

dem Impfen mit diesem Präparat ist es uns gelungen, schnell das *d*-ribonsaure Cadmium zur Krystallisation zu bringen. Die Ausbeute aus 4 g Ribose war nur 2.5 g. Da ziemlich viel von dem Zucker nicht vom Brom angegriffen wurde, ist die kleine Ausbeute leicht erklärlich.

Für die Analyse wurde das Salz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wenig Wasser rein erhalten.

0.2265 g Subst. (bei 110° getrocknet): 0.1052 g CdSO₄.

(C₅H₉O₆)₂ Cd. Ber. Cd 25.34. Gef. Cd 25.04.

96. H. Kauffmann und W. Kugel: Über das 4-Nitro-resorcin.

(Eingegangen am 13. März 1911.)

Aus Anlaß gewisser optischer Untersuchungen haben wir nach einem Verfahren gesucht, das erlaubt, das nichtflüchtige Nitro-resorcin in größeren Mengen und in reinem Zustand zu beschaffen. Die bekannten Verfahren sind teils sehr zeitraubend, teils sehr kostspielig und liefern ein Produkt, dessen Reinheit zweifelhaft ist. Wir haben gefunden, daß man die Nitroprodukte zweiwertiger Phenole dadurch gewinnen kann, daß man zuerst deren Monobenzoate herstellt und diese dann der Nitrierung unterwirft.

Die Nitrierung des Resorcin-monobenzoats ist mit Schwierigkeiten verknüpft. Nach der von uns ausgearbeiteten Nitrierungsmethode, auf welche wir erst nach zahlreichen Versuchen kamen, entstehen als Hauptprodukt zwei isomere Nitro-monobenzoate. Es ist aber erforderlich, sich genau an die Versuchsbedingungen zu halten, da Änderungen in der Temperatur und der Konzentration einen anderen Verlauf bewirken. Die Ausbeute sinkt, und es entstehen höher nitrierte, zum Teil harzige Produkte, oder man erhält das Ausgangsmaterial zurück.

Die beiden Nitro-monobenzoate ergaben bei der Verseifung ein und dasselbe Nitro-resorcin, wodurch bewiesen ist, daß letzteres zweifellos die Konstitution OH:OH:NO₂, 1:3:4 hat. Ein Nitro-resorcin dieser Konstitution ist von Weselsky und Benedikt beschrieben worden¹⁾. Diese gaben den Schmelzpunkt auf 115° an; wir fanden ihn jedoch bei 122°, so daß wir anfangs zweifelhaft waren, ob unser Produkt tatsächlich die angenommene Konstitution besitzt. Da aber beide Nitro-monobenzoate den gleichen Nitro-resorcin-dimethyl-

¹⁾ M. 1, 899 [1881].

äther, ferner die gleichen Dibenzoate liefern, kann gegen unsere Auffassung kein Einwand erhoben werden.

Von den beiden Nitro-monobenzoaten ist das eine, bei 124° schmelzende, gelb und dürfte daher zu den *o*-Nitrophenolen zu zählen sein. Demnach wäre seine Konstitution $\text{OH}:\text{O}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5:\text{NO}_2 = 1:3:6$. Das isomere, bei 189° schmelzende, ist fast weiß und dürfte der *para*-Reihe angehören, so daß seine Konstitution ausgedrückt wäre durch $\text{OH}:\text{O}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5:\text{NO}_2 = 1:3:4$.

Resorcin-monobenzoat. Wir haben diese Substanz hergestellt, wie es Witt und Johnson für das Hydrochinon-monobenzoat angeben¹⁾. 1 Tl. Resorcin wurde in 30 Tln. Wasser gelöst, mit 2 Tln. Soda das Natriumsalz gebildet und mit der berechneten Menge Benzoylchlorid, d. h. $\frac{7}{5}$ Tln., kräftig durcheinander gerührt, bis sich kleine, harte Kügelchen bildeten. Die weitere Behandlung mit Soda und Alkohol haben wir unterlassen, da sich schlecht schmelzendes, zum Teil harziges Produkt ergab²⁾. Wir beobachteten, daß die Reinigung viel rascher und besser gelingt, wenn man das Rohprodukt mit Benzol zerreibt, absaugt und nachher aus diesem Lösungsmittel krystallisiert. Das Produkt schmilzt nach zweimaliger Krystallisation bei 133° und ist rein genug für die Nitrierung. Die Ausbeute ist 70 % der berechneten Menge.

Nitro-resorcin-monobenzoat. Zahlreiche Nitrierversuche haben ergeben, daß am besten unter folgenden Verhältnissen nitriert wird. 1 Tl. Resorcin-monobenzoat wird unter Erwärmen in 10 Tln. Eisessig gelöst und die auf 20–22° abgekühlte Lösung mit 1 Tl. Salpetersäure vom spez. Gew. 1.2 versetzt. Beim Nitrieren steigt die Temperatur auf 36–38°. Ist die Reaktion vorbei, verdünnt man mit derselben Menge Wasser, saugt die nitrierten Produkte ab, streicht sie auf einen Tonteller und trocknet schließlich auf dem Wasserbad. Um die beiden Isomeren zu trennen, extrahiert man das Rohprodukt mit Chloroform. Der sehr schwer lösliche Rückstand schmilzt bei 189°. Er wird zur weiteren Reinigung aus 50-prozentigem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt etwa 33 % der Theorie.

0.1929 g Sbst.: 0.4253 g CO_2 , 0.0617 g H_2O . — 0.2355 g Sbst.: 12.1 ccm N (23°, 726 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NO}_5$. Ber. C 60.23, H 3.47, N 5.41.

Gef. » 60.13, » 3.58, » 5.49.

Dieses Nitromonobenzoat schmilzt nach dem Reinigen bei 189° und bildet fast weiße Nadelchen, die sich in Soda mit gelber Farbe lösen. Die Substanz ist in Chloroform auch in der Hitze sehr schwer löslich, desgleichen in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Äther, leicht löslich in Aceton und in heißem Eisessig.

¹⁾ B. 26, 1908 [1893].

²⁾ Bei Verwendung von technischem Material.

Zur Gewinnung des anderen Nitro-monobenzoats wird vom Chloroform-extrakt das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Eisessig einigmal umkrystallisiert. Man erhält gelbe Nadelchen, die zur letzten Reinigung aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert werden. Die Ausbeute beträgt etwa 27 %.

0.2455 g Sbst.: 0.5428 g CO₂, 0.0771 g H₂O. — 0.2289 g Sbst.: 11.4 ccm N (23°, 730 mm).

C₁₃H₉NO₃. Ber. C 60.23, H 3.47, N 5.41.

Gef. » 60.30, » 3.51, » 5.57.

Das Präparat schmilzt bei 124° und krystallisiert in hellgelben Nadelchen, die sich beim Übergießen mit Sodalösung tieforange färben. Die Substanz ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich; nur in Chloroform und Aceton löst sie sich leicht. Die Schwerlöslichkeit in Eisessig gestattet eine Beseitigung auch der letzten Reste des Isomeren. Das Natriumsalz ist im Überschuß des Alkalis sehr schwer löslich.

Nitro-resorcin. Beide Nitro-monobenzoate verseifen sich durch Alkali sehr leicht. Man löst sie in etwa 10-prozentiger Natronlauge auf, erwärmt kurze Zeit, gibt nach dem Abkühlen Salzsäure zu bis zur sauren Reaktion, läßt einige Zeit stehen, saugt ab und trocknet auf dem Wasserbad. Das Produkt enthält außer Nitroresorcin noch Benzoesäure, von welcher es aber sehr leicht durch Krystallisation aus Tetrachlorkohlenstoff befreit werden kann.

0.1684 g Sbst.: 0.2872 g CO₂, 0.0496 g H₂O. — 0.2380 g Sbst.: 19.7 ccm N (23°, 746 mm).

C₆H₂NO₄. Ber. C 46.45, H 3.23, N 9.03.

Gef. » 46.51, » 3.29, » 9.11.

Das Nitroresorcin bildet citronengelbe Nadelchen vom Schmelzpunkt 122°. Es ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform. In Benzol löst es sich in der Hitze leicht, in der Kälte krystallisiert es aus. In Tetrachlorkohlenstoff ist es schwer löslich, noch schwerer in Schwefelkohlenstoff¹⁾.

Nitro-resorcin-dibenzoat entsteht ohne Schwierigkeiten, wenn man die Monobenzoate in verdünnter Natronlauge löst und mit Benzoylchlorid durchschüttelt. Das Produkt beider Monobenzoate verhält sich ganz gleich, ist in Alkohol sehr schwer löslich und schmilzt nach zweimaliger Krystallisation aus diesem Lösungsmittel bei 110°²⁾.

Nitro-resorcin-dimethyläther. Man löst eines der Monobenzoate in überschüssiger 10-prozentiger Natronlauge und schüttelt in der Kälte mit überschüssigem Dimethylsulfat durch. Zum Schluß wird zur Entfernung von gleichzeitig gebildetem Benzoesäuremethylester gründlich aufgekocht. Das

¹⁾ Vergl. E. Ehrlich, M. 8, 426 [1887].

²⁾ Nach Schiaparelli und Abelli (B. 16, 872 [1883]) liegt der Schmelzpunkt bei 107°, nach Errera (G. 15, 271 [1885]) bei 111°.

Produkt erstarrt in der Kälte und wird aus Tetrachlorkohlenstoff oder Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

0.1580 g Sbst.: 0.3044 g CO₂, 0.0728 g H₂O. — 0.1544 g Sbst.: 10.9 ccm N (22°, 738 mm).

C₈H₉NO₄. Ber. C 52.46, H 4.92, N 7.65.

Gef. » 52.45, » 5.15, » 7.72.

Der Nitroresorcindimethyläther bildet weiße Nadelchen, die bei 75° schmelzen. Die Substanz ist in Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol leicht, in Ligroin sehr schwer löslich.

Die Untersuchung wird fortgesetzt. Dabei soll auch die Brauchbarkeit des Jodresorcindimethyläthers zu Grignard-Reaktionen geprüft werden. Versuche, durch Reduktion einen Azokörper zu gewinnen, blieben bis jetzt erfolglos.

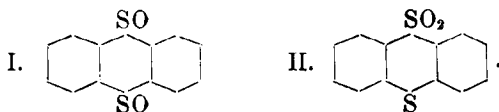
97. K. Fries und W. Vogt: Über isomere Disulfoxyde des Thianthrens.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 13. März 1911.)

Bei der Oxydation des Thianthrens mit Salpetersäure entsteht hauptsächlich eine Verbindung C₁₂H₈S₂O₂ vom Schmp. 249°¹⁾. Krafft und Lyons hatten beobachtet, daß dieses Thianthrendioxyd beim Erhitzen auf etwa 270° eine Umwandlung in ein Isomeres erfährt, dessen Schmelzpunkt bei 284° liegt²⁾.

Die unmittelbar durch Oxydation erhaltene Verbindung betrachten sie als Disulfoxyd (I), das Isomerisationsprodukt als Monosulfon (II) des Thianthrens.



Beweise für diese Auffassung geben sie nicht. Nach unseren Versuchen ist sie auch ganz gewiß irrig. Die Isomeren sind beide ihrem chemischen Verhalten nach Sulfoxyde. Durch Bromwasserstoff

¹⁾ Die Verbindung ist verschiedentlich beschrieben worden, rein hatte man sie aber bisher nicht erhalten. Friedel und Crafts, A. ch. [6] **14**, 440 [1889] (Schmp. 241°). — Krafft und Lyons, B. **29**, 435 [1896] (Schmp. 229°). — Genvesse, Bl. [3] **15**, 422 [1896].

²⁾ Krafft und Lyons geben 278—279° an.