

Über Dinitro- und Trinitroresorcin.

Von **R. Benedikt** und Oberlieutenant **A. Freih. v. Hübl**.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Mai 1881.)

Fitz¹ hat sich vergeblich bemüht, das von ihm entdeckte Dinitrosoresorcin durch Oxydation in Dinitroresorcin überzuführen. „Man erhält mit Salpetersäure, selbst mit ganz verdünnter, Trinitroresorcin; von übermangansaurem Kali und Ferridcyankalium wird das Binitrosoresorcin schon in der Kälte höher oxydirt und verbrannt.“

Weselsky und Benedikt² haben in der Einwirkung der Dämpfe der salpetrigen Säure auf in Äther aufgeschlämte Nitrosoverbindungen ein neues Mittel gefunden, dieselben zu Nitroverbindungen zu oxydiren, und bereits darauf hingewiesen, dass dieses Verfahren auch beim Dinitrosoresorcin anwendbar sei.

Wir haben nun diese Reaction genauer studirt und grössere Mengen Dinitroresorcin dargestellt.

Zur Bereitung des Dinitrosoresorcins verfahren wir genau nach der Angabe von Stenhouse und Groves.³ Man erhält es dabei in Form eines schweren, feinpulverigen Niederschlages, der nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther etwa in zehn Gewichtstheilen Äther aufgeschlämmt wird. Die zur Oxydation benützten Salpetrigsäuredämpfe entwickelten wir aus arseniger Säure und Salpetersäure von der Dichte 1.40. Die Umwandlung der Nitroso- in die Nitroverbindung ist erst nach mehrstündigem Einleiten des Gases vollzogen. Die Reaction ist beendet, wenn das Nitrosoprodukt vollständig in Lösung gegangen ist.

Man schüttelt nun zur Entfernung der in Äther gelösten Oxyde und Säuren des Stickstoffes wiederholt mit Wasser aus.

¹ Berl. Ber. Bd. 8, pag. 631.

² Monatshefte f. Chemie, 1, pag. 897.

³ Ann. Chem. Pharm., Bd. 188, pag. 360.

Dasselbe nimmt reichlich Salpetersäure auf, gleichzeitig findet eine lebhaftere Entwicklung von Stickoxyd statt.

Der Äther wird nicht bis auf den letzten Rest abdestillirt, weil sonst durch eine, trotz des Ausschüttelns mit Wasser im Äther verbliebene geringe Menge Salpetersäure eine weitere Nitrirung zu Trinitroresorcin eintreten würde. Man giesst auf ein Schälchen aus, lässt den Äther bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, zerreibt den Rückstand und wäscht ihn mit kaltem Wasser gut aus. Erst jetzt kann man ihn, ohne eine weitere Nitrirung befürchten zu müssen, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren.

Die Ausbeute ist eine sehr befriedigende, wenn man die angegebenen Vorsichtsmassregeln befolgt.

Das Dinitroresorcin krystallisirt in hellgelben Blättchen. Es schmilzt bei 142° , ist theilweise sublimirbar und verpufft bei starkem Erhitzen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab :

Gefunden	Berechnet für
<u>N 14.51 %</u>	<u>$C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2$</u>
	14.00 %

Das Kaliumsalz krystallisirt in orangegelben, leicht löslichen Prismen.

Das Ammonsalz bildet rothgelbe, sammtglänzende Drusen. Kocht man Dinitroresorcin mit Baryumcarbonat, so erhält man das neutrale Barytsalz $C_6H_2(NO_2)_2(O_2Ba)$. Dasselbe krystallisirt beim Erkalten der filtrirten Lösung in kleinen, gelben Nadeln aus, die zu Drusen vereinigt sind. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich.

Gefunden	Berechnet für
<u>Ba 41.26 %</u>	<u>$C_6H_2(NO_2)_2(O_2Ba)$</u>
	40.89 %

Das Dinitroresorcin geht schon beim Erwärmen mit stark verdünnter Salpetersäure (z. B. 1 : 10) vollständig in Trinitroresorcin über.

Nitroamidoresorcin. 50 Gr. Dinitroresorcin werden in einem Kolben in 350 CC. absoluten Alkohols gelöst, sodann

150 CC. wässriges Ammon zugefügt und im Wasserbade auf circa 70° erwärmt; dann leitet man Schwefelwasserstoff ein. Der anfangs durch ausgeschiedenes Ammonsalz breiartige gelbe Inhalt des Kolbens löst sich langsam zu einer vollständig klaren dunkelrothen Flüssigkeit. Sobald dieser Moment eingetreten ist, unterbricht man den Schwefelwasserstoffstrom, lässt erkalten und zwölf Stunden stehen. Dann hat sich das Ammonsalz des Nitroamidoresorcins in Form dunkler, die ganze Flüssigkeit durchsetzender Nadeln ausgeschieden. Man entfernt die Mutterlauge durch Absaugen, löst die Krystalle in Wasser auf, filtrirt den Schwefel ab und versetzt nun vorsichtig so lange mit verdünnter Schwefelsäure, als noch ein Niederschlag entsteht. Ein Überschuss an Schwefelsäure ist sorgfältig zu vermeiden, da das Nitroamidoresorcin sich in freien Säuren leicht löst. Den erhaltenen braunen krystallinischen Niederschlag reinigt man durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Gefunden	Berechnet für
N. . . . 16.46	$C_6H_2(NO_2)(NH_2)(OH)_2$
	16.47

Das Nitroamidoresorcin stellt schwarzbraune Krystalle dar, die in Wasser schwer, in Alkohol und Äther leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei circa 170°.

In Säuren und Alcalien löst es sich leicht auf. Die Salze der Alcalien reduciren schon in der Kälte ammoniakalische Silberlösungen, und geben mit Bleisalzen einen rothbraunen flockigen, mit löslichen Barytsalzen nach einiger Zeit einen schwarzen, krystallinischen Niederschlag. Das Ammonsalz scheidet sich, wie oben erwähnt, bei der Reduction des Dinitroresorcins in alkoholischer Lösung neben Schwefel in schönen Nadeln aus. Es gelingt leicht, den Schwefel durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff zu entfernen. Das Ammonsalz stellt nach dieser Behandlung kleine, zarte, dunkelviolette Krystalle dar, die einen wechselnden Ammongehalt besitzen.

Frisch dargestellt, hat es wahrscheinlich die normale Zusammensetzung, $C_6H_2(NO_2)(NH_2)(ONH_4)_2$, doch verliert es schon beim Liegen an der Luft einen Theil des Ammons; nach mehrstündigem Trocknen bei 100° ist es vollständig in freies Nitro-

amidoresorcin übergegangen. In wässriger Lösung ist das Ammonsalz sehr veränderlich, beim Erwärmen tritt vollständige Zersetzung unter Bildung harziger Producte ein.

Ein frisch dargestelltes Ammonsalz, durch Schwefelkohlenstoff vom Schwefel befreit, zeigte nach 12 Stunden einen Gehalt von 12.93% NH_3 , während dem normalen Salz 16.67 , dem sauren 9.09% NH_3 zukommen.

Das schwefelsaure Nitroamidoresorcin bildet feine, bräunliche, nadelförmige Krystalle, die im Wasser leicht löslich sind. Sie zersetzen sich beim Erwärmen auf 100° . Die Schwefelsäurebestimmung ergab folgendes Resultat:

Gefunden	Berechnet für
$\text{SO}_4\text{H}_2 \dots \dots 22.22\%$	$[\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{NH}_2)(\text{NO}_2)]_2\text{SO}_4\text{H}_2$ 22.37%

Dinitroamidoresorcin. Man erhält dieses der Pikraminsäure entsprechende Derivat des Resorcins, wenn man Styphninsäure ¹ in Alkohol löst und mit Schwefelammonium längere Zeit erwärmt. Die erhaltene Lösung wird mit Essigsäure angesäuert und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Äthers reinigt man das Rohproduct durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol. Die Ausbeute war stets eine sehr unbefriedigende, der grösste Theil des Trinitroresorcins verwandelte sich in unkrystallisirbare, dunkel gefärbte Substanzen.

Die Styphnaminsäure stellt kupferrothe, glänzende Blättchen dar, die in Wasser fast unlöslich, in Alkohol ziemlich schwer löslich sind. In Alcalien ist sie leicht löslich. In verdünnten Säuren tritt erst in der Siedehitze Lösung ein. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Styphnaminsäure leicht zu einer farblosen Flüssigkeit auf, die beim Verdünnen mit Wasser, die ursprüngliche Verbindung wieder in Form kupferrother Blättchen abscheidet.

Beim Erhitzen zersetzt sie sich und schmilzt bei circa 190° .

¹ V. Merz und G. Zetter haben vor Kurzem eine Darstellungsmethode des Trinitroresorcins angegeben (Berl. Ber., Bd. 12, pag. 3035). Uns scheint es noch weit einfacher, nach der Methode von Stenhouse und Groves bereitetes Dinitroresorcin mit ganz verdünnter Salpetersäure zu erwärmen. Wir erhielten dann sofort eine fast theoretische Ausbeute an reiner Styphninsäure.

Die Analyse ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_6H(OH)_2(NO_2)_2(NH_2)$
C . . . 34·09	33·49
H . . . 2·53	2·33
N . . . 19·60	19·53
O . . . —	44·65

Dinitrodiazoresorcin. Diese Diazoverbindung, welche dem Dinitroamidoresorcin entspricht, kann ebenso leicht aus dem Mononitroamidoresorcin wie aus dem Dinitroamidoresorcin dargestellt werden. In ersterem Falle bewirkt die salpetrige Säure neben der Umwandlung der Amidogruppe auch noch die Nitrirung. Man löst 5 Grm. Nitro- oder Dinitroamidoresorcin in 150 CC., mit 5 Volumtheilen Wasser verdünnter Schwefelsäure auf, setzt überschüssiges Kaliumnitrit in wässriger Lösung zu und kocht, bis die Flüssigkeit hell grünlichgelb geworden ist. Beim Erkalten erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer hellgelben Krystallmasse, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann.

Die so erhaltene Verbindung ist nicht freies Dinitrodiazoresorcin, sondern sein Kalisalz. Dasselbe krystallisirt aus sehr concentrirten wässrigen Lösungen, ferner aus verdünnter Schwefelsäure und beim Vermischen seiner Lösung mit Alkohol wasserfrei und bildet dann feine, lange, schön gelbe Nadeln ohne Flächenschimmer.

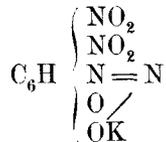
Eine Kaliumbestimmung ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_6HN_4O_6K$
K . . . 14·80%	14·81%

Beim langsamen Auskrystallisiren aus verdünnter wässriger Lösung erhält man das Kalisalz in Form compacter brauner Prismen mit blauem Flächenschimmer, welche Ein Molekül Krystallwasser enthalten:

Gefunden	Berechnet für $C_6HO_6N_4K+H_2O$
C . . . 25·45 25·55	25·52
H . . . 1·37 1·10	1·06
N . . . 19·93 20·01	19·85
K . . . 14 10 —	13·86
O . . . — —	39·72

Es gelingt nicht, mehr als Ein Atom Kalium in das Dinitrodiazo-resorcine einzuführen. Bringt man das beschriebene Kalisalz mit der berechneten Menge kohlen-sauren Kalis in Lösung, so krystallisirt es unverändert aus, es enthält also keine freie Hydroxylgruppe, und entspricht somit der Formel:



Die Kaliumsalze des Dinitrodiazo-resorcins sind äusserst explosive Körper. Sie zersetzen sich beim Erhitzen, ferner durch Schlag, Druck und Stoss unter sehr heftiger Detonation. Sie sind in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem schwer löslich.

Das freie Dinitrodiazo-resorcine erhält man, wenn man das Kaliumsalz in concentrirter Schwefelsäure löst. Die farblose Flüssigkeit setzt bei längerem Stehen an der Luft gelbe Krystalle ab, die beim Erhitzen verpuffen.

Herr Dr. Brezina hatte die Freundlichkeit ihre Krystallform zu bestimmen:

Krystallsystem triklin

Elemente $a : b : c = 1.677 : 1 : 2.530$

$\xi = 90^\circ 9'$; $\eta = 100^\circ 57'$; $\varphi = 90^\circ 10'$

Formen: $a(100) c(001) d(101) e(\bar{1}01) m(110) n(\bar{1}\bar{1}0) p(\bar{1}11)$.

Habitus: Säulenförmig nach Zone $adce$. Spaltbarkeit nicht wahrnehmbar. Winkel:

		Rechg. Messung				Rechg. Messung			
ac	(100) (001)	$\overbrace{79^\circ 3}$	$\overbrace{78^\circ 51}$	cm	(001) (110)	$\overbrace{84^\circ 10}$	$\overbrace{83^\circ 58}$		
ad	(100) (101)	30 2	30 3	cn	(001) ($\bar{1}\bar{1}0$)	84 30	84 27		
$a\bar{e}$	(100) ($10\bar{1}$)	36 41	36 59	cp	(001) ($\bar{1}11$)	75 56	76 3		
am	(100) (110)	58 28	58 24	$p\bar{n}$	($\bar{1}11$) ($\bar{1}10$)	19 34	19 31		
au	(100) ($\bar{1}\bar{1}0$)	59 0	59 2	pe	($\bar{1}11$) ($\bar{1}01$)	56 39	56 32		

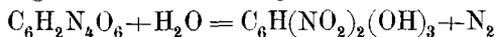
Das Mononitrodiazo-resorcine erhält man, indem man zu der Lösung des Nitroamido-resorcins in verdünnter Schwefelsäure die berechnete Menge Nitrit in concentrirter wässriger Lösung in der Kälte zusetzt.

Es scheidet sich dann als brauner, krystallinischer Niederschlag aus, der sich aus Alkohol umkrystallisiren lässt.

Einwirkung von Ätzkali auf Dinitrodiazoresorcin. Erwärmt man eine Lösung des beschriebenen Kaliumsalzes mit Kalilauge, so geht ihre Farbe von Lichtgelb rasch in Roth über. Zugleich findet eine reichliche Entwicklung von Stickgas statt, dessen Messung folgende Zahlen ergab:

	Gefunden	Berechnet für Abspaltung von N ₂ aus C ₆ H ₃ N ₄ O ₇ K
N. . . .	9·81 9·56 ⁰ / ₁₀	9·92 ⁰ / ₁₀

In der Lösung hofften wir ein Dinitrotrioxybenzol zu finden, dessen Bildung nach der Gleichung:



zu erwarten gewesen wäre.

Der grösste Theil des Reactionsproductes fällt beim Ansäuern der Flüssigkeit als flockiger Niederschlag heraus.

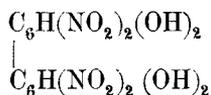
Das Filtrat erhält eine geringe Menge amorpher Zersetzungsproducte. Aus dem Niederschlage wurden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol zwei Körper gewonnen:

Der eine (A) krystallisirt in Form körniger, glänzender Krystalle zuerst aus, er bildet das Hauptproduct der Reaction, der andere (B) scheidet sich aus den Mutterlaugen in Form hellbrauner Blättchen ab. Letzterer entsteht ausschliesslich, wenn man die Zersetzung nicht in wässriger, sondern in alkoholischer Lösung vornimmt. Zu seiner Gewinnung wird dann die alkoholische Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Das Extrahirte krystallisirt man aus starkem Alkohol um.

Keine der beiden Verbindungen ist das erwartete Trioxybenzolderivat, die Zersetzung in wässriger Lösung ist offenbar keine glatte.

Der Körper A ist wenig gefärbt, in Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther und concentrirter Essigsäure. Er schmilzt bei 268°.

Wir halten ihn für ein Tetranitrodiresorcin:



Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_6N_4O_{12}$
C....	36·13	35·87 ⁰ / ₀	36·18
H....	1·76	1·69 ⁰ / ₀	1·50
N....	14·41	14·04 ⁰ / ₀	14·08
O....	—	—	48·24

Ausser der Analyse sprechen für die Ansicht, dass der vorliegende Körper ein Diphenylderivat sei, sein hoher Schmelzpunkt sowie der Umstand, dass es sich nicht weiter nitriren lässt. Er krystallisirt aus kochender Salpetersäure unverändert aus.

Kalialauge. Bringt man das Tetranitroresorcin mit kohlen-saurem Kali in Lösung, so krystallisirt beim Erkalten das schön roth gefärbte saure Salz in glänzenden Nadeln aus.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_4N_4O_{12}K_2$
K.....	17·50 ⁰ / ₀	16·49 ⁰ / ₀

Versetzt man dessen Lösung mit Ätzkali, so erhält man das neutrale Salz in dunkelgrünen, metallglänzenden Krystallnadeln.

Den mit alkoholischer Kalilauge aus dem Dinitrodiazoresorcin erhaltenen Körper B müssten wir seiner Entstehung und den Analysen nach für ein neues Dinitroresorcin halten.

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2$
C....	36·09	35·93	36·00
H....	2·18	2·50	2·00
N....	13·72	13·64	14·00
O....	—	—	48·00

Dagegen spricht aber der Umstand, dass concentrirte kochende Salpetersäure auf ihn vollständig ohne Wirkung ist, während man doch die Bildung von Styphninsäure erwarten müsste.

Er bildet hellbraune, grosse, glänzende Blättchen, schmilzt bei 210° und ist sublimirbar. Er ist in siedendem Wasser sehr schwer, in Alkohol leichter löslich.