

Schwefel. Gegen verdünnte Säure verhalten sich die Helicinbisulfite übrigens vollkommen wie die Verbindungen der Aldehyde mit alkalischen Bisulfiten.

Florenz, Istituto superiore.

512. V. Merz und G. Zetter: Ueber einige Derivate des Resorcins und Orcins.

(Eingegangen am 3. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist früher in vorläufiger Mittheilung¹⁾ erwähnt worden, dass das Amidodiimidoresorcin beim stärkeren Erhitzen mit Salzsäure in einen Körper übergehe, welcher die Zusammensetzung verhältnisse des Benzotrioxychinons aufweist.

Das Bedürfniss nun, das Ausgangsmaterial zum Chinonkörper, die Styphninsäure, bequemer zu erhalten als bisher thunlich war, veranlasste Versuche, welche mitsammt analogen Versuchen über die Gewinnung von Trinitroorcin zuerst besprochen sein mögen.

Der Entdecker der Styphninsäure, Chevreuil, hat dieselbe bei Einwirkung von Salpetersäure auf Fernambukholzextract erhalten; sie ist lange Zeit aus diesem Extract, ferner aus Sandel- Gelb- Sapanholzextract und zudem aus verschiedenen Schleim- und Gummiharzen dargestellt worden.

Wie Stenhouse²⁾ fand, geht das Resorcin durch concentrirte Salpetersäure in Trinitroresorcin über, und J. Schreder³⁾ hat gezeigt, dass diese Substanz und die Styphninsäure ein und derselbe Körper sind.

Die Ausbeute an Styphninsäure aus dem verschiedenen Pflanzenmaterial ist nicht gerade erheblich und dürfte daher, wo auf grössere Mengen der Säure abgesehen wird, zur Zeit nur noch das Resorcin in Betracht kommen.

Stenhouse giebt zwei verschiedene Methoden der Gewinnung des Trinitroresorcins und Trinitroorcins an, beschreibt indessen die Details der Darstellung nur für das Orcin: Bei dem einen Verfahren dient eine wässrige Lösung der beiden Phenole,⁴⁾ wogegen beim andern Verfahren⁵⁾ das Resorcin oder Orcin fein gepulvert in rauchende, gut abgekühlte Salpetersäure eingetragen, dann die Nitrirung durch tropfenweises Einfallen der Reactionsmasse in kalte conc. Schwefelsäure vollständig gemacht wird.

¹⁾ Th. Diehl und V. Merz, diese Berichte XI, 1229. Wegen Abreise des Hrn. Diehl von Zürich habe ich die Untersuchung mit Hrn. Zetter fortgesetzt. M.

²⁾ Chem. news 22, 98.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 158, 244.

⁴⁾ Chem. news 23, 193.

⁵⁾ Ibid. 22, 98.

Wie eigene Versuche bestätigen, kann das zuletzt erwähnte Verfahren recht gute Resultate geben, ist jedoch sehr zeitraubend, da es, wenn nicht totale Zerstörung des Ausgangsmaterials riskirt sein soll, fortwährende Aufmerksamkeit und grosse Geduld voraussetzt.

Dieser Umstand mag wohl Stenhouse veranlasst haben später nicht mehr festes Resorcin bezüglich Orcin, sondern ihre wässerigen Lösungen anzuwenden. Indessen auch die derartige Darstellung der Trinitroverbindungen scheint für grössere Mengen Schwierigkeiten zu haben, da in Stenhouse' Vorschrift z. B. bloss 6 g Orcin aufgenommen sind.

Es war nun zu muthmaassen, dass bei Ersatz des Resorcins durch sein Diacetyl derivat die Nitrirung viel ruhiger verlaufen, bezüglich die Gewinnung auch erheblicher Mengen von Styphninsäure leicht sich geben würde.

Das aus reinem Resorcin und Chloracetyl bereitete ölige, hellgelbe Diacetylresorcin wurde tropfenweise zu gekühlter, rauchender Salpetersäure gesetzt; jeder Tropfen brachte lebhaftes Zischen mit sich und wurde roth gelöst. Man hat die Reactionsmasse durch häufiges Umrühren gleichmässig zu erhalten; auch ist im Anfang nur mässig, später jedoch sorgfältig zu kühlen, da sonst heftige Oxydation eintreten und die ganze Masse zerstört werden kann. Bald beginnt übrigens die tiefrothe Flüssigkeit einen hellgelben, körnigen Niederschlag abzusetzen, welcher im Laufe der Operation immer mehr zunimmt. — Die Reactionsmasse wird, nach Zugabe aller Diacetylsubstanz, zunächst während ein Paar Stunden sich selbst überlassen, dann eine Zeit lang im Wasserbad erhitzt. Sollte eine Gasentwicklung anheben, so ist sie durch sofortiges Kühlen zu sistiren und kann das Erhitzen später erneuert werden. Das erkaltete Reactionsprodukt wird allmälig zur 5—6 fachen Menge an kalt gehaltener Schwefelsäure gesetzt, dann die Mischung nach einigem Stehen langsam im Wasserbade erhitzt; auch jetzt muss, wenn allenfalls Gasblasen erscheinen sollten, rasch gekühlt werden. Wächst nämlich die Gasentwicklung erheblich an, so ist die Zerstörung des grössten Theils der aromatischen Substanz nicht mehr zurückzuhalten und entsteht ausser massenhaftem Koblendioxyd auch sehr viel Oxalsäure. — Das Erhitzen wurde 1—2 Stunden lang unterhalten, die rothbraune Masse erkalten gelassen, hierauf in überschüssiges Wasser gegossen, wobei sehr reichlich hellgelbe, körnig-krystallinische Substanz, zweifellos Diacetyltrinitroresorcin, herausfiel. Der zunächst ausgewaschene, dann mit verdünnter Natronlauge erwärme Niederschlag ging rückstandlos in Lösung, aus welcher Salzsäure die freie Styphninsäure in hellgelben Flocken niederschlug. Hätte so bereitete Säure noch nicht den ganz richtigen Schmelzpunkt, so wird sie durch gelindes Erwärmen mit rauchender Salpetersäure

und schliessliches Ausfällen durch kaltes Wasser völlig rein erhalten. Schmelzpunkt 174.5°.

Die Ausbeute an Styphninsäure betrug circa 70 pCt. der theoretischen Menge, und sind, nach dem geschilderten Verfahren, erhebliche Quantitäten des Trinitrokörpers dargestellt worden; indessen später hat sich gezeigt, dass er am wohl besten aus Resorcinsulfosäure zu erlangen ist.

Es wird, wie mehrfache Erfahrung beweist, zweckmässig so vorgegangen, dass man ganz fein gepulvertes Resorcin in kleinen Portionen zur 5—6fachen Menge concentrirter, etwa 40° warmer Schwefelsäure setzt; dabei ist kräftig umzurühren und soll ein neuer Zusatz so lange unterbleiben, bis die frühere Portion sich vollständig gelöst hat. Derart entstehen nicht wie sonst rothe Knollen, welche bei der weiteren Verarbeitung sehr lästig werden. — Die Lösung des feinpulverigen Resorcins geht übrigens rasch und unter so viel Wärmeentwicklung vor sich, dass die Temperatur auch ohne weitere Wärmezufuhr auf 40° einsteht eventuell sogar um einige Grade höher steigt. — Man bringt, sobald alles Resorcin sich gelöst hat, die rothe, klare Lösung auf's Wasserbad; sie erstarrt hier sehr bald zu einem steifen Brei aus kleinen, meistens central gruppirten Nadelchen. Wird von vornherein auf 100° erhitzt, so tritt die erwähnte Ausscheidung zu rasch ein, und ist dann die Verarbeitung des noch nicht eingetragenen Resorcins selbstverständlich bedeutend erschwert.

Beiläufig sei erwähnt, dass sich die Sulfosäure durch Waschen auf dem Saugfilter mit concentrirter Schwefelsäure von der gefärbten Mutterlauge leicht trennen lässt, und hat die Analyse ihres aus heissem Wasser wiederholt umkristallisirten, dabei in weissen Nadelchen erhaltenen, schliesslich scharf getrockneten Calciumsalzes bewiesen, dass Disulfosäure vorliegt.

Gefunden 13.41 pCt. Calcium, ferner im Mittel zweier Analysen 20.51 pCt. Schwefel, ber. für $C_6H_2\left\{\begin{smallmatrix} (OH)_2 \\ (SO_3)_2 \end{smallmatrix}\right\} Ca$ 12.99 und 20.78 pCt.

Da die wohl gleiche Säure unter etwas andern Verhältnissen bereits von Piccard und Humbert¹⁾ dargestellt und in neuester Zeit auch von Tedeschi²⁾ untersucht worden ist, so treten wir auf ihre Besprechung nicht weiter ein.

Man operiert übrigens zweckmässig schon bei Darstellung der Disulfosäure in einer grossen, flachen Schale, welche das Umrühren der Reactionsmasse leicht macht und später bei der Nitrirung auch den Vortheil einer grossen Kühlfläche bietet.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1479.

²⁾ Ibid. XII, 1267.

Die Disulfosäuremischung kommt in kaltes, am besten fliessendes Wasser, dann wird unter tüchtigem Umrüben concentrirte Salpetersäure, welcher etwa 10 Gewichtsprocente Wasser zugefügt worden sind, eintropfen gelassen; die Temperatur der Mischung soll $10-12^{\circ}$ nicht überschreiten, und ist bezüglich der Säurezusatz dem conform zu reguliren. Die Reactionsmasse wird bald gelb und setzt mehr und mehr gelbe, krystallinische Bildungen ab. Weiterhin ist concentrirte Salpetersäure ohne Wasserzusatz und endlich rauchende Salpetersäure anzuwenden so lange, bis der gesamte Säurezusatz das etwa 2 bis $2\frac{1}{2}$ fache der theoretischen Menge ausmacht.

Die Reactionsmasse, ein Brei aus körnig-krystallinischer, gelblicher Substanz mit röthlicher Flüssigkeit, wird über Nacht sich selbst überlassen, dann allmälig in das $1\frac{1}{2}$ bis 2 fache Volumen kaltes Wasser eingetragen, worauf man das ausgeschiedene, hellgelbe Nitroprodukt durch Decantiren dann auf dem Saugfilter, bis zum Verschwinden aller Schwefelsäure wäscht, und schliesslich auf dem Wasserbade trocknet.

Durch Eindampfen der Mutterlaugen lassen sich weitere, nicht unerhebliche Mengen der gleichen Substanz erhalten.

Das so bereitete Produkt bildet eine lichtgelbe, körnigkrystallinische Masse, welche bei 174.5° schmilzt und überhaupt alle Eigenchaften der reinen Styphninsäure zeigt. Auch hatte das sehr charactristische Kaliumsalz, bei 120° getrocknet, den der Formel



entsprechenden Metallgehalt.

Gef. 23.70 pCt., ber. 26.68 pCt. Kalium.

Die Ausbeute an Styphninsäure lässt wenig zu wünschen übrig; so ergaben 80 g dann wieder 80 g, weiter 90 g Resorcin 161, 162 und 190 g Nitrosäure, d. s. 90.5, 91 und 95 pCt. der theoretischen Menge.

Wir haben nach diesem Verfahren ohne viele Mühe über 1 Kilo reine Styphninsäure dargestellt und würde die Gewinnung auch grösserer Mengen keine Schwierigkeiten haben.

Das Trinitroresorcin löst sich zwar nach derselben Methode aber doch nicht ganz so leicht erhalten wie die Styphninsäure. Durch Erhitzen des Orcins mit dem 5—6fachen Gewicht an concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade, dann im Oelbade schliesslich bis 150° , entsteht eine flüssige, grünbraune, nicht erstarrende Masse, welche in nahezu derselben Weise nitriert worden ist, wie das Resorcin-Schwefelsäureprodukt. Doch hat man hier auf gute Kühlung (Schnee oder Eis), auf die Anwendung von zunächst mässig verdünnter Salpetersäure bezüglich auf langsame Reaction noch mehr zu achten wie beim Resorcin.

Bei correcter Nitrirung entsteht eine rothbraune, feinnadlige Ausscheidung, welche auf weiteren Säurezusatz zunächst partiell verschwindet, später aber um so reichlicher wieder auftritt. (Diente bei der Nitrirung des Orcins von vornehmerein unverdünnte Salpetersäure oder ist nicht genügend gekühlt worden, so werden ausser den rothbraunen Nadelchen auch klumpige, zähe, siegellackähnliche Massen erhalten, welche die Reingewinnung der Trinitroverbindung sehr erschweren).

Das schliesslich durch Wasser abgeschiedene, dann gewaschene, sonst noch rohe Trinitroorcin schoss aus seiner heißen, wässerigen Lösung, nach reichlichem Salzsäurezusatz (wie bekannt sehr verminderde Löslichkeit), in langen, gelblichen Nadeln an, welche bei 163.5° schmolzen während Stenhouse 162° angibt. Auch krystallisierte mit Pottaschelösung bereitetes Kaliumsalz, wie Stenhouse mittheilt, in schön rothen Nadeln; sie lieferten, bei 120° getrocknet, 22.79 pCt. Kalium, berechnet für die Verbindung, $C_7H_3(NO_2)_3(OK)_2 + \frac{1}{2}H_2O$, 22.72 pCt.

Die Ausbeute an reinem Trinitroorcin betrug circa 60 pCt. der theoretischen Menge.

Wir haben die Styphninsäure, um schliesslich das Benzotrioxychinon zu erhalten, zunächst, nach Schreder's Angaben in Triamido-dann Amidodiiimidoresorcin übergeführt. Die hierbei gemachten Erfahrungen stimmen mit denen von Schreder überein und sei uns nur gestattet, einiger besonderer Verhältnisse zu erwähnen.

Da Styphninsäure, Zinn und Salzsäure stürmisch und unter sehr starkem Anschwellen der Mischung reagiren, so werden bei grösseren Mengen das Zinn und die Salzsäure zweckmässig zunächst allein in geräumiger Schale gelinde erwärmt, worauf man die Nitroverbindung portionenweise hinzusetzt. Derart macht die Reduction selbst grosser Quantitäten Styphninsäure gar keine Schwierigkeiten.

Wie auch Schreder, erhielten wir bei der Reduction der Styphninsäure eine rothe bis rothbraune Lösung, indessen bei späteren Versuchen mit wohl reinem Material war die Flüssigkeit farblos oder nur ganz schwach gelblichgrün, so dass die Rothfarbe nicht als das Kriterium für complete Reduction angeführt werden kann.

Das Zinndoppelsalz schoss in glänzenden Blättchen bis verflachten Nadeln an oder wurde auch in dieser Form durch eingeleitete Salzsäure aus der Lösung gefällt. Wir haben das Doppelsalz durch Umkristallisiren aus salzaurem Wasser, Waschen mit Salzsäure und endlich mit Alkohol gereinigt, dann in heißer, wässriger Lösung entzinnit; das wasserhelle Filtrat vom Schwefelzinn wurde im Schwefelwasserstoffstrom eingekocht. Nur im Vacuum zu concentriren, wie Schreder gethan hat, ist nicht erforderlich, allerdings muss für sorg-

fältigen Ausschluss der Luft gesorgt werden, was vortheilhaft durch Schwefelwasserstoff geschieht.

Die für je 10 g der ursprünglichen Nitrosubstanz auf 110—120 ccm gebrachte Lösung des Triamidoresorcinchlorhydrats gab, als sie mit concentrirter Eisenchloridlösung bis zum schwachen Ueberschuss versetzt wurde, einen dicken Niederschlag aus rothen Nadeln des Amidodiimidoresorcinchlorhydrats. Wir erwähnen, dass die Abscheidung dieser Verbindung, wenn sehr viel Salzsäure zugegen ist, erst nach Stunden erfolgen kann; sie geht vollständig vor sich, aber dem Produkte ist häufig dunkle, harzartige Substanz eingemischt. Am besten eignet sich eine mässig salzaure oder auch conc. wässerige Lösung. Bei grössern Mengen von Triamidosalz wird die Ausbeute an Amidodiimidoresorcinchlorhydrat erheblich besser, wenn man die Lösung der Triamidoverbindung nicht auf einmal, sondern in Fractionen verarbeitet. Auch sind bei der Ausscheidung des Amidodiimochlorhydrats nur kalte Lösungen anzuwenden.

Der Ertrag an dieser Substanz war bei sorgfältiger Arbeit ein recht erfreulicher, so lieferten 45, 75, 30 und wieder 30 g Styphninsäure 23, 48, 19 und 18 g Amidodiimidoresorcinchlorhydrat d. s. 66, 82.5, 81.5 und 77.6 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Die bei der Darstellung des Amidodiimidoresorcinchlorhydrats wichtigen Punkte gelten ohne weiteres auch für das analoge Orcinderivat; nur ist dessen grössere Löslichkeit zu berücksichtigen.

Wir erwähnen nun unserer Versuche, Benzotrioxychinon d. i. kurzweg Trioxychinon, darzustellen.

Das Amidodiimidoresorcin löst sich in heißer Sodasolution zunächst unter blauer Farbe auf, bei weiterm Kochen entweicht Ammoniak und wird die Lösung dunkelolivengrün. Durch überschüssige Essigsäure entsteht ein rothbrauner bis brauner Niederschlag, welcher in starken Mineralsäuren sich löst, auch Stickstoff enthält und wohl ein Amidodioxychinon sein dürfte. — Diese Substanz geht beim stärkern Erhitzen mit Salzsäure in einen stoffstoffreien Körper über, indessen weitere Versuche zeigten, dass er in anderer Weise weit bequemer bezgl. direct aus Amidodiimidoresorcin zu erhalten ist.

Das Chlorhydrat der Amidodiimidobase wird mit 8 höchstens 10 prozentiger Salzsäure während 2—3 Stunden auf 140—150° erhitzt. Die Reactionsröhre weist nun eine dunkle, zum Theil krystallinische Substanz auf, auch ist die ursprünglich rothe Flüssigkeit hellgelblich bis schwach bräunlich geworden; sie enthält viel Salmiak. Das feste Produkt wird abfiltrirt, ausgewaschen, dann noch feucht unter Rückfluss 2 bis 3 Stunden lang mit vielem Weingeist erhitzt, wobei eine dunkel bordeauxrothe Lösung entsteht; sie wird von allenfalls rückständigen Partien durch Filtriren getrennt und, nachdem der Weingeist

grossentheils abdestillirt worden ist, mit vielem heissen Wasser versetzt. Allmälig scheiden sich dunkle, schwere, krystallinische Schuppen oder Körner aus, indessen nie allein, sondern immer noch mit einer amorphen, dunklen pulverförmigen Substanz vermischt; auch müssen wir erwähnen, dass verschiedene Male alle Krystallisation unterblieb bezglch. nur amorphe Substanz zu erhalten war. Die Krystallchen können wenigstens angenähert durch Absieben, wobei sie zurückbleiben, isolirt werden.

Ist es nicht auf Krystalle abgesehen, so wird das Produkt aus dem Amidodiimidokörper zweckmässig in Sodalösung aufgenommen und zur klaren, eventuell filtrirten Solution Salzsäure gesetzt, wobei eine flockige, braunschwarze, getrocknet pulverförmige Substanz niederfällt.

Das Derivat des Amidodiimidoresorcins war übrigens durchaus stickstofffrei und hatte auch, wie die folgenden Analysen von bei 120° getrockneter a) krystallisirter b) amorpher Substanz zeigen, eine dem Trioxychinon, $C_6H_4O_5$, entsprechende Zusammensetzung.

	Gefunden		Berechnet
	a	b	
Kohlenstoff	46.05	45.98	45.87
Wasserstoff	2.91	2.75	2.61

Die Ausbeute an Chinonkörper kam der Theorie nahe.

Wir erwähnen zuzüglich, dass bei der Darstellung von Trioxychinon concentrirte Salzsäure zu vermeiden ist, da sonst Condensations- und später eigentliche Zersetzungsvorgänge eintreten bez. Kohlendioxyd auftritt. Auch schon vor der Gasbildung entsteht, wie eine Analyse darthut, koblenstoffreichere Substanz. Gefunden Kohlenstoff 49.74, Wasserstoff 2.10 pCt., berechnet für Trioxychinon s. o. Derartige Produkte sind in Alkohol nur noch spurweise auch in Lauge nur theilweise bis fast gar nicht löslich. Wie concentrirte Säure influirt, wenn zu hoch erhitzt wird, auch verdünnte Säure.

Ueberhaupt entsteht das Trioxychinon nur innerhalb ziemlich enger Gränzen, da es nicht unter 130° sich bilden und von etwa 170° an schon wieder zersetzt wird. Oberhalb $190-200^{\circ}$ tritt Koblenstoff auf und hinterbleibt ein an Kohle erinnernder Körper.

Das Trioxychinon krystallisiert, wie beiläufig bereits früher erwähnt wurde, in schweren, dunklen Schuppen, welche deutlichen Messingglanz zeigen, oder es bildet ein amorphes, fast schwarzes Pulver. Seine Löslichkeit ist im Ganzen gering; so wird es von siedendem Alkohol und Eisessig nur spärlich gelöst; erstere Lösung ist rothbraun, die letztere braun gefärbt. Seide erlangt durch die alkoholische Lösung eine angenehme und sehr beständige, dunkelaschblonde Farbe. — Kali und Natronlauge, die Alkalimetallcarbonate wie

auch Ammoniak nehmen das Trioxychinon unter brauner Farbe, welche jedoch ins Rothe bis Violette sticht, normal ohne Rückstand auf. Diese Lösungen setzen beim Stehen an der Luft dunkle Substanz ab und werden immer heller; am weitaus beständigsten ist die Lösung in Ammoniak.

Erhitztes Trioxychinon verkohlt, ohne dass ein Sublimat entsteht.

Durch Erhitzen des Chinons mit überschüssigem Fünffachchlorphosphor war nicht, wie sich erwarten liess, Pentachlorbenzol zu erhalten, sondern auch hier trat Verkohlung ein.

Uebersicht man das Verhalten und die Eigenschaften der Substanz, welche die Zusammensetzung des Trioxychinons aufweist, so wird sehr wahrscheinlich, dass in ihr nicht die normale Verbindung, sondern ein polymerer Körper vorliegt. Muthmasslich kann das normale Oxychinon unter den Verhältnissen, welche für sein Hervorgehen aus dem Amido-diiimidoresorcin Bedingung sind, nicht uncondensirt bestehen. Aber auch der condensirte Körper hat keine lange Dauer; er wird mehr und mehr schliesslich sogar in Alkalien grossentheils bis fast ganz unlöslich. Doch verhielten sich nicht alle Präparate in absolut gleicher Weise. Die Analyse ergab übrigens, dass an Kohlenstoff reichere Substanz entsteht.

Die Trioxychinon genannte Verbindung welche vor der Hand auch ferner so heissen mag, liefert leicht Metallderivate. Sie wird zu dem Behufe in nicht zu viel Ammoniak gelöst, dann das allfällig überschüssige Ammoniak durch Erhitzen, sowie über Schwefelsäure Stellen entfernt. Auf Zugabe von Salzen der Erdalkalimetalle oder schweren Metalle entstehen dunkle Fällungen.

Bariumsalz, $C_6HO_2 \cdot O_3Ba\frac{2}{3}$. — Bariumgehalt der bei 120^0 getrockneten Verbindung, gefunden 57.37, berechnet 57.32 pCt. — Dunkelblauschwarzer, flockiger, voluminöser Niederschlag, trocken fast schwarz; in siedendem Wasser etwas löslich.

Bleisalz, $C_6HO_2 \cdot O_3Pb\frac{2}{3}$. — Scharf getrocknete Substanz, gefunden 67.01, berechnet 66.99 pCt. Blei. Gleicht dem Bariumsalz, ist wie dieses ohne Metallglanz, wird auch von kochendem Wasser nicht gelöst.

Silbersalz, $C_6HO_2 \cdot O_3Ag\frac{2}{3}$. — Bei 120^0 getrocknete Verbindung, gefunden 68.23, berechnet 67.92 pCt. Silber. Schwarzbrauner, flockiger, ganz unlöslicher Niederschlag, trocken schwarz mit einen Stich ins Grüne, dabei lebhaft messinggelber Reflex.

Durch organische Säurechloride geht das Trioxychinon in Tri-Verbindungen über.

Triacetyltrioxychinon, $C_6HO_2(OC_2H_3O)_3$.

Mit Chloracetyl reagirt die Oxyverbindung schon in der Kälte; wird erwärmt, so entweichen Ströme von Salzsäure. Das beim Verdunsten zurückgebliebene, dunkle Produkt wurde aus heissem Eisessig in kleinen, wenig deutlichen Schüppchen erhalten, welche in Alkohol und Benzol nur spärlich sich lösten.

Die Analyse der bei 130° getrockneten Substanz ergab zur oben angeführten Formel stimmende Werthe.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	51.15	51.06
Wasserstoff	3.70	3.54.

Natronlauge wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf die Triacetylverbindung nur wenig ein, veranlasst aber beim Erwärmen eine braune, ins Violette ziehende Lösung — offenbar der Natriumverbindung des Trioxychinons.

Durch Chlorbenzoyl wird das Trioxychinon in der Kälte wenig affizirt, dagegen auf dem Wasserbade unter lebhafter Salzsäureentwicklung in:

Tribenzoyltrioxychinon, $C_6HO_2(OC_7H_5O)_3$,
übergeführt.

Dieses bleibt im überschüssigen Chlorbenzoyl dunkelbraun gelöst, fällt jedoch auf reichlichen Alkoholzusatz in braunen Flocken heraus, welche mit Alkohol und Aether rein gewaschen wurden. Versuche um Krystallisation führten nicht zum Ziel.

Das Vorhandensein der Tribenzoylverbindung wurde durch die Analyse (bei 120° getrocknetes Präparat) bestätigt. Beistehend auch die theoretische Zusammensetzung a) des di-, b) des tribenzoylirten Oxychinons.

	Gefunden	Berechnet	
		a	b
Kohlenstoff	69.63	65.93	69.23
Wasserstoff	3.67	3.30	3.42.

Die Darstellung von:

Bromtrioxychinon, $C_6BrO_2(OH)_3$,
hatte einiges Interesse, weil vielleicht weiterhin ein Peroxybenzol zu erlangen war.

Brom und in Eisessig befindliche Trioxyverbindung liefern beim Erwärmen Bromwasserstoff; überschüssiges Brom ist zu vermeiden, da es leicht tiefgreifende Zersetzung herbeiführt. (Solche Zersetzung wurde übrigens einmal auch in Abwesenheit eines Bromüberschusses beobachtet.) Die eingedampfte Lösung schied braune, körnige bis pulverige Bildungen aus, welche durch erneute Aufnahme in Eisessig und Abscheidung daraus gereinigt wurden.

Ihre Analyse führte zur Formel, $C_6 BrH_3 O_5$, eines Bromtrioxychinons.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff . . .	30.96	30.63
Wasserstoff . . .	1.54	1.27
Brom	34.41	34.04.

In Alkohol ist das Bromtrioxychinon schwer löslich und war daraus nicht krystallisiert zu erhalten. Lauge, die Alkalimetallcarbonate und Ammoniak lösen den Bromoxychinonkörper unter rein brauner Farbe auf, und setzen ihn beim Uebersäuren in braunen Flocken wieder ab.

Die Metallverbindungen des Bromtrioxychinons gleichen durchaus denen des Trioxychinons; auch werden sie wie diese dargestellt.

Bleisalz, $C_6 BrO_3 \cdot O_3 Pb\frac{3}{2}$. — Metallgehalt der bei 130° getrockneten Verbindung, gefunden 57.52, berechnet 57.23 pCt. Schwerer, schwarzbrauner, in Wasser ganz unlöslicher Niederschlag.

Silbersalz, $C_6 BrO_2 \cdot O_3 Pb\frac{3}{2}$. — Scharf getrocknete Substanz enthielt, gefunden 58.54, berechnet 58.27 pCt. Silber. — Braune, voluminöse, unlösliche Fällung, welche trocken gelblichen Metallglanz zeigt.

Versuche so auch mit Aetzalkalien, um dem Bromtrioxychinon sein Brom im Tausch gegen die Hydroxylgruppe zu entziehen, hatten keinen Erfolg, waren bezüglich nicht ohne anderweitige Zersetzung durchzuführen.

Aehnlich wie aus Resorcin ist ein dreifach hydroxylirter Chinonkörper auch aus Orcin zu erhalten.

Trioxytoluchinon, $C_6 (CH_3)O_2 (OH)_3$.

Amidodiümidoorcinchlorhydrat und überschüssige 10 prozentige Salzsäure setzen bei 2—3 stündigem Erhitzen auf 140—150° reichlich dunkle, krystallinische Substanz ab; die lichtbraune Mutterlauge ist stark salmiakhaltig. Das ausgewaschene Rohprodukt, welches selten ganz stickstofffrei war, wird zweckmässig in die bald zu besprechende Triacetylverbindung übergeführt und diese dann durch warme Sodalösung zersetzt. Aus der hierbei erhaltenen, braunen, ins Violette ziebenden Lösung schlagen Mineralsäuren schwere, dunkle Flocken nieder, welche sorgfältig ausgewaschen wurden und ganz stickstofffrei waren.

Ihre Analyse führte zur Formel des Trioxytoluchinons, $C_7 H_6 O_5$.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff . . .	49.67	49.41
Wasserstoff . . .	3.48	3.53.

Das Toluchinon ist in Benzol-Aether und auch in kaltem Alkohol kaum, in heissem dagegen in merklicher Menge und zwar dunkelkirschfar-

ben löslich; deutlich krystallisierte Substanz war aus dieser Solution nicht zu erhalten. Alkalien und ihre Carbonate nehmen das Trioxytoluchinon leicht auf; die Lösungsfarben gleichen denen des unmethylirten Chinons, stechen indessen, namentlich bei starker Verdünnung, mehr in's Rothe. An der Luft setzen die alkalischen Lösungen allmälig dunkle Substanz ab und werden immer heller.

Die Verbindungen des Trioxytoluchinons mit den Erdaikalimetallen und schweren Metallen werden am besten unter Benutzung des Ammoniumsalzes dargestellt; sie bilden dunkle, meist ganz unlösliche Niederschläge; das Calcium- und Bariumsalz sind in heissem Wasser etwas löslich. Näher untersucht wurde nur das

Silbersalz, $C_7H_3O_2 \cdot O_3Ag_3$. — Metallgehalt der bei 120^0 getrockneten Substanz, gefunden 66.15, berechnet 65.99 pCt. — Schwerer, fast schwarzer Niederschlag; bildet ausgewaschen und getrocknet eine compacte, dunkle Masse mit lebhaftem grüngelblichem Metallreflex.

Triacetyltrioxytoluchinon, $C_7H_3O_2(O_2C_2H_3O)_3$, entsteht leicht, wenn Chloracetyl und das Oxychinon auf dem Wasserbade erwärmt werden. Der Verdampfungsrückstand wird in heissem Alkohol aufgenommen, die braune Lösung ziemlich stark eingengt, dann mit heissem Wasser versetzt, beim Erkalten fällt dunkles, gelblich metallglänzendes, scheinbar krystallinisches Pulver heraus, dessen Analyse zu der oben angeführten Formel stimmende Werthe lieferte.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff . .	52.83	52.70
Wasserstoff . .	3.71	4.05.

Das triacetylirte Trioxytoluchinon gleicht im Ganzen dem analogen Trioxybenzoderivat, ist jedoch schon in kaltem Weingeist recht merklich, in heissem relativ leicht löslich.

Reduktionsmittel wie schweflige Säure, Zinn und Salzsäure, Jodwasserstoffsäure (bei 120^0) wirkten auf das Trioxychinon nur schwierig ein; ähnlich verhielt sich auch das Trioxytoluchinon.

Möglicher Weise waren fünfwerthige Phenole direct aus dem triamidirten Resorcin bezüglich Orcin durch Erhitzen mit Salzsäure zu erhalten. Die Lösung des Triamidoresorcinchlorhydrats hatte, nach mehrstündigem Erhitzen auf 160^0 , nur ganz wenig dunkles Pulver abgesetzt; sie enthielt reichlich Salmiak und zudem eine ungemein veränderliche und überdies sehr leicht lösliche Substanz, deren Isolirung noch nicht genügend gelungen ist. Weniger unbeständig scheint das Derivat des Triamidoorcins zu sein.

Wir erwähnen noch, dass die durch überschüssiges Natron alkalische Lösung des Triamidoresorcinprodukts an der Luft sofort schön

blau wird und allmälig kleine, broncefarbene Nadelchen absetzt, welche nur noch Spuren von Stickstoff (wohl etwas eingemischte fremde Substanz) enthielten.

Die Krystalle lösen sich in reinem Wasser mit blaugrüner Farbe leicht auf; Säuren bewirken keine Fällung, dagegen entstehen durch Metallsalze characteristische Niederschläge.

Ob hier nicht das eigentlich normale Trioxychinon vorliegt, musste, wegen notwendigen Abschlusses der Versuche vor den Ferien, späterer Untersuchung vorbehalten bleiben.

Wir gedenken schliesslich noch einiger Daten, welche anlässlich von Versuchen um Substitutionsderivate der Styphninsäure gesammelt worden sind.

Die Styphninsäure wird durch rauchende Salpetersäure auch in Gegenwart von viel Phosphorsäureanhydrid nicht höher nitrirt. Sie löst sich wohl beim Erwärmen auf, indessen fällt durch Wasser noch unveränderte Substanz heraus. Schmelzpkt. 174.5°. Mit solcher Säure erlangtes und bei 120° getrocknetes Kaliumsalz lieferte 23.76 pCt. Kalium, berechnet für die Formel, $C_6H(NO_2)_3(OK)_2 + \frac{1}{2}H_2O$, 23.68 pCt. — Wenig oberhalb 40° wird die Styphninsäure durch das vorhin erwähnte Nitrirungsgemisch unter massenhafter Bildung von Kohlendioxyd zerstört.

Durch stark rauchende, erhitzte Schwefelsäure geht die Styphninsäure klar in Lösung, auch bewirkt Wasser keine Fällung; wahrscheinlich ist eine Styphninsulfosäure entstanden, indessen die Versuche um das Tetranitroresorcin haben nicht zum Ziel geführt.

Brom zersetzt in Schwefelkohlenstoff oder Eisessig befindliche Styphninsäure schon beim gelinden Erwärmen; dabei entsteht viel Brompikrin.

Es war nicht unwahrscheinlich, dass ein saures Styphnat, etwa das Natriumsalz, $C_6H(NO_2)_3\left\{O\overset{Na}{H}\right\}_2$, mit Brom zunächst das labile Bromprodukt, $C_6H(NO_2)_3\left\{OBr\right\}_2$, dieses die isomere Bromstyphninsäure, $C_6Br(NO_2)_3\left\{OH\right\}_2$, liefern würde.

Streicht Luft, welche Brom passirt bat, durch eine wässerige Lösung des sauren Styphnats, so erfährt die hellgoldgelbe Flüssigkeit schon durch die ersten Gasblasen eine milchige Trübung, welche eine Zeit lang stark zunimmt, dann jedoch sich sammelt und eine Mischung von Oel und fester Substanz absetzt. Der Absatz wird von der überstehenden Flüssigkeit, welche freies Brom und trotzdem unverändertes saures Styphnat enthält, getrennt, abgewaschen, dann mit verdünntem Weingeist (1 Theil Weingeist und 1 Theil Wasser), in welchem das

Oel leicht sich löst, ausgezogen. Doch muss rasch operirt werden, um nicht viel feste Substanz zu verlieren. Diese geht in Chloroform leicht auf und schiesst daraus beim Abdunsten in grossen farblosen Krystallen an. Sie riechen noch nach Brompikrin, werden jedoch bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Chloroform ganz geruchlos erhalten, liefern auch dann mit weingeistigem Aetzkali und Anilin erhitzt, die Pseudocyanürreaction nicht mehr.

Die Analyse dieser Krystalle zeigte, dass nicht mehr aromatische Substanz, sondern wahrscheinlich ein Nitrodibromäthylen, $C_2HBr_2(NO_2)_2$,¹⁾ bezüglich Nitrodibromäthan, $C_2H_3Br_2(NO_2)_2$,²⁾ vorliege.

	Gefunden		Berechnet	
	a.	b.	a.	b.
Kohlenstoff	10.41	10.49	10.39	10.30
Wasserstoff	0.59	0.56	0.43	1.29
Brom . .	69.35	—	69.26	68.67
Stickstoff .	6.40	—	6.06	6.01.

Es war nun zu ermitteln, ob die hier gegebene Substanz wirklich blos 2 Atome Kohlenstoff im Molekül enthalte, bezüglich Aethylamin liefern könne.

Sie geht durch Zinn und concentrirte Salzsäure unter lebhafter Wechselwirkung rückstandslos in Lösung. Die Lösung wurde durch Schwefelwasserstoff entzinnit, mit Lauge in vorgelegte Salzsäure abdestillirt und das Destillat eingedampft; dabei hinterblieb eine blätterig krystallinische Substanz, welche in absolutem Alkohol total sich löste, auch bei der Prüfung mit Chloroform und weingeistiger Kalilauge auf primäres Amin die Pseudocyanürreaction sehr intensiv gab. Durch Platinchlorid entstand eine Doppelverbindung, welche alle Eigenthümlichkeiten des Aethylaminchlorhydrat - Platinchlorids, $(C_2H_7N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, zeigte und geglüht, die erforderliche Metallmenge lieferte. Platin gefunden 39.63, berechnet 39.34 pCt.

Hier nach war bei dem Nitrodibromkörper nur an ein Aethylen- oder Aethanderivat zu denken.

Brom wirkte auf den Körper auch bei dreistündigem Erhitzen auf 100° gar nicht ein (Krystallisation, Schmelzpunkt, Tinctionsvermögen wie früher; über diese weiter unten); indessen das Vorliegen einer Aethansubstanz ist dadurch noch nicht bewiesen, fixirt doch z. B. das Tetrabromäthylen nur schwierig Brom, war bezüglich die Verwandtschaft des evtl. Nitrodibromäthylens zu Brom vielleicht so gut wie Null gleich.

Nach Limpricht,¹⁾ mit Salzsäure Zinnchlorür u. s. w. ausgeführte Titrationen ergaben, wenn die Reduction der Nitrodibromsubstanz bei gelinder Wärme stattgehabt hatte, für jedes ihrer Moleküle

¹⁾ Diese Berichte XI, 35.

etwas mehr wie sechs, war stärker (bis 160°) erhitzt worden, dagegen 8 Atome Wasserstoff, und wurde demgemäß auch so ein nur eindeutiges Resultat nicht erzielt.

Berücksichtigt man indessen, dass die Zersetzung der Styphninsäure durch Brom wohl schwerlich das an Wasserstoff (im Verhältniss zu den Kohlenstoffatomen) dreimal so reiche Nitrodibromäthan liefern wird, und ferner, dass die oben citirten Analysen im Brom- mehr noch Wasserstoffergebniss von den resp. Werthen für ein Aethanderivat nicht unerheblich abweichen, während sie zu einem Aethylen-abkömmling gut stimmen, so ist es gerechtfertigt, die schön krystallisierte Nitrodibromsubstanz als „Nitrodibromäthylen“ zu qualifiziren.

Der aus Styphninsäure (saurem Styphnat) neben Nitrodibromäthylen erhaltene ölige Körper ist im Unterschied zum Aethylenderivat mit Wasserdämpfen flüchtig und wurde durch zweimalige solche Destillation ganz farblos erhalten. Er hatte den penetranten Geruch und die sonstigen Eigenschaften des Brompikrins, dessen Vorhandensein auch durch eine Brombestimmung erhärtet worden ist. Gefunden 80.25, berechnet für Brompikrin 80.50 pCt. Brom.

Da Brompikrin und Nitrodibromäthylen aus der Styphninsäure nicht ohne complete Zerstörung des aromatischen Kerns entstehen können, so fanden wahrscheinlich erhebliche Oxydationsprocesse statt und war dabei auch Kohlendioxyd zu gewärtigen. In der That entstand durch ursprünglich von Kohlendioxyd ganz freie Lust, nachdem sie Brom dann die Styphnatlösung passirt hatte, in vorgelegtem Barytwasser eine dichte Carbonatfällung.

Das Nitrodibromäthylen krystallisiert in der Regel sehr leicht. Wir verdanken Hrn. Prof. Groth die folgende gefällige Mittheilung über aus Chloroform angeschossenes Präparat:

Grosse, wasserhelle, sechseitige Prismen, Combinationen eines rhombischen Prismas mit dem Brachypinakoïd, am Ende ein ganz gerundetes Brachydoma. Zwillinge nach einem Makrodoma von circa 45° Neigung, da die Prismenkanten der beiden Krystalle rechtwinklig zu einander stehen. Durch das Brachypinakoïd erblickt man beide optische Axen im Makropinakaïd und symmetrisch zur Axe b liegend.“

Das reine Nitrodibromäthylen schmilzt bei 112° , dunkelt rasch und zersetzt sich zwischen $120-125^{\circ}$ unter Bildung rothbrauner Dämpfe. Von Wasser wird die Nitrodibromsubstanz nicht gelöst, dagegen leicht namentlich beim Erwärmen, von Weingeist, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff u. s. w.

Die Lösung, besonders in Weingeist oder Schwefelkohlenstoff, hinterlässt mitunter nicht Krystalle sondern ein gelbliches Oel. Solches Widerstreben gegen Krystallisation zeigt namentlich die noch nicht ganz reine Substanz. Es wird dadurch bei der Darstellung des Nitrodibromäthylen unratshsam, was sonst nahe läge, diesen Körper

vom flüchtigen Brompikrin durch Dampfdestillation zu trennen; das ölige Residuum ist kaum zu krystallisiren.

Obschon das Nitrodibromäthylen selbst farblos ist, so wird doch die Epidermis durch seine Berührung zinnoberfarben. Der gelöste Nitrobromkörper tingirt übrigens nicht unmittelbar, z. B. war Seide in einer Chloroformlösung nach 24 Stunden ganz unverändert, sondern erst wenn die in Seide, Wolle, Papier u. d. g. aufgezogene oder auf thierischer Haut befindliche Lösung an der Luft eintrocknet. Das Roth ist je nach der Natur der gefärbten Substanz ein Mennige- bis Zinnoberroth, blasst jedoch nach einigen Tagen ab und weicht schliesslich einer gelblichen bis bräunlichen Färbung.

Das Nitrodibromäthylen liefert mit Metallen salzähnliche, indessen nur wenig beständige Verbindungen. Seine alkoholische Lösung wird durch Alkalien, deren Carbonate und durch Ammoniak tief blutroth gefärbt, durch Säuren sofort wieder entfärbt; aber auch für sich hält die Farbe nicht lange an und verschwindet schliesslich vollständig. Auf Zusatz von neutralem Silbernitrat zu den rothen Lösungen (obne Ueberschuss an Base) oder besser von ammoniakhaltigem Nitrat zur ursprünglichen Lösung entsteht ein feurig zinnoberrother, pulveriger Niederschlag, welcher indessen schon nach wenigen Secunden heller und flockig wird und nach kurzer Zeit in Bromsilber übergegangen ist. Der getrocknete (120°) und der geschmolzene Niederschlag hatte dasselbe Gewicht.

Auch die durch Bleiessig in alkoholischer Nitrodibromäthylenlösung erzeugte ebenfalis pulverige und schön rothe Fällung ist, wenngleich etwas beständiger wie das Silbersalz, doch nicht haltbar und war nach einigen Stunden in Brommetall übergegangen.

Wird übrigens bei dem Nitrodibromkörper zugegeben was für die Nitroparaffine gilt, dass der reactionsfähige Wasserstoff und die Nitrogruppe an demselben Kohlenstoffatome stehen, so ist für das hier vorliegende Nitrodibromäthylen nur die Formel:



zulässig.

Zürich, Universitätslaboratorium, August 1879.

513. Watson Smith: Ueber die Synthese des Phenylnaphthalins.
(Eingegangen am 20. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinuer.)

In einer vor einigen Monaten von mir veröffentlichten vorläufigen Mittheilung über den obenerwähnten Gegenstand¹⁾ beschrieb ich eine Methode, nach welcher Isodinaphtyl, Diphenyl und ein neuer Kohlenwasserstoff — wahrscheinlich das Phenylnaphthalin — gewonnen wurden. Dieselben wurden ohne Schwierigkeit von einander durch

¹⁾ Diese Berichte XII, 1896.