

## Über Resorcinäther.

Von **Karl Hazura** und **Paul Julius**.

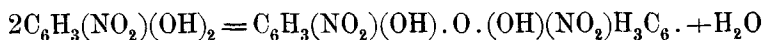
(Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. techn. Hochschule in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. April 1884.)

### a) Über einen Nitroresorcinäther.

Wie der Eine von uns gefunden hat, gibt das bei 115° schmelzende, nichtflüchtige Mononitroresorcin bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure neben Nitroresorcinsulfosäure einen zweiten Körper. Die geringe Menge desselben, die damals zu Gebote stand, war zur genauen Untersuchung nicht hinreichend und erlaubte dem Verfasser nur zwei Analysen zu machen, aus denen er zu schliessen dürfen glaubte, dass dieser Körper ein Dinitrodioresorcin sei.<sup>1</sup>

Wir haben nun die Darstellungsweise dieses Körpers in einer Weise abgeändert, dass wir 35–50% Ausbeute erhalten, und so in der Lage waren, denselben etwas näher zu studiren und ihn als Nitroresorcinäther zu erkennen. Seine Entstehung aus Nitroresorcin deuten wir folgendermassen:



Darstellung des Nitroresorcinäthers: Je ein Gramm des aus Toluol umkrystallisirten Mononitroresorcins wird in fein gepulvertem Zustande in einer Eprouvette mit 2½ Cc. rauchender Schwefelsäure geschüttelt. Nach wenigen Secunden hat sich das Nitroresorcin unter Wärmeentwicklung gelöst. Die Lösung wird sofort in Wasser eingegossen, wobei sich der Nitroresorcinäther

---

<sup>1</sup> Wie sich im Laufe der vorliegenden Untersuchung herausstellte, waren diese Analysen nicht richtig. Die Substanz ist nur unter besonderen Vorsichtsmassregeln zu verbrennen.

in licht ziegelrothen, mikroskopisch kleinen Nadeln ausscheidet, während die Nitroresorcinsulfosäure in Lösung verbleibt. Lässt man aber die schwefelsaure Lösung des Nitroresorcins auch nur kurze Zeit stehen, so geht auch der Nitroresorcinäther in die Sulfosäure über.

Der ausgefällte Nitroresorcinäther wurde beim Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle je nach der Dauer des Kochens entweder in wasserfreien, licht rosarothern, nadelförmigen oder wasserhaltigen, braunrothen, warzenförmigen Krystallen erhalten.

Die Analyse der lichten Krystalle ergab folgende Zahlen:

Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_6(NO_2)_2(OH)_2O$ .
I	II	
C . . . 49·43	49·17	49·32
H . . . 3·05	3·03	2·74

Die braunrothen Krystalle enthalten ein Molekül Wasser. Bei 120°C. getrocknet verloren sie:

Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_6(NO_2)_2(OH)_2O + 1aq$
H <sub>2</sub> O . . . . . 5·87	5·80

Die getrockneten Krystalle gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_6(NO_2)_2(OH)_2O$ .
C . . . . . 49·23	49·32
H . . . . . 3·08	2·74.

Der Nitroresorcinäther ist in Wasser und Alkohol schwer löslich, unlöslich in Äther, leicht löslich in Ammoniak und aus dieser Lösung durch Essigsäure wieder fällbar. Er bräunt sich bei 170° und verkohlt beim stärkeren Erhitzen, ohne zu schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich auf und fällt bei Zusatz von Wasser unverändert wieder heraus.

Beweisend für die Ansicht, dass der beschriebene Körper ein Nitroresorcinäther ist, sind seine Barytsalze und das Verhalten gegen Salpetersäure.

## Salze des Nitroresorcinäthers.

Der Nitroresorcinäther löst sich in Kali- und Natronlauge auf. Diese Lösungen zersetzen sich aber beim Eindampfen, so dass wir Kali- und Natronsalze nicht erhalten konnten. Dagegen gelingt es leicht, Barytsalze darzustellen, wenn man eine heisse, wässrige Lösung von einem Molekül des Nitroresorcinäthers mit einer Lösung von genau einem oder einem halben Molekül Ätzbaryt versetzt und bis zur Krystallisation auf dem Wasserbade concentrirt.

Neutrales Salz.  $C_{12}H_6(NO_2)_2O_2Ba.O + 5\frac{1}{2}aq$ . Es krystallisiert in braungelb gefärbten, perlmutterartig glänzenden Nadeln. Es ist in Wasser leicht löslich. Bei  $110^\circ C$ . getrocknet, verliert es:

Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_6(NO_2)_2O_2Ba.O + 5\frac{1}{2}aq$
$H_2O \dots \dots 19 \cdot 25$	$18 \cdot 82$

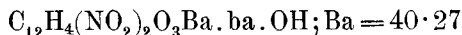
Das getrocknete Salz gab:

Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_6(NO_2)_2O_2Ba.O$
$Ba \dots \dots 31 \cdot 79$	$32 \cdot 08$

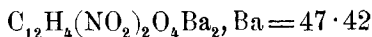
Saures Salz.  $C_{12}H_6(NO_2)_2(OH).Oba.O + 1aq$ . Es krystallisiert in braungelb gefärbten Nadeln, und ist in Wasser leicht löslich. Das lufttrockene Salz gab:

Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_6(NO_2)_2OH.Oba.O + 1aq$
$Ba \dots \dots 18 \cdot 55$	$18 \cdot 14$

Es gelang uns nicht, ein Salz mit höherem Barytgehalt herzustellen. Auch damit ist die frühere Ansicht des Einen von uns widerlegt, dass der beschriebene Körper ein Dinitrodiresorcin sei, da dasselbe noch Salze mit einem grösseren Barytgehalte



und

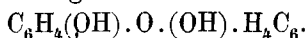


geben müsste.

## Einwirkung von Salpetersäure.

Dass unser Nitroresorcinäther in der That ein Derivat des Benzols und nicht des Diphenyls ist, ergibt sich auch aus seinem Verhalten gegen Salpetersäure.

Wenn man ihn mit concentrirter Salpetersäure im Überschusse versetzt, so tritt schon nach einigen Minuten eine stürmische Reaction ein. Es entweicht Untersalpetersäure und die Temperatur steigt bis auf 95°. Die Lösung giesst man dann in Wasser ein, concentrirt auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation und erhält zunächst orange gefärbte Nadeln, welche den Schmelzpunkt 175·5°C. zeigen und ein in Wasser schwer lösliches Barytsalz mit  $Ba = 35·33$  geben. Diese Krystallisation ist also Trinitroresorcin, welches den Schmelzpunkt 176°C. besitzt, und dessen Barytsalz  $C_6H(NO_2)_3BaO_2$  35·13 Ba enthält. Ausser Trinitroresorcin entstanden noch andere bei 104°—105° schmelzende Producte, auf deren Untersuchung aber nicht eingegangen wurde.

**b) Neue Bildungsweisen des Resorcinäthers**

Es schien uns nicht ohne Interesse, aus Resorcindisulfosäure und Resorcin ein Resorcinsulfätherresorcin zu bereiten, analog dem von Eugen Fischer aus Phenantrendisulfosäure und Resorcin erhaltenen, angeblichen Phenantrensulfätherresorcin.

20 Grm. Resorcindisulfosäure (1 Molekül) wurden mit 16·5 Grm. (2 Moleküle) Resorcin bis auf 190°C. erhitzt. Dabei entweicht neben Wasserdämpfen auch schweflige Säure. Die cantharidenartig glänzende Masse wurde mit verdünnter Natronlauge ausgekocht. Aus der filtrirten Lösung fiel nach dem Neutralisiren des Alkalis ein rothbrauner, flockiger Niederschlag aus. Derselbe gab bei der Analyse 3·4 Theile Schwefel, während einem Resorcinsulfätherresorcin über 14 Theile Schwefel entsprechen würden. Aber auch dieser Schwefel lässt sich durch wiederholtes Lösen in verdünnter Natronlauge und Fällen mit Salzsäure entfernen. Der so gereinigte Körper gab bei der Analyse Zahlen,

welche mit den von Barth und Weidel<sup>1</sup> für ihren „Diresorcinäther“ gefundenen nahezu übereinstimmen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_8(OH)_2 \cdot O$ .
C . . . . .	70·86	71·29
H . . . . .	4·87	4·95

Auch die physikalischen Eigenschaften unseres Körpers stimmten vollkommen mit den Eigenschaften des uns von den Herren Barth und Weidel freundlichst zur Verfügung gestellten Diresorcinäthers überein.

Da wir nun aus Resorcin und Resorcindisulfosäure kein Sulfeyn, sondern Resorcinäther bekamen, so lag die Vermuthung nahe, dass auch Eugen Fischer<sup>2</sup> in seinem Phenantrensulfeynresorcin nur unreinen Resorcinäther in Händen gehabt haben.

Wir haben den Versuch Eugen Fischer's genau nach seinen Angaben wiederholt und das Product durch mehrmaliges Lösen in verdünnter Natronlauge und Fällen mit Salzsäure ebenfalls schwefelfrei erhalten können und dasselbe sowohl durch die Analyse als auch durch die Vergleichung aller seiner Eigenschaften mit dem Diresorcinäther von Barth und Weidel identificirt.

Nach diesem Ergebnisse des Versuches darf, wie wir glauben, die Existenz des Phenantrensulfeynresorcins überhaupt in Frage gestellt werden.

<sup>1</sup> Berl. Ber. 9. 308.

<sup>2</sup> Berl. Ber. 13. 317.