

Über einige Derivate der Resorcindisulfosäure

von

Ferdinand Ulzer.

Aus dem Laboratorium f. allg. u. anal. Chemie an der k. k. technische Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. November 1888.)

Heinrich Fischer hat im Jahre 1881 eine Mittheilung über resorcinsulfosaure Salze veröffentlicht,¹ in welcher er neben anderen Mittheilungen auch die Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf resorcindisulfosaures Kali beschreibt. Er erhielt hiebei ein stickstoffhaltiges Reactionsproduct, konnte jedoch aus der Analyse desselben zu keiner definitiven Ansicht über dessen Formel gelangen. Nach den Eigenschaften dieser Verbindung schien es mir keinem Zweifel zu unterliegen, dass dieselbe ein Salz der Nitrosoresorcindisulfosäure sei. Die Nitrososulfosäuren von Phenolen verdienen aber insofern eine besondere Beachtung, als sie die Ausgangspunkte zur Herstellung eigenthümlicher Farbstoffe bilden, von denen das Naphtolgrün, das Eisennatronsalz der Nitroso- β -naphtolsulfosäure ausgedehnte technische Verwendung findet.

Die Vorschrift, welche Fischer zur Bereitung seiner stickstoffhaltigen Verbindung gegeben hat, in welcher sich ein Druckfehler eingeschlichen haben dürfte, da die vorgeschriebene Menge von Kaliumnitrit nicht hinreicht, um auch nur den zehnten Theil des verwendeten resorcindisulfosauren Kali's in die Nitrosoverbindung zu verwandeln, habe ich entsprechend abgeändert und bei Einhaltung der folgenden Verhältnisse gute Ausbeuten erhalten: Eine Lösung von 100g resorcindisulfosaurem Kali in

¹ Monatshefte f. Chemie, II. Bd. 1881, S. 331.

etwa 400cm^3 Wasser wurde mit 15cm^3 Eisessig angesäuert und dazu unter beständigem Umrühren eine Lösung von 20 g Kaliumnitrit in etwa 50cm^3 Wasser getropft. Die Flüssigkeit färbte sich dunkelviolet, und wurde durch einige Stunden in mässiger Wärme stehen gelassen und hierauf in Eiswasser gekühlt, wobei sich violette Krystalle abschieden, die sich nach dem Umkrystallisiren aus Wasser als nitrosoresorcindisulfosaures Kali erwiesen. Die eingedampften Mutterlauge lieferten eine weitere Partie dieses Salzes. Die Analyse der im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrockneten Krystalle ergab folgende Zahlen, welche von denen Fischer's nicht unerheblich abweichen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}(\text{SO}_3\text{K})_2(\text{OH})(\text{OK})\text{NO}$
Kalium	28·62%	28·38%
Schwefel	15·20 „	15·49 „
Stickstoff	3·81 „	3·39 „
Kohlentstoff	17·32 „	17·42 „
Wassertstoff	0·70 „	0·48 „
Sauerstoff	34·35 „	33·84 „

Die Eigenschaften dieses Salzes fand ich mit Fischer's Angaben übereinstimmend; es ist in heissem Wasser leicht löslich, unlöslich in Alkohol, verpufft beim Erhitzen und gibt mit den meisten schweren Metallsalzen Niederschläge.

Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd.

Der Nachweis, dass das violette Salz wirklich eine Nitrosoverbindung sei, liess sich durch Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd erbringen, da Edmund Ehrlich¹ gezeigt hat, dass sich Mononitrosoresorcin in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsperoxyd leicht zu Nitroresorcin oxydiren lässt. In gleicher Weise ist die Nitrosoresorcindisulfosäure in Nitroresorcindisulfosäure überführbar. 50 g nitrosoresorcindisulfosaures Kali wurden in einem Liter Wasser gelöst, und nach Zusatz von 100 cm^3 zehnpcentiger Kalilauge mit einem Liter einer dreipcentigen

¹ Monatshefte f. Chemie, Bd. VIII. S. 425.

Lösung von Wasserstoffsuperoxyd bis zum Aufhören der Gasentwicklung gekocht. Hierbei nahm die Flüssigkeit eine gelbrothe Farbe an. Nach Absättigung des freien Alkalis durch Schwefelsäure wurde die Flüssigkeit concentrirt und schied beim Erkalten schön goldgelbe, säulenförmige Krystalle ab, deren Messung Herr Arthur Gehmacher vorzunehmen so freundlich war, wobei er sich Wollaston's Reflexionsgoniometers bediente. Die dabei gefundenen Resultate, welche sich auf die Winkel beziehen, welche die Prismenflächen, deren Anzahl sechs beträgt, mit einander einschliessen, sind in der folgenden Tabelle gegeben:

Flächensymbole	1. Messung	2. Messung	3. Messung
$a_1 : m_1$	65°35'	64°32'	64°32'
$m_1 : m_2$	64 23	64 23	64 25
$m_2 : a_2$	50 54	50 51	50 53
$a_2 : m_3$	65 1	64 17	64 25
$m_3 : m_4$	64 32	65 17	65 10
$m_4 : a_1$	50 35	50 40	50 35

Die Analyse ergab die für das normale nitroresorcindisulfosäure Kali erwarteten Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(SO_3K)_2(OH)_2NO_2$
Kalium	20·29%	19·99%
Schwefel	16·61 „	16·36 „
Stickstoff	3·81 „	3·58 „
Kohlenstoff	18·26 „	18·40 „
Wasserstoff	0·95 „	0·77 „
Sauerstoff	40·08 „	40·90 „
	<hr/> 100·00%	<hr/> 100·00%

Die Ausbeute war nahezu die berechnete. Statt des Wasserstoffsuperoxydes kann auch eine zweiprocentige Lösung von Kaliumpermanganat verwendet werden. Die wässrige Lösung dieses Kaliumsalzes wird durch Eisenchloridlösung dunkelblutroth gefärbt. Erwärmt man das Salz vorsichtig mit rauchender

Salpetersäure, so löst es sich darin unter starker Gasentwicklung auf. Beim Eingiessen der Lösung in Wasser scheiden sich feine nadelförmige Krystalle aus, welche bei 75.5° C. schmelzen und sich identisch mit Styphninsäure erwiesen.

Amidoresocindisulfosäure.

Kocht man nitroresorcindisulfosaures Kali mit Zinn und Salzsäure, so tritt bald Entfärbung der Lösung ein. Man entfernt das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, filtrirt und dampft im Wasserstoffstrome ein. Die concentrirte Lösung liefert beim Erkalten feine seidenförmige Nadeln von saurem amidoresorcindisulfosaurem Kali $C_6H(OH)_2(SO_3H)(SO_3K)NH_2$. Die Analyse dieses Productes ergab folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(OH)_2(SO_3H)(SO_3K)NH_2$
Kalium	11.86%	12.10%
Schwefel	20.01 „	19.81 „
Stickstoff	4.57 „	4.33 „
Kohlenstoff	22.01 „	22.28 „
Wasserstoff	2.08 „	1.86 „
Sauerstoff	39.47 „	39.62 „

Die Ausbeute beträgt 80 Procent der berechneten. In der Lösung des Salzes liefern weder Barium-, noch Eisen- und Kupfersalzlösungen Niederschläge. Die freie Amidoresorcindisulfosäure lässt sich durch andauerndes Kochen der concentrirten Lösung ihres Kaliumsalzes mit einem Überschusse von Schwefelsäure gewinnen. Sie fällt beim Erkalten mit einem Gehalte von 3 Molekülen Krystallwasser aus, welches durch Trocknen über concentrirter Schwefelsäure nicht zu entfernen ist. Sie kann durch Umkrystallisiren aus Wasser, in welchem sie ziemlich leicht löslich ist, in schönen, seidenglänzenden Nadeln erhalten werden, und zersetzt sich bei 240° ohne vorher zu schmelzen. Von der Amidoresorcindisulfosäure ¹ unterscheidet sie sich durch die Löslichkeit in Wasser

¹ Siehe Hazura in d. Monatsheften 1883, S. 610.

und durch die Krystallform. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(SO_3H)_2(OH)_2NH_2 \cdot 3aq$
Schwefel	19·12 ⁰ / ₀	18·88 ⁰ / ₀
Stickstoff	4·40 „	4·13 „
Kohlenstoff	20·96 „	21·24 „
Wasserstoff	4·01 „	3·83 „
Sauerstoff	51·51 „	51·92 „
	100·00 ⁰ / ₀	100·00 ⁰ / ₀

Wird eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von amidoresorcindisulfosaurem Kali mit einer äquivalenten Menge von Kaliumnitrit in wässriger Lösung versetzt, so nimmt die Flüssigkeit erst eine grüne Färbung an, welche jedoch sehr rasch in eine grünlichgelbe übergeht. Concentriert man, so färbt sich die Flüssigkeit orange, und scheidet beim Erkalten gleichfarbige Krystalle aus, die nach oftmaligem Umkrystallisiren aus Wasser folgende Zusammensetzung zeigen:

Kalium	21·20 ⁰ / ₀
Schwefel	16·15 „
Stickstoff	7·40 „
Kohlenstoff	19·31 „
Wasserstoff	1·90 „
Sauerstoff	35·04 „

Die Beständigkeit dieser Verbindung gegen kochendes Ätzkali, mit welchem sie eine purpurrothe Lösung gibt, deutet darauf hin, dass keine Diazoverbindung vorliegt; der Körper dürfte daher eher zu den Azofarbstoffen zu zählen sein, denn die Bildung eines solchen erscheint unter den beschriebenen Bedingungen leicht verständlich. Beim Kochen der alkalischen Lösung des Farbstoffes mit Wasserstoffsperoxyd geht die erst purpurrothe Farbe in eine lichtgelbe über. Löst man den Farbstoff in Wasser, säuert mit Essigsäure an, kühlt in Eiswasser und setzt neuerdings Kaliumnitritlösung zu, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgrün.