

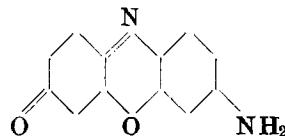
Wir haben folglich alle Zahlen der zweiten Spalte der obigen Tabelle mit  $\frac{132}{150}$ , d. h. 0.88, multiplicirt und so die etwas kleineren Zahlen für Pentosane erhalten, welche sich in der Spalte 3 finden. Für das Holzgummi reducirt sich auf diese Weise die Pentosenzahl 108.6 pCt. zu der sehr wahrscheinlichen Pentosanzahl 95.6 pCt., welche sagt, dass das betreffende Holzgummi fast reines Xylan gewesen ist.

Ob in den Stoffen, welche nur wenig Furfurol geben, das betreffende Pentosan,  $C_5H_8O_4$ , frei oder aber in Verbindung mit dem entsprechenden Derivat der Hexosen, nämlich  $C_6H_{10}O_5$ , vorhanden ist und im letzteren Falle Doppelverbindungen, wie z. B.  $C_5H_8O_4 + C_6H_{10}O_5 = C_{11}H_{18}O_9$  u. s. w., bildet, lässt sich kaum entscheiden<sup>1)</sup>.

**580. R. Nietzki und B. Schündelen: Ueber die Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf mehrwertige Phenole.**

(Eingegangen am 11. November.)

Anknüpfend an die Untersuchung der Weselsky'schen Resorcinfarbstoffe haben R. Nietzki und H. Mäckler gezeigt, dass durch Einwirkung von Chinondichlorimid auf Resorcin ein dem Resorufin analoger Farbstoff entsteht, welchem die nachstehende Constitutionssformel zugeschrieben werden musste:

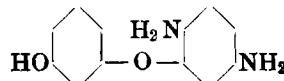


und welcher der obigen Analogie zufolge mit dem Namen Resorufamin belegt wurde.

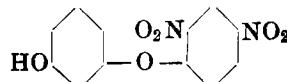
Wir haben einige Versuche zu weiteren Synthesen dieses Körpers oder wenigstens einiger Isomeren und Analogen angestellt, und wenn hier das angestrebte Ziel auch nicht erreicht wurde, führten diese doch zu einigen immerhin mittheilenswerthen Thatsachen.

<sup>1)</sup> Lintner und Düll (Chemiker-Zeitung 1891, 266) nehmen für das Galactose und Xylose liefernde Gummi aus Gerste die Formel  $C_{11}H_{20}O_{10}$  ( $= C_6H_{12}O_6 + C_5H_{10}O_5 - H_2O$ ) an.

Es war zu erwarten, dass ein Diamidophenylresorcin von der Formel



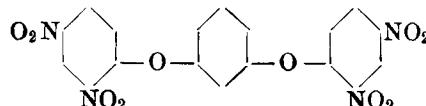
sich bei der Oxydation zu Resorufamin condensiren würde. Ein solcher Körper war für den Augenblick nicht zugänglich, wir hofften jedoch durch Behandlung von Mononatriumresorcin mit Dinitrochlorbenzol ein Dinitrophenylresorcin von der Formel:



zu erhalten, durch dessen Reduction und Oxydation man zu einem Isomeren des Resorufamins gelangen konnte. Zur Darstellung des obigen Körpers wurden molekulare Mengen von Resorcin, Natriumalkoholat und asymmetrischem Dinitrochlorbenzol in alkoholischer Lösung zusammengebracht. Schon in der Kälte reagiren die Körper auf einander, die Flüssigkeit färbt sich braun und bei längerem Stehen scheidet sich eine krystallinische Substanz ab. Dieselbe wurde zunächst mit Alkohol, dann zur Entfernung von Chlornatrium mit Wasser gewaschen.

Aus Eisessig krystallisiert die Substanz in nahezu farblosen, in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslichen Blättern. Die vollständige Unlöslichkeit des neuen Körpers in Alkalilauge sprach nicht dafür, dass die Reaction in dem beabsichtigten Sinne verlaufen war, sondern machte es viel wahrscheinlicher, dass hier zwei Moleküle Dinitrochlorbenzol auf 1 Molekül Resorcin eingewirkt hatten. Es wurde denn auch eine erheblich höhere Ausbeute erhalten, als wir die Quantitäten von Natriumalkoholat und Dinitrochlorbenzol mit Bezug auf das Resorcin verdoppelten.

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 184°, die Analyse zeigte im Verein mit der Bildungsweise, dass hier ein Tetranitrodi-phenylresorcin von der Formel:



vorlag.

	Berechnet	Gefunden	
für C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub>		I.	II.
C	48.8	48.7	— pCt.
H	2.2	2.4	— »
N	12.6	—	13.0 »

Der Körper ist gegen alle chemischen Reagentien äusserst indifferent. Durch Reductionsmittel wird er nur schwierig angegriffen und, wie es scheint, schliesslich völlig gespalten.

Von Anilin wird er beim Kochen gelöst und aus der stark gefärbten Lösung schied sich beim Erkalten eine hochrothe, schön krystallinische Substanz ab. Diese war nichts anderes als das von Engelhardt und Latschinoff entdeckte asymmetrische Dinitrodiphenylamin. Der Körper hatte hier somit wie Dinitrochlorbenzol reagirt, es waren die beiden Dinitrobenzolreste unter Abspaltung des Resorcins an den Stickstoff des Anilins getreten.

Bei der Behandlung mit kalter rauchender Salpetersäure nimmt die Substanz noch eine Nitrogruppe, beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure deren zwei auf.

Das Mononitroproduct (Pantanitrodiphenylresorcin) besitzt merkwürdigerweise einen viel niedrigeren Schmelzpunkt als das Tetrtnitroproduct: es schmilzt bei 68°.

	Berechnet	Gefunden	
	für C <sub>18</sub> H <sub>9</sub> N <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	I.	II.
C	44.35	44.7	— pCt.
H	1.84	2.2	— »
N	14.37	—	14.4 »

Das Dinitroderivat schmilzt bei 220°.

	Berechnet	Gefunden	
	für C <sub>18</sub> H <sub>8</sub> N <sub>6</sub> O <sub>14</sub>	I.	II.
C	40.73	41.01	— pCt.
H	1.50	1.90	— »
N	15.78	—	16.00 »

Beide Substanzen lieferten beim Kochen mit Anilin das unsymmetrische Dinitrodiphenylamin, eine Thatsache, welche vermuten lässt, dass die neu eintretenden Nitrogruppen in den Resorcinrest eingreifen.

Die vorstehenden Thatsachen veranlassten uns, die Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf Hydrochinon und Brenzcatechin unter ähnlichen Bedingungen zu studiren.

Es sei hier voraus bemerkt, dass das Erstere sich dem Resorcin durchaus analog verhielt und dass hier ebenfalls zwei Dinitrobenzolreste in die Hydroxyle eingriffen.

Das Brenzcatechin dagegen reagierte merkwürdigerweise gar nicht im obigen Sinne, es konnte hier nur immer die Bildung von Dinitrophenetol (aus Dinitrochlorbenzol und Natriumalkoholat entstanden) constatirt werden.

Das Tetranitrodiphenylhydrochinon ist noch erheblich schwieriger löslich, als der entsprechende Resorcinkörper. Aus Eisessig kristallisiert er in silberglänzenden bei 240° schmelzenden Blättchen.

	Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	Gefunden
		I. II.
C	48.80	48.84 — pCt.
H	2.20	2.90 — »
N	12.60	— 12.80 »

Durch Kochen mit Anilin wird der Körper unverändert gelöst, eine Bildung von Dinitrodiphenylamin findet hier nicht statt.

Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure beziehungsweise Salpeterschwefelsäure können in den Körper noch zwei oder drei Nitrogruppen eingeführt werden.

Das Dinitroderivat, also Hexanitrodiphenylhydrochinon, krystallisiert aus Eisessig in fast farblosen Blättchen und schmilzt bei 190°.

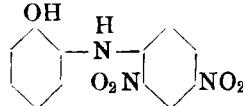
	Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>8</sub> N <sub>6</sub> O <sub>14</sub>	Gefunden
		I. II.
C	40.73	40.86 — pCt.
H	1.50	1.70 — »
N	15.78	— 15.9 »

Das Trinitroderivat (Heptanitrodiphenyl-Hydrochinon) schmilzt bei 220° und ist dem Vorigen im Aussehen ähnlich.

Beide Körper werden beim Kochen mit Anilin unter Bildung von Dinitrodiphenylamin zersetzt, die eintretenden Nitrogruppen haben hier also einen lockernden Einfluss auf den sonst gegen dieses Reagens widerstandsfähigen Körper ausgeübt.

Wir haben ferner Dinitrochlorbenzol auf Orthonitrophenol und auf Amidoresocin einwirken lassen und dabei die nachstehenden Substanzen erhalten:

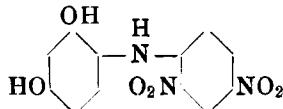
### 1. Oxydinitrodiphenylamin,



entsteht aus Orthoamidophenol bei Gegenwart von Natriumacetat. Es bildet kleine braungelbe Nadelchen vom Schmelzpunkt 190°.

	Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	Gefunden
		I. II.
C	52.36	52.53 — pCt.
H	3.27	3.60 — »
N	15.27	— 15.31 »

## 2. Dioxydinitrodiphenylamin,



bildet sich unter gleichen Umständen aus Dinitrochlorbenzol und Amido-Resorcin. Es bildet braune Nadeln mit bläulichem Flächen-schimmer, welche bei  $183^{\circ}$  schmelzen.

	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_6$	Gefunden
		I. II.
C	49.48	49.5 — pCt.
H	3.08	4.2 — *
N	14.40	— 14.2 *

Beide Substanzen liessen sich leicht reduciren und die Reductions-produkte gaben mit Oxydationsmitteln Farbenreactionen, welche auf eine Azinbildung schliessen liessen. Die Ausbeute von den betreffenden Farbstoffen war jedoch so gering, dass wir von einer weiteren Untersuchung derselben Abstand nehmen mussten.

### 581. W. Koenigs: Ueber trockene Destillation von Silbersalzen organischer Säuren.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. November.)

In der Juli - Nummer der Wiener Monatshefte für Chemie XII, 338 ist ein Aufsatz von J. Kachler über dasselbe Thema erschienen, welchen Hr. A. Lieben aus dem Nachlasse des leider so vorzeitig der Wissenschaft entrissenen Forschers mittheilt. Kachler fand, dass beim Erhitzen der trockenen Silbersalze verschiedener flüchtiger organischer Säuren diese letzteren der Hauptmenge nach unzersetzt abdestilliren unter Zurücklassung von metallischem Silber. Der zur Regenerirung der Säuren aus ihren Salzen nöthige Wasserstoff scheint durch tiefergehende Zersetzung eines Theils der Salze geliefert zu werden, indem sich gleichzeitig etwas Kohle, Kohlensäure u. s. w. bilden.

Von den früheren Beobachtungen anderer Forscher über denselben Gegenstand finden sich in der Abhandlung von Kachler lediglich solche citirt, welche den seinigen ähnliche Resultate ergeben haben.

Ich möchte mir daher erlauben daran zu erinnern, dass in manchen Fällen die Zersetzung der Silbersalze organischer Säuren durch