Über Nitroderivate der β-Resorcylsäure [2, 4-Dioxybenzencarbonsäure (1)]

von

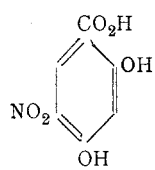
Franz v. Hemmelmayr.

Aus dem chemischen Laboratorium der Landes-Oberrealschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Dezember 1904.)

Allgemeiner Teil.

Vor einiger Zeit hatte ich über die Einwirkung von Salpetersäure auf β-Resorcylsäure[1] berichtet und dabei eine bei dieser Reaktion entstehende Mononitro-β-resorcylsäure eingehender behandelt, ohne damals über deren Konstitution genauen Aufschluß geben zu können. Im Laufe der seit jener Zeit fortgesetzten Versuche ergab sich nun, daß jene Nitroverbindung beim Erhitzen mit Wasser auf höhere Temperatur (130 bis 150°) Kohlendioxyd abspaltet und dabei in das 4-Nitroresorcin[2] (Nitro-1-dioxy-2, 4-benzen) übergeht. Es muß demnach die genannte Mononitro-β-resorcylsäure die Nitro-5-dioxy-2,4-benzencarbonsäure (1) sein, wie dies nachstehendes Formelbild erläutert:



Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf β-Resorcylsäure entstehen außer dieser Nitroresorcylsäure auch noch

---

[1] Monatshefte für Chemie, *25*, 21.

[2] Gleichzeitig konnte nachgewiesen werden, daß diese Verbindung aus Wasser mit $^1/_2$ Molekül Kristallwasser erhalten werden kann.

Styphninsäure und einige andere in geringen Mengen auftretende Nebenprodukte. Ich habe nun die Reaktion weiter studiert und suchte durch Behandlung von Nitroresorcylsäure mit rauchender Salpetersäure nähere Aufschlüsse zu erhalten, da ich annahm, daß die genannte Nitroresorcylsäure jedenfalls zuerst entsteht und erst durch die weitere Einwirkung von Salpetersäure in Styphninsäure übergeht, wobei möglicherweise auch noch andere Zwischenprodukte auftreten. Die nähere Untersuchung bestätigte denn auch diese Annahme.

Im Anfange stellten sich der Untersuchung allerdings große Schwierigkeiten in den Weg, da es nahezu unmöglich schien, durch Umkristallisieren zu einheitlichen Verbindungen zu gelangen. Erst als sich herausstellte, daß das Umkristallisieren aus heißem Wasser zu einer Veränderung des Hauptreaktionsproduktes führt, ließ sich der geeignete Weg zu seiner Reingewinnung finden. Es ist nämlich durchaus nötig, die Dauer der Einwirkung des heißen Wassers einerseits, wie auch seine Temperatur andrerseits möglichst einzuschränken, um so die Zersetzung auf ein Minimum zu reduzieren. Es ergab sich nun, daß bei Einwirkung von kalter rauchender Salpetersäure auf Nitroresorcylsäure vorwiegend eine Dinitroresorcylsäure gebildet wird. Diese Dinitroresorcylsäure zerfällt beim Erhitzen mit Wasser schon bei dessen Siedepunkt leicht in Kohlendioxyd und ein Dinitroresorcin. Der Zerfall erfolgt, wie durch einen Versuch festgestellt wurde, nahezu quantitativ.

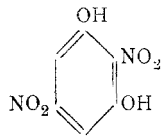
Das bei dieser Spaltung entstehende Dinitroresorcin zeigte im vollständig reinen Zustande den Schmelzpunkt 147 bis 148°, während Benedikt[1] und Kostanecky[2] den Schmelzpunkt des benachbarten (2, 4)-Dinitroresorcins mit 142°, Lippmann und Fleißner[3] ihn mit 145° angeben. Da das symmetrische (4, 6)-Dinitroresorcin erst bei 212° schmilzt und auch sonst ganz andere Eigenschaften aufweist, war es naturgemäß von vornherein ganz ausgeschlossen. Es bleiben nun noch folgende, durch die Formeln I und II ausgedrückte, bisher unbekannte Verbindungen zu erwägen:

---

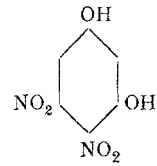
[1] Monatshefte für Chemie, *2*, 324.

[2] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, *21*, 3122.

[3] Monatshefte für Chemie, *6*, 814.



I.



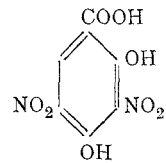
II.

Da keine der durch die Formeln I und II ausgedrückten Verbindungen in Styphninsäure übergehen kann, das durch Kohlendioxydabspaltung aus der Dinitroresorcylsäure entstehende Dinitroresorcin bei der Behandlung mit Salpetersäure aber Styphninsäure liefert, konnte leicht gezeigt werden, daß auch diese Formeln ihm nicht beigelegt werden können. Es muß demnach, trotz des verschiedenen Schmelzpunktes und auch mancher anderer kleiner Verschiedenheiten, wie beispielsweise in den Eigenschaften des Baryumsalzes, das benachbarte Dinitroresorcin (Dinitro-1,3-dioxy-2,4-benzen) entstanden sein.

Worauf die genannten Verschiedenheiten zurückzuführen sind, läßt sich nicht mit voller Bestimmtheit angeben. Vermutlich waren die anderen Präparate doch nicht so rein wie das meine, das durch eine Reaktion entstanden war, die Verunreinigungen nahezu gänzlich ausschließt. Es scheint, daß bei Nitrokörpern schon Spuren von fremden Stoffen genügen, um den Schmelzpunkt erheblich herabzudrücken. Bei der Styphninsäure konnte ich nämlich ähnliche Beobachtungen machen. Ich hatte anscheinend völlig reine Säure vom Schmelzpunkt 168° in Händen, die dann doch nach mehrmaligem Umkristallisieren den richtigen Schmelzpunkt 175° zeigte. Ich erwähne dies auch deshalb, weil im Beilstein, Ergänzungsband II, p. 569, sich der Schmelzpunkt ebenfalls mit 168° angegeben findet. Bei der Styphninsäure ist übrigens auch die Raschheit des Erhitzens von größerem Einfluß.

Daß Nitrokörper oftmals unter scheinbar gleichen Umständen Baryumsalze von etwas abweichendem Aussehen und verschiedenem Gehalt an Kristallwasser geben, konnte ich ebenfalls an der Styphninsäure gelegentlich beobachten, so daß die analoge Erscheinung beim 2,4-Dinitroresorcin eigentlich nichts besonders Auffallendes bietet.

Mit der Feststellung der Konstitution des aus der Dinitroresorcylsäure entstehenden Dinitroresorcins war auch die Konstitution dieser Säure aufgeklärt. Sie ist dementsprechend als Dinitro-3,5-dioxy-2,4-benzencarbonsäure (1) zu bezeichnen und ihr folgende Formel beizulegen:



Zur näheren Charakterisierung der Säure wurden dann noch einige ihrer Salze dargestellt und analysiert; besonders bemerkenswert sind die schwer löslichen Kaliumsalze.

Im Anhange an diese Untersuchungen wurde schließlich das Silbersalz der Styphninsäure eingehender studiert, da mir dies aus einem besonderen Grunde[1] wünschenswert erschien; es zeigte sich, daß man dieses Salz je nach der Konzentration der Lösung, aus der es sich ausscheidet, entweder mit oder ohne einem Molekül Kristallwasser erhalten kann; die beiden Salze sind auch in der Farbe voneinander verschieden.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Wasser auf Mononitro-β-resorcylsäure bei höherer Temperatur.

3·5 *g* Nitroresorcylsäure wurden mit 12 *cm*³ Wasser im Einschlußrohr 3 Stunden auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Rohr geöffnet, wobei unter ziemlichem Druck ein Gas (Kohlendioxyd) entwich. Der Rohrinhalt war bis auf etwas dunkle harzige Massen flüssig, von brauner Farbe und zeigte einen schwachen, an Phenol erinnernden Geruch; auf der Oberfläche der Flüssigkeit zeigten sich ölige Ausscheidungen. Nachdem von letzteren durch Filtration durch ein feuchtes Filter getrennt worden war, wurde mit Äther ausgeschüttelt.

---

[1] Vergl. Monatshefte für Chemie, *25*, 574.

Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Verdunsten einen gelben festen Rückstand, der aus heißem Wasser in zu kugeligen Drusen vereinigten gelben Nadeln kristallisierte. Aus verdünntem Alkohol werden winzige kugelige Kristallaggregate erhalten. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert die Substanz und bildet dann schöne, zitronengelbe Nadeln. Die lufttrockene Verbindung (nach mehrtägigem Liegen an der Luft) schmilzt bei etwa 80°, wird sie aber über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, so liegt der Schmelzpunkt bei 113°.

Um zu sehen, ob diese Erscheinung von einem Kristallwassergehalt der Substanz herrühre, wurde folgender Versuch gemacht:

0·2967 *g* lufttrockene Verbindung wurden im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und verloren hiebei 0·0162 *g* an Gewicht.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5NO_4 + {}^1/_2 H_2O$
H_2O	5·46	5·48

Die Substanz enthielt demnach tatsächlich Kristallwasser. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0·4246 *g* exsikkatortrockene Substanz gaben 34·0 cm^3 feuchten N bei 16° und 737 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OH)_2NO_2$
N	9·05	8·98

Es war demnach aus der Nitroresorcylsäure unter Abspaltung von Kohlendioxyd Nitroresorcin gebildet worden, und zwar, wie aus dem Schmelzpunkt und den übrigen Eigenschaften hervorgeht, das 4-Nitroresorcin.[1]

Wird die Nitroresorcylsäure mit Wasser bloß auf 135 bis 140° erhitzt, so tritt zwar keine Bildung von Schmieren ein, es bleibt aber ein großer Teil der Säure unverändert. Bei einem

---

[1] Ich habe für gewöhnlich diese kurzen Namen, wie sie im »Beilstein« vorkommen, beibehalten.

Versuch konnten nach fünfstündigem Erhitzen von 5 *g* Nitroresorcylsäure mit 20 cm^3 Wasser auf 140° noch 3 *g* unveränderte Säure zurückgewonnen werden.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Nitroresorcylsäure; Darstellung der Dinitroresorcylsäure.

50 *g* Nitroresorcylsäure wurden mit 200 cm^3 rauchender Salpetersäure übergossen und unter Kühlung (durch kaltes Wasser) durch 7 Minuten damit stehen gelassen, wobei die Verbindung rasch in Lösung ging.

Die klare Lösung wurde nun auf Eis gegossen und die hiedurch zur Ausscheidung kommende Substanz nach erfolgtem Schmelzen des Eises abfiltriert. Zu ihrer Reinigung wurde sie mit so viel heißem Wasser übergossen, daß alles bis auf einen kleinen Rest einer schwerer löslichen Verbindung in Lösung ging. Beim Erkalten schied sich zunächst noch etwas von dieser Verbindung aus und wurde deshalb abermals filtriert. Das erhaltene Filtrat erstarrte bei vollständigem Erkalten zu einem Kristallbrei, der aus feinen gelblichen Nadeln besteht. Das geschilderte Reinigungsverfahren muß so oft wiederholt werden, bis sich die Substanz in heißem Wasser leicht und ohne einen Rückstand zu hinterlassen löst; gewöhnlich genügt hiezu dreimaliges Umkristallisieren. Wird die Verbindung mit dem Wasser in üblicher Weise erwärmt und nicht sofort mit dem heißen Wasser in Berührung gebracht, so tritt teilweise Zersetzung ein und eine Reingewinnung ist nahezu ausgeschlossen.

Die erhaltene Verbindung kristallisiert in hellgelben, zu Büscheln vereinigten, flachen Nadeln, die beim Liegen an der Luft, rascher im Exsikkator, fast vollkommen farblos werden. In kaltem Wasser löst sie sich mit gelber Farbe in nicht unbedeutender Menge, sehr leicht ist sie in heißem Wasser (schon unter 100°) löslich. Auch Alkohol ist ein sehr gutes Lösungsmittel für die Verbindung. Der Schmelzpunkt ist unscharf; schon bei 180° beginnt sie zu sintern und teilweise zu sublimieren, ist aber erst bei 205° vollkommen geschmolzen. Daß die Substanz trotzdem einheitlich ist, geht sowohl aus dem

stets gleichen Verhalten verschiedener Fraktionen als auch aus dem homogenen Aussehen unter dem Mikroskop und aus analytischen Versuchen, die ich in größerer Zahl anstellte, hervor.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0·2767 *g* exsikkatortrockene Substanz[1] gaben 0·0559 *g* H_2O und 0·3455 *g* CO_2.
0·4860 *g* exsikkatortrockene Substanz gaben 51·4 *cm*³ N bei 19° C. und 735 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4N_2O_8$
C	34·05	34·42
H	2·24	1·63
N	11·77	11·47

Es war demnach bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Nitro-β-resorcylsäure eine Dinitro-β-resorcylsäure entstanden.

Salze der Dinitro-β-resorcylsäure.

Sekundäres Ammoniumsalz $C_7H_2N_2O_8(NH_4)_2$.

3 *g* Dinitroresorcylsäure wurden in warmem Wasser gelöst, hierauf Ammoniak hinzugefügt und über Nacht stehen gelassen. Die ausgeschiedenen zitronengelben Nadeln wurden abgesaugt und getrocknet.

0·4914 *g* exsikkatortrockenes Salz gaben 88·2 *cm*³ feuchten N bei 16° C. und 735 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_2N_2O_8(NH_4)_2$
N	20·23	20·14

Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich; beim Erhitzen in der Eprouvette verpufft es.

[1] Das Trocknen bei höherer Temperatur bewirkt eine teilweise Zersetzung.

Primäres Kaliumsalz $C_7H_3KN_2O_8$.

2 *g* Dinitroresorcylsäure wurden in Kalilauge gelöst und die alkalische Lösung so lange tropfenweise mit Salpetersäure versetzt, bis die Farbe von Orange in Gelb übergegangen war. Hiebei schied sich ein kristallinischer gelber Niederschlag aus, der abfiltriert, etwas gewaschen und nach dem Trocknen mit Alkohol zur Entfernung etwa mitausgeschiedener freier Säure mehrmals ausgekocht wurde.

Die so erhaltenen gelben Kristalle sind in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und kristallisieren aus heiß gesättigten, wässerigen Lösungen beim Erkalten in orange gefärbten Kristallen aus. Die gelben, ursprünglich erhaltenen Kristalle enthalten kein Kristallwasser. Beim Erhitzen auf Platinblech verpuffen sie, wie alle Salze der Dinitroresorcylsäure.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0·3659 *g* (bei 130° getrocknet; kein Verlust) gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0·1114 *g* K_2SO_4.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3KN_2O_8$
K	13·67	13·87

Sekundäres Kaliumsalz $C_7H_2K_2N_2O_8$.

Wird zu einer warmen wässerigen Lösung von Dinitroresorcylsäure vorsichtig Kalilauge gesetzt, so scheidet sich bald ein schwerer kristallinischer Niederschlag von orangeroter Farbe aus, der nach dem Abfiltrieren und Trocknen ein orangefarbenes Pulver darstellt. Unter dem Mikroskop zeigen sich büschelförmig gruppierte Nadeln.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

0·3920 *g* bei 130° getrocknete Substanz (kein Gewichtsverlust) gaben 0·2000 *g* K_2SO_4.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_2K_2N_2O_8$
K	22·91	24·37

Das Salz war demnach nicht ganz rein; offenbar war etwas primäres Kaliumsalz beigemengt, was bei der Schwerlöslichkeit dieser Verbindung leicht begreiflich ist.

Außer diesen beiden Kaliumsalzen muß noch ein drittes, leichter lösliches bestehen, da sich beide Salze in überschüssiger Kalilauge mit tief orangeroter Farbe lösen.

Sekundäres Baryumsalz.

Dieses Salz wurde durch doppelte Umsetzung aus warmen Lösungen von sekundärem dinitroresorcylsaurem Ammonium und Baryumchlorid erzeugt; beim Erkalten schieden sich büschelförmig angeordnete, orangegelbe Nadeln aus.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0·3604 *g* lufttrockene Substanz gaben 0·2024 *g* $BaSO_4$.
II. 0·3802 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 180° 0·0351 *g* an Gewicht.
III. 0·3451 *g* bei 180°[1] getrocknetes Salz gaben 0·2140 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I	II	III	$C_7H_2N_2O_8Ba+2H_2O$	$C_7H_2N_2O_8Ba$
Ba	33·06	—	36·50	33·22	36·22
H_2O	—	9·23	—	8·67	—

Sekundäres Silbersalz $C_7H_2Ag_2N_2O_8$.

Zur Herstellung dieses Salzes wurde eine heiße Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat gefällt. Der orangerote Niederschlag zeigt sich unter dem Mikroskop als aus Büscheln gelber Nädelchen bestehend.

Das Silbersalz ist in viel heißem Wasser löslich.

0·3945 *g* bei 100° getrocknetes Silbersalz gaben 0·2457 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_2N_2O_8Ag_2$
Ag	46·87	47·16

[1] Das Trocknen muß bei dieser hohen Temperatur vorgenommen werden, weil das Baryumsalz erst bei dieser wasserfrei wird; bei 131° enthält es noch genau ein Molekül H_2O (Ba gefunden 34·50, berechnet für $C_7H_2N_2O_8Ba+H_2O$ 34·57).

Einwirkung von kochendem Wasser auf Dinitro-β-resorcylsäure.

5 *g* Dinitroresorcylsäure wurden mit 60 *cm*³ Wasser durch 7 Stunden am Rückflußkühler gekocht und gleichzeitig ein schwacher Luftstrom hindurchgeleitet. Die Flüssigkeit färbt sich dabei dunkler (orangerot) und im Kühler zeigen sich geringe Mengen braungelber Tröpfchen von stechendem Geruch.

Beim Erkalten erstarrte der Kolbeninhalt zu einem gelben Kristallbrei, der abgesaugt und zweimal aus heißem Wasser umkristallisiert wurde. Die so erhaltene Verbindung ist wesentlich dunkler gefärbt als die Dinitroresorcylsäure und auch bedeutend schwerer in Wasser löslich als diese.

Sie besitzt goldgelbe Farbe und kristallisiert in schmalen, mikroskopisch kleinen Blättchen, die im reinen Zustande bei 147 bis 148° schmelzen; vor dem Umkristallisieren lag der Schmelzpunkt bei 145°. In Alkohol ist die Substanz so leicht löslich, daß sie darin zerfließt.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0·4139 *g* exsikkatortrockene Substanz gaben 52·6 *cm*³ feuchten N bei 16·5° und 936 *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(OH)_2(NO_2)_2$
N	14·30	14·00

Die Verbindung besitzt demnach die Zusammensetzung eines Dinitroresorcins. Da von den bekannten Dinitroresorcinen das eine den Schmelzpunkt 142°,[1] das andere den Schmelzpunkt 212° besitzt, erschien es notwendig, noch durch weitere Versuche die Konstitution des erhaltenen Körpers aufzuklären.

Zu diesem Zwecke wurde 1 *g* des Dinitroresorcins mit 50 *cm*³ verdünnter Salpetersäure (1 : 10) bis zur Lösung erwärmt und das Erhitzen dann noch durch eine Stunde im

---

[1] Benedikt, Monatshefte für Chemie, *2*, 324; Kostanecky, Berl. Ber., *21*, 3122.

Wasserbade fortgesetzt. Hiebei wurde die Flüssigkeit immer heller und es trat Ausscheidung von Kristallen ein, die das Aussehen von Styphninsäure zeigten und nach dem Umkristallisiren bei 175°[1] schmolzen.

Bei der Analyse dieser Substanz wurden folgende Werte erhalten:

0·3854 *g* bei 100° getrocknete Substanz gaben 61·2 *cm*³ feuchten N bei 20° und 734 *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(OH)_2(NO_2)_3$
N	17·53	17·14

Hiedurch sowie durch die Herstellung des charakteristischen Silbersalzes konnte unzweifelhaft nachgewiesen werden, daß Styphninsäure entstanden war. Die Bildung der Styphninsäure ist aber mit Rücksicht auf die Konstitution der Mononitro-β-resorcylsäure nur dadurch zu erklären, daß aus der Dinitroresorcylsäure durch Kohlendioxydabspaltung das benachbarte 2,4-Dinitroresorcin entstanden war.

Ich hatte zur Kontrolle der Zusammensetzung des durch Einwirkung von Wasser auf die Dinitroresorcylsäure entstandenen Körpers auch ein Baryumsalz desselben dargestellt und analysiert; da seine Eigenschaften wesentlich andere waren als sie in der Literatur für das Baryumsalz des benachbarten Dinitroresorcins angegeben werden, so will ich das Wichtigste hierüber hier kurz mitteilen.

Baryumsalz des Dinitroresorcins.

1 *g* Dinitroresorcin wurde in Wasser gelöst, mit Baryumcarbonat gekocht, hierauf filtriert und das Filtrat erkalten gelassen; hiebei schieden sich rotgelbe Flocken aus, die unter dem Mikroskop kristallinische Struktur erkennen ließen.

---

[1] Bei langsamem Erhitzen; rasches Erhitzen gibt einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0·5258 *g* verloren bei 130° 0·0290 *g* an Gewicht.
II. 0·5445 *g* bei 130° getrocknetes Salz gaben 0·3760 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6(NO_2)_2(OH)_2Ba+H_2O$	Berechnet für $C_6(NO_2)_2(OH)_2Ba$
H_2O	5·52	5·09	—
Ba	40·65	—	40·96

Wird das Baryumsalz aus Baryumchlorid und dem Ammoniumsalz des Dinitroresorcins hergestellt, so erhält man ein Salz von anderen Eigenschaften und anderem Gehalt an Kristallwasser. Die Substanz bildet dann (bräunlich) gelbe, flache, mikroskopisch kleine Nadeln, die in heißem Wasser nicht besonders schwer löslich sind.

Bei der Analyse wurden folgende Werte erhalten:

I. 0·3734 *g* bei 130° getrocknete Substanz gaben 0·2450 *g* $BaSO_4$.
II. 0·3428 *g* lufttrockenes Salz verloren bei 180° (unter Dunkelfärbung) 0·0595 *g* an Gewicht.
III. 0·2733 *g* bei 180° getrocknetes Salz gaben 0·1874 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Gefunden III
Ba	38·63	—	40·37
H_2O	—	17·35	—

	Berechnet für $C_6H_2N_2O_6Ba+4H_2O$	Berechnet für $C_6H_2N_2O_6Ba+H_2O$	Berechnet für $C_6H_2N_2O_6Ba$
Ba	—	38·88	40·96
H_2O	17·67	—	—

Ein Baryumsalz von den von Bendikt[1] und Lippmann[2] beschriebenen Eigenschaften konnte ich nicht erhalten.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *2*, 324.
[2] Monatshefte für Chemie, *6*, 815.

Es erschien mir von Interesse, einerseits die Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Dinitroresorcylsäure direkt nachzuweisen, andrerseits aber auch zu untersuchen, inwieweit diese Spaltung bei 100° quantitativ erfolgt. Zu diesem Zwecke wurden 4·1039 *g* Dinitroresorcylsäure in heißem Wasser gelöst, der Kolben mit einem Rückflußkühler und letzterer mit einem Chlorcalcium- und einem gewogenen Natronkalkrohr verbunden. Es wurde dann unter Durchleiten eines schwachen Luftstromes (der vorher von Kohlendioxyd befreit worden war) durch 5 Stunden gekocht, hierauf das Natronkalkrohr abermals gewogen. Die Gewichtszunahme betrug 0·6566 *g*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für 1 CO_2 aus $C_7H_4N_2O_8$
CO_2	16·00	18·03

Die Zersetzung erfolgt demnach schon bei der Siedetemperatur des Wassers nahezu vollständig.

Anhang.

Versuche beim Ononin[1] ließen es wünschenswert erscheinen, das Silbersalz der Styphninsäure näher zu untersuchen. Da ich bei den vorstehend beschriebenen Versuchen reine Styphninsäure in genügender Menge erhielt, so habe ich dies getan und teile ich die Resultate hier kurz mit.

Wird styphninsaures Silber aus sehr verdünnten Lösungen zur Ausscheidung gebracht, so erhält man die schon von Will beschriebenen, Palmzweig ähnlichen Kristallaggregate; aus konzentrierteren Lösungen scheiden sich goldgelbe, dicke Kristallbüschel aus. Sind die Lösungen sehr stark konzentriert und kühlt man rasch ab, so erhält man bräunlichrote Kristalle, die sich in der Zusammensetzung von den gelben dadurch unterscheiden, daß sie wasserfrei sind, während die ersteren

[1] Monatshefte für Chemie, *25*, 574.

noch nach dem Trocknen bei 100° ein Molekül Wasser enthalten.

0·3159 *g* bei 100° getrocknetes (kein Verlust) braunes Silbersalz gaben 0·1956 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6HAg_2N_3O_8$
Ag	46·61	47·04

Es war demnach das aus den Oxydationsprodukten des Ononins mit Salpetersäure erhaltene, Monatshefte für Chemie, *25*, 574, beschriebene Silbersalz tatsächlich styphninsaures Silber, worauf schon die Eigenschaften des betreffenden Oxydationsproduktes ziemlich sicher hinwiesen; eine nähere Untersuchung war aber dort der geringen Menge wegen undurchführbar.

Inwieweit dieser Nachweis für die Konstitution des Ononins von Bedeutung ist, wurde schon an der betreffenden Stelle besprochen.