

Über die Einwirkung von Salpetersäure auf β -Resorcylsäure und einige Derivate der letzteren

von

Franz v. Hemmelmayr.

Aus dem chemischen Laboratorium der Landesoberrealschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Oktober 1903.)

Allgemeiner Teil.

Nitroderivate von Dioxybenzoesäuren sind nur bei der Protokatechusäure und α -Resorcylsäure, beziehungsweise deren Äthersäuren bekannt.

Nachdem ich zur Durchführung einiger hier nicht näher zu beschreibender, bisher auch leider erfolgloser Versuche Nitro-, beziehungsweise Amido- β -Resorcylsäure benötigte, so habe ich vorerst die Einwirkung von Salpetersäure auf die β -Resorcylsäure studiert.

Die Einwirkung der Salpetersäure verläuft, wie ja auch zu erwarten, je nach der Konzentration etwas verschieden. Salpetersäure von der Dichte 1·4 wirkt in der Kälte gar nicht auf die β -Resorcylsäure ein; wird aber die Reaktion durch gelindes Erwärmen eingeleitet, so geht sie dann von selbst weiter. Als Reaktionsprodukte entstehen Mononitro- β -Resorcylsäure und Styphninsäure, die durch Krystallisation aus Wasser getrennt werden können. Durch Zusatz von rauchender Salpetersäure zur Säure von der Dichte 1·4 (am besten im Verhältnisse 2 : 3) kann man die Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur einleiten; die Reaktionsprodukte bleiben die gleichen. Rauchende Salpetersäure allein erzeugt andere, bisher noch

nicht näher untersuchte Verbindungen, ebenso auch heiße verdünnte Salpetersäure.

Die Mononitro- β -Resorcyssäure ist eine dreibasische Säure, denn sie liefert drei Reihen von Salzen. Von diesen Salzen sind aber nur die primären und sekundären beständig; die tertiären werden schon durch Kohlensäure zerlegt.

Die Darstellung der unlöslichen primären Salze geschah in der Weise, daß die Lösung des primären Ammoniumsalzes, das durch Eindunsten einer ammoniakalischen Lösung der Säure zur Trockene erhalten wird, mit der betreffenden Metallsalzlösung gefällt wurde. Dargestellt wurden das Baryum- und das Silbersalz. Die sekundären unlöslichen Salze entstehen durch Fällung einer überschüssiges Ammoniak enthaltenden, ammoniakalischen Lösung der Säure mit der Lösung des betreffenden Metallsalzes; auch hier wurden das Baryum- und das Silbersalz näher untersucht. Die Alkalisalze der Säure wurden entweder durch Fällung der alkoholischen Säurelösung mit Natriumäthylat oder mittels berechneter Mengen der betreffenden Base dargestellt.

Von den Estern der Säure wurde der Methylester nach der üblichen Methode mittels Chlorwasserstoff dargestellt. Auffallend ist, daß im Ester die Hydroxylwasserstoffatome leichter durch Metall ersetzbar zu sein scheinen als in der freien Säure.

Von besonderem Interesse erschien mir die Einwirkung von Methyljodid auf die Salze der Mononitro- β -Resorcyssäure.

Bekanntlich ist es weder Perkin¹ noch Gregor² gelungen, sowohl den Carboxyl- als auch die beiden Hydroxylwasserstoffatome durch Jodmethyl, beziehungsweise Jodäthyl zu methylieren, beziehungsweise zu äthylieren.

Nachdem nun die Nitrogruppe den sauren Charakter der Hydroxylgruppen verstärken mußte, so wäre zu erwarten gewesen, daß der Ersatz hier leichter stattfinden sollte.

Dies war aber nicht der Fall, im Gegenteile, die Methylierung war noch unvollkommener wie bei der β -Resorcyssäure.

¹ Journ. chem. soc., 67, 990.

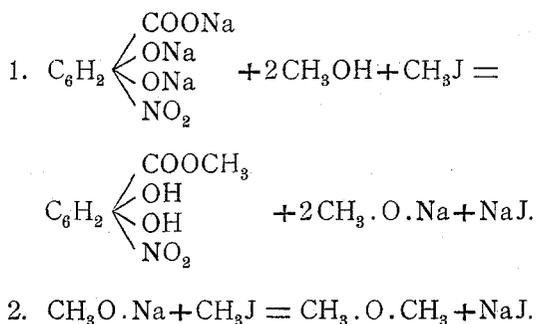
² Monatshefte für Chemie, 16, 881.

Die Einwirkung von überschüssigem Methyljodid auf das tertiäre Natriumsalz der Nitro- β -Resorcylsäure, bei Gegenwart von Natriummethylat im geschlossenen Rohre bei 130° , lieferte neben ziemlich viel unveränderter Nitro- β -Resorcylsäure bloß den Methylester derselben.

Das Auffallendste an der Reaktion ist, daß die Metallatome aus den Hydroxylgruppen ausgetreten sein mußten, ohne daß Ersatz durch Methyl stattgefunden hatte. Denn da die sekundären Salze sich schon in geringen Mengen durch ihre orangefarbene Farbe verraten, konnte das schwach gelbe Reaktionsprodukt keine irgendwie erheblichen Mengen davon enthalten.

Als das sekundäre Baryumsalz der Nitro- β -Resorcylsäure mit überschüssigem Methyljodid und etwas absolutem Methylalkohol (ohne diesen Zusatz findet keine Einwirkung statt) auf 130° im geschlossenen Rohre erhitzt wurde, konnte das gleiche Resultat erhalten werden; es war ein Teil der Säure unverändert geblieben, während der andere Teil in Methylester verwandelt worden war. Auch hier konnte schon aus dem Umstande, daß der Rohrinhalt flüssig¹ geworden war, geschlossen werden, daß der größte Teil des Baryums in Baryumjodid übergegangen war.

Was die Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinung anbelangt, so glaube ich, daß es vielleicht am naheliegendsten ist, anzunehmen, daß das Natrium-, beziehungsweise Baryumsalz mit dem Methylalkohol bei Gegenwart von Jodmethyl unter Bildung von Dimethyläther reagiert.



¹ Ein besonderer Versuch ergab, daß beim Erhitzen mit Methylalkohol allein auf 140° keine Lösung des Salzes eintritt.

Daß der Methylalkohol bei der Reaktion eine Rolle spielt, geht schon daraus hervor, daß sich das Baryumsalz mit Jodmethyl allein, wenigstens bei der Versuchstemperatur von 130°, überhaupt nicht umsetzt; andererseits deutet das beim Öffnen der Rohre unter starkem Drucke entweichende, brennbare Gas auf die Entstehung von Dimethyläther hin. Sonderbar bleibt trotz alledem noch, daß auch die Bildung des Methylesters nicht quantitativ erfolgt.

Einen näheren Einblick in die Reaktion werden wohl erst weitere Versuche ergeben, wobei vor allem auch andere Dioxycbenzoesäuren in den Kreis der Untersuchung gezogen werden sollen. Nachdem die Methylierung der Hydroxylgruppe nicht gelang, wurde versucht, die Acetylierung derselben zu bewerkstelligen.

Es gelang nun zwar, ein Acetylprodukt zu erhalten, doch zeigte die Analyse, daß nur eine Hydroxylgruppe acetyliert worden war.

Wie locker gebunden diese eine Acetylgruppe überdies ist, zeigt schon der Umstand, daß schon Kochen mit Wasser Verseifung herbeiführt und auch beim Lösen in Ammoniak die Acetylgruppe quantitativ abgespalten wird.

Immerhin folgte aus diesem Versuche, daß es leichter gelingt, den Hydroxylwasserstoff zu acetylieren als zu methylieren, während eigentlich das Gegenteil zu erwarten gewesen wäre, denn daß die Nitro- β -Resorcyssäure eine starke Säure ist, geht schon daraus hervor, daß selbst ihr Monoacetylprodukt die Essigsäure im Natriumacetat verdrängt.

Um die Konstitution der Nitro- β -Resorcyssäure aufzuklären, beziehungsweise die Stellung der Nitrogruppe zu ermitteln, wurde zunächst die Reduktion zur Amido- β -Resorcyssäure vorgenommen. Man erhält beim Eindampfen der bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhaltenen Flüssigkeit direkt Krystalle des Chlorhydrates der Amidosäure; dieses Salz wird ebenso wie das Sulfat schon beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung der freien Amidosäure zerlegt. Beim Erhitzen zersetzt sich die Amidosäure unter Bildung einer dunklen Masse, die in Alkohol mit blauer Farbe löslich ist; eine praktische Bedeutung besitzt dieser Farbstoff nicht.

Durch Kaliumnitrit und Salzsäure läßt sich die Amidosäure diazotieren; man erhält eine krystallisierte Diazoverbindung, doch gelingt es nicht, daraus durch Kochen mit Wasser einen krystallisierten Körper zu gewinnen.

Es wird demnach die Stellung der Nitrogruppe auf andere Weise ermittelt werden müssen und werde ich hiezu zunächst die Überführung in eine Oxyphthalsäure ins Auge fassen.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von starker Salpetersäure ($d = 1.4$) auf die β -Resorcylsäure.

20 g β -Resorcylsäure wurden mit 100 cm^3 Salpetersäure ($d = 1.4$) übergossen und hierauf so lange erwärmt, bis Reaktion eintrat. Sobald die anfangs äußerst stürmische Entwicklung rotbrauner Dämpfe nachgelassen hatte, wurde mit kaltem Wasser verdünnt, nach einigem Stehen die ausgeschiedenen Krystalle mittels der Pumpe filtriert und hierauf mit Wasser gut gewaschen.

Krystallausscheidung und Mutterlauge wurden getrennt verarbeitet.

a) Untersuchung des krystallinischen Rückstandes.

Die gut gewaschene Krystallmasse wurde in siedendem Wasser gelöst und dann die Lösung in der Weise erkalten gelassen, daß von Zeit zu Zeit von den mittlerweile ausgefallenen Krystallen abfiltriert wurde. Auf diese Weise wurden drei Fraktionen erhalten, die sämtlich aus strohgelben länglichen Blättchen bestanden, die bei 215° schmolzen.

Wird zur Lösung eine größere Menge Wasser verwendet als es unbedingt erforderlich ist, so scheiden sich zum Schlusse lange, sehr hellgelb gefärbte Nadeln aus, die mitunter sogar fast farblos auftreten. Da diese Nadeln denselben Schmelzpunkt zeigen wie die Blättchen, so liegt zweifellos die gleiche Substanz vor. Ich konnte überdies auch zeigen, daß man es ganz in der Hand hat, bei der Krystallisation bloß Blättchen oder bloß Nadeln zu erhalten. Bei starker Verdünnung, wo die Ausscheidung naturgemäß erst bei niedrigerer Temperatur erfolgt,

erhält man nämlich nur die nadelförmigen Krystalle, während aus konzentrierten Lösungen auch dann fast ausschließlich Blättchen ausfallen, wenn man ursprünglich Nadeln gelöst hatte. Sowohl die Nadeln als auch die Blättchen enthalten Krystallwasser, das sie teilweise schon über Schwefelsäure verlieren.

- I. 0·5704 g lufttrockener Substanz (Blättchen) verloren bei 110° 0·0305 g Wasser.
 II. 0·2347 g Substanz (Blättchen) verloren bei 120° 0·013 g Wasser.
 III. 0·1511 g lufttrockener Substanz (Nadeln) verloren bei 110° 0·0082 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden ¹			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_7H_5NO_6 + \frac{1}{2}H_2O$
H ₂ O	5·34	5·54	5·43	4·33

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

- I. 0·2217 g bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·3443 g CO₂ und 0·0601 g H₂O,
 II. 0·2429 g bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·3736 g CO₂ und 0·0612 g H₂O.
 III. 0·5399 g bei 110° getrockneter Substanz gaben 36·8 cm³ feuchten N bei 18° C. und 744 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_7H_5O_6N$
C	42·35	41·95	—	42·21
H	3·01	2·80	—	2·52
N	—	—	7·28	7·03

Die Verbindung besitzt demnach die Zusammensetzung einer Mononitrodioxybenzoesäure (Mononitro-β-Resorcyssäure).

b) Untersuchung der Mutterlauge der Nitro-β-Resorcyssäure.

Aus der Mutterlauge schieden sich nach längerem Stehen wieder Krystalle aus, die abfiltriert wurden. Diese Krystalle (K)

¹ Die etwas zu großen Zahlen für das Krystallwasser rühren davon her, daß die Substanz schon bei 100° etwas sublimiert.

lassen sich durch heißes Wasser in zwei Fraktionen zerlegen, von denen die eine, aus nur sehr wenig Substanz bestehende, äußerst schwer löslich ist; sie wurde ihrer geringen Menge wegen vorläufig nicht weiter untersucht. Die zweite Fraktion besteht aus blätterigen Krystallen, die schon in kaltem Wasser ziemlich löslich sind, auf Zusatz von etwas Salpetersäure aber wieder ausfallen.

Der Schmelzpunkt dieser Substanz liegt bei 175° ; auch hier tritt vor dem Schmelzen teilweise Sublimation ein.

Eine N-Bestimmung lieferte folgende Zahlen:

0.5000 g Substanz gaben 74.8 cm^3 feuchten N, bei 16° C. und 744 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
N	17.05	17.14

Die Analyse weist also, ebenso wie der Schmelzpunkt, auf Styphninsäure hin. Hiemit stehen auch die übrigen Eigenschaften der Verbindung (Schwerlöslichkeit des Kaliumsalzes in Pottaschelösung, Explosivität der Salze) in Einklang.

Auf eine Erscheinung bei der Darstellung des styphninsäuren Silbers möchte ich bei dieser Gelegenheit hinweisen, da ich sie nirgends angeführt finde. Während nämlich das styphninsäure Silber aus viel heißem Wasser in baumförmig verzweigten, goldgelben Krystallbüscheln krystallisiert, erhält man aus konzentrierten Lösungen ein Gemisch braunroter Nadeln mit diesen goldgelben Büscheln. Beim Umkrystallisieren aus viel Wasser gehen die braunen Krystalle in die gelben über.

Neben Mononitro- β -Resorcyssäure und Styphninsäure entstehen noch sehr geringe Mengen anderer, bisher nicht näher untersuchter Substanzen, die durch Schmelzpunkt und Löslichkeit sich scharf von den beiden genannten Verbindungen unterscheiden und daher leicht davon getrennt werden können.

Wird die Einwirkung der Salpetersäure von der Dichte 1.4 längere Zeit durch Erhitzen unterstützt, so nimmt die Ausbeute an Mononitro- β -Resorcyssäure wesentlich ab und es

entsteht ein Gemisch derselben mit Styphninsäure und anderen nur schwierig voneinander zu trennenden Substanzen.

Um die Einleitung der Reaktion durch Erwärmen ganz zu vermeiden, habe ich der Salpetersäure ($d = 1.4$) rauchende Salpetersäure zugesetzt und es gelang dadurch in der Tat, die Reaktion auch ohne äußere Wärmezufuhr einzuleiten.

Am besten hat sich hierbei eine Mischung von 30 cm^3 Salpetersäure ($d = 1.4$) mit 20 cm^3 rauchender Säure für je 20 g β -Resorcylsäure erwiesen.

Die Reaktion tritt nach kurzer Zeit von selbst mit großer Heftigkeit unter Entwicklung einer großen Menge nitroser Dämpfe ein und erreicht bei häufigem Umschwenken des Kolbens, in dem die Reaktion vorgenommen wird, bald ein Ende. Der Inhalt wird mit Wasser verdünnt, abgesaugt und der Rückstand durch Umkrystallisieren gereinigt. Beim Umkrystallisieren ist es zweckmäßig, gerade nur so viel heißes Wasser zu verwenden, als zur Lösung der Hauptmasse nötig ist, um dadurch eine geringe Menge eines rötlich gefärbten Nebenproduktes abzutrennen. Eine genauere Untersuchung der Nebenprodukte unterblieb, da diese Methode lediglich zur Darstellung der Mononitro- β -Resorcylsäure benützt wurde. Die Ausbeute an dieser Verbindung betrug 60 bis 70% der verwendeten Resorcylsäure.

Bei Verwendung verdünnter Salpetersäure bei höherer Temperatur entsteht je nach der Verdünnung und der Dauer des Kochens wenig oder gar keine Nitroresorcylsäure, sondern es bilden sich andere, ebenfalls noch nicht näher untersuchte Produkte.

Salze der Mononitro- β -Resorcylsäure.

a) Natriumsalze.

Sekundäres Natriumsalz $\text{C}_7\text{O}_6\text{NH}_3\text{Na}_2$. Dieses Natriumsalz wurde gelegentlich eines Methylierungsversuches der Säure erhalten. Als nämlich eine Lösung von 2 g Nitroresorcylsäure in 150 cm^3 Methylalkohol mit 50 cm^3 Natriummethylat (enthaltend 1 g Natrium) versetzt wurde, entstand eine klare orangerote Flüssigkeit, aus der sich beim Kochen am Rückfluß-

kühler¹ ein braunroter Niederschlag ausschied, der beim weiteren Kochen heller wurde und sich schließlich in ein orangefarbenes Krystallpulver verwandelte.

Dieses Krystallpulver war das sekundäre Natriumsalz der Nitroresorcyssäure.

0·2766 g bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·1580 g Natriumsulfat.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7O_6NH_3Na_2$
Na	18·50	18·92

Das sekundäre Natriumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol unlöslich, so daß es auf Zusatz von Alkohol zur wässrigen Lösung ausgeschieden wird. Die wässrige Lösung besitzt orangefarbene Farbe und wird auf Zusatz von Natronlauge dunkler rot gefärbt, indem sich das tertiäre Natriumsalz bildet.

Tertiäres Natriumsalz $C_7O_6NH_2Na_3$. Dieses Salz kann aus dem sekundären durch Zusatz von Natronlauge und Alkohol erhalten werden. Der braunrote Niederschlag lieferte nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol bei der Analyse folgende Zahlen:

0·2648 g bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·2185 g Na_2SO_4 .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7O_6NH_2Na_3$
Na	26·73	26·03

Das tertiäre Natriumsalz kann auch direkt durch Fällung einer alkoholischen Lösung von Nitroresorcyssäure mit Natriumäthylatlösung erhalten werden. Allerdings scheint hierbei immer etwas des sekundären Salzes beigemischt zu sein, da die Analyse etwas (zirka 1%) zu niedrige Werte lieferte.

¹ Das gleichzeitig zugesetzte Jodmethyl ist wohl ohne Einfluß auf die Salzbildung.

0·2629 g bei 120° getrocknetes Salz gaben 0·2007 g Na_2SO_4 .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_7\text{O}_6\text{NH}_2\text{Na}_3$
Na	24·72	26·03

Das tertiäre Natriumsalz besitzt braunrote Farbe, ist kristallinisch und in Wasser sehr leicht löslich.

b) Kaliumsalze.

Um die Kaliumsalze darzustellen, wurde wasserfreie analysenreine Nitroresorcyssäure mit der für 3 Atome Wasserstoff berechneten Menge von titrierter Kalilauge versetzt und die Lösung eingedunstet. Hierbei schieden sich nadelförmige orangegelbe Krystalle aus, die abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen wurden (I). Aus der Mutterlauge konnte durch Alkohol ein orangeroter, aus Nadeln bestehender Niederschlag (II) abgeschieden werden. Beide Substanzen sind in Wasser äußerst leicht mit orangeroter Farbe löslich, sind aber, wie folgende Analysen zeigen, keine einheitlichen Verbindungen.

0·5549 g von I, bei 120° getrocknet, gaben 0·3781 g K_2SO_4 .

0·4663 g von II, bei 120° getrocknet, gaben 0·3489 g K_2SO_4 .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$\text{C}_7\text{O}_6\text{NH}_3\text{K}_2$	$\text{C}_7\text{O}_6\text{NH}_2\text{K}_3$
K	30·54	33·54	28·36	37·38

Es scheint demnach, daß beim Verdunsten der Lösung durch die Kohlensäure der Luft eine teilweise Zersetzung stattgefunden hat. Durch Einhaltung bestimmter Bedingungen wäre es wohl möglich gewesen, reine Kaliumsalze zu erhalten, doch wurden diese Bemühungen nicht weiter fortgesetzt, da schon durch die Analyse der Natriumsalze die Möglichkeit der Darstellung tertiärer Alkalisalze nachgewiesen war.

c) Ammoniumsalze.

Wird die Nitroresorcyssäure mit Ammoniak übergossen, so färbt sie sich unter starker Erhitzung orangerot und geht auf Zusatz von Wasser leicht in Lösung. Diese Lösung enthält das sekundäre Ammoniumsalz, denn, wie später gezeigt werden wird, erhält man daraus durch Fällung mit Baryumchlorid das sekundäre Baryumsalz.

Wird die orangefarbene Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten gelassen, so hinterbleiben gelbe Nadeln, die sich in Wasser mit gelber Farbe lösen; da diese Lösung mit Baryum- und Silbersalzen die betreffenden primären Salze der Nitroresorcyssäure liefern, ist der Schluß gerechtfertigt, daß der Verdunstungsrückstand aus dem primären Ammoniumsalz der genannten Säure besteht. Es wird also, analog wie bei anderen Nitrokörpern, beim Verdunsten Ammoniak abgespalten.

d) Baryumsalze.

Primäres Baryumsalz $(C_7O_6NH_4)_2Ba + 3H_2O$. Dieses Salz wird erhalten indem man die Lösung der Säure in Ammoniak verdunsten läßt, den Rückstand in Wasser löst und mit Baryumchlorid versetzt. Es entsteht ein gelber Niederschlag, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und dann aus heißem Wasser umkrystallisiert wird. Man erhält dann das Barytsalz in Form gelber Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heißem ziemlich leicht löslich sind; beim Trocknen bei 120° verliert das Salz sein Krystallwasser und wird dabei orangegeb.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

- I. 0.6604 g verloren bei 120° C . 0.0834 g an Gewicht.
 II. 0.5770 g bei 120° getrockneter Substanz gaben 0.2508 g BaSO_4 .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7O_6NH_4)_2Ba + 3H_2O$
H ₂ O	12.63	13.04
Ba	25.58	25.75

Sekundäres Baryumsalz $(C_7O_6NH_3)_2Ba_2 + 10H_2O$. Diese Verbindung kann auf zwei Arten dargestellt werden, entweder durch Zersetzung von in kochendem Wasser aufgeschlammtem Baryumcarbonat durch die freie Säure oder durch Fällung einer ammoniakalischen Lösung derselben mit Baryumchlorid.

Das sekundäre Baryumsalz ist in kaltem Wasser unlöslich, aber auch in heißem bedeutend schwerer löslich als das primäre. Aus der heiß gesättigten Lösung scheidet es sich beim Erkalten erst nach längerer Zeit in Form von im auffallenden Lichte rot, im durchfallenden orange gefärbten, prismatischen Krystallen aus, die 10 Moleküle Wasser enthalten.

I. 0·8167 g verloren bei 120° C. 0·1389 g H₂O.

II. 0·6428 g bei 120° getrockneter Substanz (aus dem Ammoniumsals) gaben 0·4462 g BaSO₄.

III. 0·7025 g bei 120° getrockneter Substanz (aus Baryumcarbonat) gaben 0·4864 g BaSO₄.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$(C_7O_6NH_3)_2Ba_2 + 10H_2O$
H ₂ O	20·89	—	—	21·20
Ba	—	40·86	40·74	40·91

Anmerkung. Die Darstellung eines tertiären Barytsalzes gelang nicht, denn als eine gewogene Menge freier Säure mit berechneten Mengen titrierten reinen Barytwassers versetzt wurde, entstand ein Salz, das sich beim Trocknen an der Luft sichtbar veränderte¹ und durch Salpetersäure unter Kohlenoxydentwicklung zersetzt wurde.

e) Silbersalze.

Primäres Silbersalz $C_7O_6NH_4Ag$. Wird die Lösung des primären Ammoniumsalses mit Silbernitratlösung versetzt, so entsteht ein gelber Niederschlag, der durch Umkrystallisieren

¹ Indem allmählich rotorangefarbene größere Krystalle vom Aussehen des sekundären Salzes sich bildeten.

aus heißem Wasser, worin er ziemlich leicht löslich ist, in Form von gelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln erhalten werden kann.

0·6537 g des bei 110° getrockneten Salzes lieferten 0·3028 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7O_6NH_4Ag$
Ag	34·87	35·27

Sekundäres Silbersalz $C_7O_6NH_3Ag_2$. Wird die Lösung des neutralen Ammoniumsalzes mit wenigen Tropfen Ammoniak und hierauf mit Silbernitratlösung versetzt, so entsteht ein orangefarbener Niederschlag, der unter dem Mikroskope keine Krystallstruktur erkennen läßt. In Wasser ist dieser Niederschlag so schwer löslich, daß eine Reinigung durch Umkrystallisieren nicht vorgenommen werden konnte, umso mehr als dabei teilweise Zersetzung zu befürchten war. Es wurde also der amorphe Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gründlich gewaschen und dann nach dem Trocknen analysiert.

0·8467 g bei 110° getrockneter Substanz gaben 0·5677 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7O_6HN_3Ag_2$
Ag	50·45	52·30

Beim Erhitzen zersetzt sich das Silbersalz stürmisch unter Hinterlassung einer voluminösen Masse, weshalb die gewöhnliche Analysenmethode nicht anwendbar erschien.

Mononitro- β -Resorcylsäuremethylester.

Die Darstellung des Esters geschah nach der üblichen Methode durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die absolut methylalkoholische Lösung der Säure. Nachdem der Ester in kaltem Methylalkohol nur schwer löslich ist, gelangt er hiebei nahezu analysenrein zur Ausscheidung.

Er krystallisiert beim Erkalten seiner heißen methylalkoholischen Lösung in farblosen glänzenden Blättchen, die bei 167° schmelzen.

In kaltem Wasser ist er fast gar nicht und auch in heißem nur sehr schwer löslich; Methylalkohol und Äthylalkohol nehmen in der Kälte ebenfalls nur wenig davon auf, in der Hitze sind aber ziemlich bedeutende Mengen darin löslich.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0·2069 g bei 100° getrockneter Substanz (wobei ein geringer Verlust durch Sublimation eintritt) gaben 0·3416 g CO₂ und 0·0697 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₇ NO ₆
C	45·03	45·07
H	3·74	3·29

Der Methylester löst sich in Ammoniak mit orangegelber Farbe; wird diese Lösung mit Baryumchlorid versetzt, so entsteht ein orangefarbener Niederschlag, der nach einigem Stehen unter dem Mikroskope sehr feine gelbe Nadeln erkennen läßt.

Behufs Analyse wurde eine gewogene Menge des getrockneten Baryumsalzes mit Salpetersäure zersetzt, nach Zugabe einer größeren Menge Wasser längere Zeit gekocht und hierauf von dem ausgeschiedenen Ester abfiltriert. Im Filtrate wurde das Baryum wie gewöhnlich bestimmt.

1·0500 g bei 120° getrocknetes Salz gaben 0·6882 g BaSO₄.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ O ₆ NH ₃ Ba
Ba	38·59	39·37

Es sind demnach beide Hydroxylwasserstoffatome durch Baryum ersetzt worden, was umso auffälliger ist, als bei der freien Säure dieser Ersatz nicht gelang.

Einwirkung von Methyljodid auf das tertiäre Natriumsalz der Nitro-β-Resorcylsäure.

5 g tertiäres Natriumsalz (vor der Verwendung analysiert) wurden mit 35 cm³ Natriummethylat (2 g Natrium enthaltend) und 20 g Methyljodid 5 Stunden im geschlossenen Rohr auf

110° und dann weitere 2 Stunden auf 130° erhitzt. Der Rohrinhalt bildet nach dem Erhitzen eine weiche krystallinische, von Flüssigkeit durchtränkte Masse.

Nach dem Öffnen (starker Druck im Inneren) wurde die Krystallmasse von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt und mit Wasser abgespült. Die Mutterlauge lieferte beim Abdampfen der Hauptmenge nach Natriumjodid nebst einer geringen Menge eines gefärbten, etwas verschmierten Rückstandes, der in Wasser unlöslich war. Seine Menge reichte zu einer genauen Untersuchung nicht aus, er war aber aller Wahrscheinlichkeit nach der Methylester der Nitroresorcylsäure.

Das Hauptreaktionsprodukt, die vorhin genannte Krystallmasse, wurde in heißem Methylalkohol gelöst und die Lösung erkalten gelassen.

Die geringe Menge der ausgeschiedenen blätterigen Krystalle zeigte den Schmelzpunkt 165 bis 170°, war also, worauf auch das Aussehen hinwies, Nitroresorcylsäuremethylester.

Durch Zusatz von Wasser zur methylalkoholischen Mutterlauge konnten nur noch sehr geringe Mengen Substanz vom Schmelzpunkte 157° (unscharf) gewonnen werden.

Nachdem die Hauptmenge des Reaktionsproduktes noch in der Lösung enthalten sein mußte, lag die Vermutung nahe, daß es in Form eines Natriumsalzes gelöst sei, da es doch nicht besonders wahrscheinlich erschien, daß ein in Wasser lösliches Methylierungsprodukt entstanden sein könnte. Es wurde deshalb mit Salzsäure angesäuert und in der Tat ein dicker gelblichweißer Niederschlag erhalten. Dieser wurde abgesaugt, zur Entfernung des Natriumchlorids mit Wasser angerührt, neuerdings abgesaugt und mit Wasser gründlich gewaschen.

Es hinterblieb ein feines Krystallpulver, das in Alkohol, worin es leicht löslich war, gelöst wurde; aus dieser Lösung schieden sich nach Zusatz von heißem Wasser beim Erkalten Krystalle aus, die unter dem Mikroskop als Nadeln und breite Blätter erschienen. Der Schmelzpunkt lag bei 217°.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

0·2322 g bei 110° getrockneter Substanz lieferten 0·0529 g H₂O und 0·3626 g CO₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5NO_6$
H	2·53	2·52
C	42·59	42·21

Die Substanz war demnach Nitro- β -Resorcylsäure. Die Analyse war vorwiegend deshalb gemacht worden, weil die Substanz, trotzdem ihr Schmelzpunkt auf unveränderte Säure hinwies, ihre Löslichkeit in heißem Wasser geringer schien. Das Ergebnis der Analyse gibt wohl auch hierfür eine Erklärung, denn das geringe Plus an Kohlenstoff ist ausreichend durch eine kleine Beimengung von Methylester erklärt; diese Beimengung mußte beim Lösungsversuche in der Eprouvette den Anschein einer geringeren Löslichkeit erwecken, während anderseits der scharfe Schmelzpunkt auf eine reine Substanz hinwies.

Um eine vollständige Methylierung zu erzielen, wurde bei einem neuen Versuche nach mehrstündigem Erhitzen das Rohr geöffnet, neuerdings Methyljodid zugesetzt und abermals 3 Stunden auf 140° erhitzt.

Der Rohrinhalt wurde dann filtriert und Filtrat (*F*) und Rückstand (*R*) getrennt untersucht.

Der Rückstand (*R*) wurde mit Wasser verrührt und dann filtriert. Aus diesem Filtrate konnte durch Salzsäure unveränderte Nitroresorcylsäure abgeschieden werden (durch den Schmelzpunkt und die Analyse des Baryumsalzes identifiziert), während der in Wasser unlösliche Anteil, die größere Menge bildend, als Nitroresorcylsäuremethylester (Identifizierung durch Löslichkeitsverhältnisse, Krystallform, Schmelzpunkt, Verseifbarkeit durch verdünnte Kalilauge und Schmelzpunkt des Verseifungsproduktes) erkannt wurde.

Das Filtrat (*F*) wurde eingedampft, der Rückstand mit Wasser unter Zusatz von etwas schwefliger Säure gut gewaschen. Das Ungelöste wurde durch heißes Wasser von etwas Schmiere getrennt und lieferte dann nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser Nadelchen, die bei 205° schmolzen (unscharf) und ebenfalls unveränderte Nitroresorcylsäure waren.

Es gelang die vollständige Methylierung also auch in diesem Falle nicht.

Ein Versuch, durch Anwendung höherer Temperaturen (160°) zum Ziele zu gelangen, schlug fehl, da hierbei so viel harzige und schmierige Nebenprodukte erhalten wurden, daß die Verarbeitung fast unmöglich wurde. Immerhin gelang es auch hier, die Entstehung des Methylesters nachzuweisen.

Einwirkung von Methyljodid auf das sekundäre Baryumsalz der Nitro- β -Resorcylsäure bei Gegenwart von Methylalkohol.

4 g sekundäres nitroresorcylsaures Baryum wurden mit 10 cm^3 Methyljodid und etwas absolutem Methylalkohol im geschlossenen Rohre 6 Stunden auf 130° erhitzt.

Nach dieser Zeit ist das feste Salz vollständig verschwunden und der Rohrinhalt vollständig flüssig geworden. Nach dem Öffnen des Rohres, wobei unter gewaltigem Zischen ein Gas, vermutlich Dimethyläther, entweicht, wurde der Inhalt auf dem Wasserbade abgedampft (Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur ändert am Resultate nichts, wie ein besonderer Versuch zeigte).

Der Rückstand wurde mit kaltem Wasser digeriert, das Ungelöstbleibende abfiltriert und mit etwas schwefliger Säure gewaschen. Im Filtrate konnte nur Baryumjodid aufgefunden werden.

Die schwach gelbliche, in Wasser unlösliche Masse löste sich in heißem Methylalkohol und aus dieser Lösung fielen beim Erkalten farblose (besonders wenn man beim Umkrystallisieren etwas Tierkohle zusetzt) Blättchen aus, die bei 167° schmolzen. Werden diese Krystalle mit etwas verdünnter Kalilauge gekocht, hierauf mit Salzsäure angesäuert und der ausfallende Niederschlag aus heißem Wasser krystallisiert, so erhält man Nadeln vom Schmelzpunkte 215° . Die genannten Krystallblättchen bestehen demnach zweifellos aus dem Methyl-ester der Nitroresorcylsäure (Schmelzpunkt 167° !).

Aus der Mutterlauge dieser Verbindung schied sich auf Zusatz von Wasser ein Krystallbrei aus, der durch Behandlung mit kaltem Methylalkohol in zwei Fraktionen, eine im genannten

Lösungsmittel leicht lösliche und in eine darin schwer lösliche, zerlegt werden konnte. Die schwer lösliche war ebenfalls der Nitroresorcylsäuremethylester, während die leicht lösliche aus freier Nitroresorcyssäure bestand.

Wird das sekundäre Baryumsalz mit Methyljodid allein, ohne Zusatz von Methylalkohol, auf 125° erhitzt, so tritt keine Veränderung ein, denn der Rohrinhalt zeigte nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser, abgesehen von der charakteristischen Krystallform auch die Zusammensetzung des unveränderten Salzes.

0.8807 g bei 120° getrockneter Substanz gaben 0.6111 g BaSO_4

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(\text{C}_7\text{O}_6\text{NH}_3)_2\text{Ba}_2$
Ba	40.82	40.89

Einwirkung von Essigsäureanhydrid (bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat) auf die Nitro- β -Resorcyssäure.

3 g Nitroresorcyssäure wurden mit 15 g Essigsäureanhydrid und 3 g entwässertem Natriumacetat $\frac{3}{4}$ Stunden am Rückflußkühler gekocht.

Das Reaktionsprodukt wurde hierauf einige Zeit mit absolutem Methylalkohol erhitzt, das ganze in eine flache Schale gegossen und an der Luft stehen gelassen, bis nahezu sämtliche Flüssigkeit verdunstet war. Der Rückstand ging beim Behandeln mit kaltem Wasser vollständig in (gelbe) Lösung; auf Zusatz von Salzsäure fiel aus dieser Lösung ein dicker, aus farblosen Nadeln bestehender Niederschlag aus, der abgesaugt wurde.

Die Krystalle, die den Schmelzpunkt 142° zeigten, wurden nun getrocknet und dann mit kochendem Benzol, worin die freie Nitroresorcyssäure nur sehr schwer löslich ist, behandelt.

Hiedurch wurde das ganze Reaktionsprodukt in zwei Anteile A und B, von denen A die zuerst erhaltene Lösung vorstellt, zerlegt. Aus der heißen benzolischen Lösung von A gelangte beim Erkalten ein Krystallpulver zur Ausscheidung,

das abermals durch kochendes Benzol in zwei Fraktionen zerlegt wurde. Aus diesen beiden Fraktionen wurden Krystalle erhalten, die sich beim Schmelzen vollständig gleichartig verhielten. Die Substanz verflüssigte sich bei 150° , wurde dann aber wieder undurchsichtig und erst bei 175° wieder durchsichtig. Daß die Substanz homogen ist, geht wohl aus dem vollkommen gleichen Verhalten beider Fraktionen beim Schmelzen hervor.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

0.2171 g bei 105° getrockneter Substanz gaben 0.0600 g H_2O und 0.3535 g CO_2 .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für ein Monoacetyl- produkt $C_9H_7NO_7$
H	3.07	2.90
C	44.41	44.81

Es lag demnach in der Fraktion A eine Monoacetylnitroresorcyssäure vor.

Die Fraktion B lieferte beim Erkalten farblose, glänzende, schuppige Krystalle, die bei 156 bis 157° schmolzen.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0.1979 g bei 105° getrockneter Substanz gaben 0.0469 g H_2O und 0.3185 g CO_2 .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für eine Monoacetyl- nitroresorcyssäure $C_9H_7NO_7$
H	2.63	2.90
C	43.89	44.81

Es war demnach diese Fraktion trotz der schöneren Krystallform und des schärferen Schmelzpunktes unreiner; nachdem die schwer lösliche Nitroresorcyssäure offenbar erst zuletzt in Lösung ging, war sie der verunreinigende Bestandteil, worauf auch die Analyse hinweist.

Die Monoacetylnitroresorcyssäure ist sehr leicht zersetzlich. Schon längeres Kochen mit Wasser führt Verseifung herbei, weshalb auch Wasser zum Umkrystallisieren nicht verwendet werden darf.

In kaltem Ammoniak löst sich die Verbindung mit orange-roter Farbe, wobei gleichzeitig Verseifung eintritt, denn auf Zusatz von Baryumchlorid zu dieser Lösung fällt das sekundäre Baryumsalz der Nitroresorcyssäure aus.

0·3029 g bei 120° getrocknetes Salz gaben 0·2085 g Ba SO₃.

In 100 Teilen:

Gefunden	Berechnet für (C ₇ O ₆ NH ₃) ₂ Ba ₂
40·53	40·89

Auf diese Weise konnte auch noch schärfer nachgewiesen werden, daß die Fraktion *B* tatsächlich nur ein Gemenge von Monoacetylnitroresorcyssäure mit unveränderter Säure war, denn das durch Lösen der Substanz in Ammoniak und Fällen mit Baryumchlorid erhaltene Barytsalz lieferte bei der Zersetzung mit Salzsäure bloß chemisch reine Nitroresorcyssäure.

Versuche, eine vollständigere Acetylierung zu erzielen, schlugen fehl. Wird das Kochen mit Essigsäureanhydrid mehrere Stunden hindurch fortgesetzt, so erhält man eine dunkel gefärbte Flüssigkeit, die bei der weiteren Verarbeitung wohl harzige Schmierer, aber kein höher acetyliertes Produkt lieferte.

Es wurde auch versucht, mittels Eisessig und Phosgen in Pyridinlösung vollständige Acetylierung herbeizuführen. Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung von 5 g Nitroresorcyssäure in einem Gemische von Pyridin und Eisessig mit 20 cm³ einer 20prozentigen Phosgenlösung (in Toluol) unter Eiskühlung versetzt und dann 18 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde die Reaktionsmasse in Wasser gegossen und die ausgeschiedenen braungelben Krystalle abgesaugt; sie zeigten den Schmelzpunkt 196°.

Beim Kochen mit Benzol ging nur ein kleiner Teil in Lösung, doch zeigten die aus der Benzollösung erhaltenen Krystalle genau denselben Schmelzpunkt wie der Rückstand. Nachdem die Krystalle beim Übergießen mit Kalilauge sich mit orangeroter Farbe unter Verbreitung eines lebhaften Pyridingeruches lösten, war es naheliegend, ein Pyridinsalz der Nitroresorcyssäure zu vermuten. Tatsächlich gelingt es auch, durch

Verreiben mit kalter verdünnter Salzsäure daraus das Pyridin ausziehen und freie Nitroresorcylsäure zu erhalten.

Es war also in diesem Falle, wenigstens unter Einhaltung der angegebenen Bedingungen, nicht einmal die Einführung einer Acetylgruppe gelungen.

Reduktion der Mononitro- β -Resorcylsäure zur Monoamido- β -Resorcylsäure.

10 g Nitroresorcylsäure wurden mit 150 cm^3 Wasser zum Sieden erhitzt und hierauf allmählich 18 g Zinn (Stanniol) und 40 cm^3 konzentrierte Salzsäure eingetragen. Hierbei geht die Nitroresorcylsäure in Lösung und die Flüssigkeit färbt sich grün; es wird nun filtriert und das Filtrat um beiläufig ein Drittel seines Volumens eingedampft. Beim längeren Stehen scheiden sich dann blaugüne Krystalle (Ausbeute $7\frac{1}{2}$ g) aus, die manchmal eine ziemliche Größe erreichen.

Da die Krystalle schon durch kaltes Wasser trübe werden und sich zersetzen, so wurden sie zum Zwecke der Analyse (selbstverständlich wurden möglichst kleine Krystalle gewählt) scharf abgesaugt, mit ganz wenig Wasser abgespült und dann zwischen Filtrierpapier abgepreßt. Die salzsaure Lösung darf dann keine Spur einer Reaktion auf Zinn zeigen.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

0·7198 g verloren bei 110° C. 0·1090 g an Gewicht.

0·6108 g bei 110° getrockneter Substanz gaben 0·4229 g AgCl. (Wegen der reduzierenden Eigenschaften der Verbindung muß die Lösung genügend mit Salpetersäure angesäuert und die Fällung in der Kälte vorgenommen werden.)

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$(C_7H_7NO_4) \cdot HCl + 2 H_2O$	$C_7H_7NO_4 \cdot HCl$
H ₂ O	15·14	14·90	—
Cl	17·08	—	17·25

Es liegt demnach das Chlorhydrat der Amido- β -Resorcylsäure vor.

Beim Erhitzen in der Kapillare färbt sich die Verbindung bei 200° etwas dunkler und schmilzt dann unter Zersetzung

bei 212 bis 213°; oberhalb der geschmolzenen Substanz ist ein blaues, beziehungsweise violettes Sublimat zu beobachten.

Wie bereits erwähnt werden die Krystalle des Chlorhydrates beim Übergießen mit Wasser trübe und allmählich scheidet sich ein blendend weißes Pulver aus. Vollkommener gelingt die Zersetzung durch heißes Wasser. Wird die Verbindung mit einer genügenden Menge Wasser gekocht, so geht nahezu alles in Lösung; diese Lösung läßt beim Erkalten ein weißes schweres Krystallpulver fallen (einmal wurde auch die Ausscheidung größerer Nadeln beobachtet, die aber aus derselben Verbindung bestanden), das unter dem Mikroskope gut ausgebildete, scheinbar dreiseitige Prismen erkennen läßt. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 193°, nachdem schon vorher geringe Bräunung eingetreten war; auch hier ist oberhalb der geschmolzenen Substanz ein blauviolettes Sublimat zu bemerken.

Die Analyse der Verbindung führte zu folgenden Zahlen:

0·5467 g lufttrockener Substanz verloren bei 110° C. 0·05233 g an Gewicht.
 0·2224 g bei 115° getrockneter Substanz gaben 0·0853 g H₂O und 0·3999 g CO₂.
 0·4944 g bei 115° getrockneter Substanz gaben 37·6 cm³ feuchten N bei 22° C. und 739 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		C ₇ H ₇ NO ₄	C ₇ H ₇ NO ₄ +H ₂ O
H ₂ O	9·56	—	9·62
C	49·04	49·70	—
H	4·26	4·14	—
N	8·37	8·28	—

Es wurde demnach beim Behandeln des Chlorhydrates mit Wasser freie Amido-β-Resorcylsäure abgeschieden.

Die Amidoresorcylsäure ist in kaltem Wasser unlöslich und auch in heißem Wasser nur sehr schwer löslich; aus der heiß gesättigten wässerigen Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in kleinen schillernden Blättchen aus.

In Alkohol, Äther und Benzol ist sie praktisch unlöslich, in Eisessig löst sie sich beim Erhitzen etwas auf und krystallisiert beim Erkalten wieder aus.

In Kalilauge löst sie sich anfangs mit gelber Farbe, die Lösung wird aber sehr rasch grün und später blau. Die Darstellung eines Metallsalzes der Säure gelang nicht; wird die Säure mit Baryumcarbonat gekocht und dann filtriert, so erhält man ein Filtrat, das sich rasch grün färbt und aus dem nichts Brauchbares gewonnen werden konnte.

In Salpetersäure löst sich die Verbindung leicht auf; die Lösung färbt sich aber, vermutlich unter Oxydation der Amidosäure, bald gelbbraun.

Auch in heißer verdünnter Schwefelsäure löst sich die Amidoresorcylsäure auf; beim Erkalten der Lösung scheiden sich büschelförmig gruppierte, weiche, nadelförmige Krystalle aus, die bei 226° unter stürmischer Zersetzung schmelzen; sie sind das Sulfat der Amidosäure.

0·4761 g bei 105° getrockneter Substanz (die Krystalle enthalten Krystallwasser, doch wurde die genaue Bestimmung leider unterlassen) gaben 0·2580 g BaSO_4 .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_4)_2\text{H}_2\text{SO}_4$
H_2SO_4	22·48	22·75

Auch das Sulfat der Amidosäure wird durch Wasser leicht zersetzt; hierauf ist auch bei der Analyse Rücksicht zu nehmen, indem die beim Chlorhydrat angegebenen Vorsichtsmaßregeln eingehalten werden.

Um das beim Schmelzen der Amidoresorcylsäure entstehende Zersetzungsprodukt näher kennen zu lernen, wurde eine größere Menge derselben unter öfterem Umrühren im Schwefelsäurebade etwas über 190° erhitzt. Die Masse bläht sich dabei stark auf, wird dunkel und am oberen Teile des Kolbens zeigt sich ein blaues Sublimat.

Die nach dem Aufhören der Reaktion dem Kolben entnommene Substanz war dunkelblau, fast schwarz und zeigte stellenweise kupferroten Schimmer (ähnlich wie Indigo).

In Alkohol löst sie sich mit schöner blauer Farbe auf; die Lösung färbt Seide blau. Auf Zusatz von Wasser nimmt die alkoholische Lösung einen roten Schimmer an (Fluoreszenz) und dunkelblaue Flocken scheiden sich aus. In heißem Wasser

löst sich die blaue Masse aber ebenfalls, wenn auch schwer auf und es entsteht eine purpurrote Lösung.

In Alkalien ist der Farbstoff mit tiefblauer Farbe löslich; Zusatz von Salzsäure verändert die Farbe in Rot. Um über seine praktische Verwendbarkeit näheren Aufschluß zu erhalten, habe ich mich an die Höchster Farbwerke mit der Bitte um Prüfung desselben gewendet.

Die genannten Farbwerke, denen ich auch an dieser Stelle für ihr liebenswürdiges Entgegenkommen meinen besten Dank ausspreche, schrieben mir hierüber folgendes:

»Der Farbstoff, der nur in alkalischen Lösungsmitteln löslich ist und deshalb nur für die Färberei pflanzlicher Fasern Verwendung finden kann, liefert mit Soda gelöst auf ungebeizter Baumwolle unter Zusatz von Kochsalz rötlichgrauschwarze Färbungen von guter Waschechtheit. Durch Nachbehandlung mit Kupfersulfat wird die Nuance etwas grauer und die Echtheit etwas besser. Bessere Färbungen als im Kochsalzbade erhält man, wenn man unter Zusatz von Soda, Kochsalz und Schwefelnatrium färbt. Die so erhaltenen blauschwarzen Färbungen zeigen eine Echtheit, die noch nicht mit der Echtheit der Schwefelfarbstoffe konkurrieren kann, da das Produkt in starker Wäsche merklich an Intensität verliert und gleichzeitig mitgewaschenes Weiß rötlich angeblutet wird. Durch Nachbehandlung mit Kupfersulfat, wodurch die Nuance etwas schwärzlicher, grauer wird, wird zwar die Echtheit gebessert. Da aber eine Nachbehandlung von Schwefelfarbstoffen in der Praxis heute nur ungern vorgenommen wird, so muß die Echtheit des Farbstoffes als eine nicht befriedigende bezeichnet werden.«

Beim Erhitzen des Farbstoffes entstehen violette Dämpfe, die sich an kälteren Stellen zu einer stellenweise violetten, stellenweise dunkelblauen Masse verdichten.

Die genaue chemische Untersuchung der Substanz behalte ich mir vor und werde ich hierüber seinerzeit berichten.

Diazotierung der Amido- β -resorcylnsäure.

1,5 g Amidoresorcylnsäure wurden in verdünnter Salzsäure gelöst und eine Lösung von 0,85 g 90prozentigem Kaliumnitrit

langsam hinzufießen gelassen. Die Lösung färbt sich sofort braunrot und nach kurzer Zeit fällt ein rotes krystallinisches Pulver aus, das sofort abgesaugt wurde. Wird eine kleine Menge davon erhitzt, so tritt Verpuffung ein. Beim Kochen mit Wasser geht es unter Entwicklung von Stickstoff in Lösung; aus der braunroten Lösung konnte aber keinerlei krystallisierte Verbindung isoliert werden. Die Substanz zersetzt sich übrigens allmählich auch schon beim Stehen mit Wasser in der Kälte unter Stickstoffentwicklung und Bildung einer braunroten Flüssigkeit.

Trotzdem die Verbindung ihrer Zersetzlichkeit wegen nicht analysiert wurde, glaube ich doch, ihr auf Grund ihrer Entstehung und ihrer Eigenschaften die Zusammensetzung einer Diazo- β -Resorcyssäure zusprechen zu dürfen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.
