüchtige Mononitroresorcin bleibt dann die Formel  $C_6H_3.OH^3.NO_2.OH^1$  mit der doppelten Orthostellung der Nitrogruppe übrig.

Der nichtflüchtige Mononitroresorcinäther entsteht auch durch Oxydation des Mononitrosorresorcinäthers. Nitrosophenole enthalten aber die Nitrosogruppen in der Regel in der Parastellung zu den Hydroxylen, demnach wäre Aronheim's Nitrosorresorcinmonoäthyläther  $C_6H_3.NO.C_2H_5.OH^1$  und der nichtflüchtige Nitroresorcinäther  $C_6H_3.NO_2.C_2H_5.OH^1$ . Die beiden beschriebenen Nitroresorcinäther leiten sich mithin vom nichtflüchtigen Mononitroresorcin ab.

Eine Übersicht dieser Verhältnisse gibt die folgende Zusammenstellung:

