Über einige neue Derivate der Dioxybenzoesäuren

von

Franz v. Hemmelmayr.

Aus dem chemischen Laboratorium der Landesoberrealschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1912.)

Vor einiger Zeit hatte ich über einige Derivate der Trioxybenzoesäuren berichtet[1] und dabei auch ihr Verhalten beim Kochen mit Wasser besprochen. Da sich bei diesen Versuchen ergeben hatte, daß voraussichtlich gewisse gesetzmäßige Beziehungen zwischen der Festigkeit, mit der das Carboxyl im Molekül gebunden ist, und der Art und relativen Stellung der Substituenten bestehen, erschien es wünschenswert, diese Versuche unter Zugrundelegung eines größeren experimentellen Materials fortzuführen, um womöglich diese Beziehungen sicher festzustellen. Es dürfte dies um so wichtiger sein, als bisher nur bei wenigen substituierten Benzoesäuren auf Grund des Verhaltens beim Erhitzen mit Anilin[2] solche Beziehungen ermittelt wurden.

Bevor ich die Resultate meiner diesbezüglichen Untersuchungen zusammenfassend im Hinblicke auf den genannten Zweck bespreche, will ich in dieser Abhandlung die experimentellen Ergebnisse mitteilen und gleichzeitig auch über einige neu hergestellte Verbindungen eingehender berichten. Erwähnt sei noch, daß vorläufig ausschließlich Brom- und Nitrosubsti-

---

[1] Monatshefte für Chemie, 32, 773.

[2] Cazeneuve, Bulletin de la société chimique [3], 15, 73.

tuierte Dioxybenzoesäuren hergestellt wurden, so daß der Einfluß des Broms, der Hydroxyl und Nitrogruppe studiert werden konnte.

I. Derivate der Brenzcatechin-*o*-carbonsäure (2, 3-Dioxybenzoesäure [1]).

Mit dieser Verbindung beschäftigte sich unter anderen auch A. Präxmarer,[1] der ein Dibromsubstitutionsprodukt in allerdings nicht ganz reinem Zustande herstellte; es ist mir nun gelungen, nicht nur die Dibrombrenzcatechin-*o*-carbonsäure, sondern auch eine Monobrombrenzcatechinsäure-*o*-carbonsäure in reinem Zustande zu gewinnen.

Monobrombrenzcatechin-*o*-carbonsäure.

10 *g* Brenzcatechin-*o*-carbonsäure wurden in Eisessig gelöst, mit einer essigsauren Lösung der für die Einführung eines Bromatomes berechneten Menge Brom versetzt, die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten gelassen und der Rückstand zweimal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Es wurden dabei durchsichtige, farblose, prismatische Krystalle (*a*) erhalten, die bei 185° schmolzen. Als diese Krystalle in Wasser gelöst und damit längere Zeit gekocht wurden, fielen beim Erkalten zweierlei Formen aus, längere, durchsichtige Prismen und kleine weiße Krystallaggregate; erstere zeigten den beinahe unveränderten Schmelzpunkt (187°), während letztere erst bei 216° sich verflüssigten. Nochmaliges gemeinsames Umkrystallisieren beider Formen lieferte weiße, seideglänzende, mikroskopische Nädelchen, die bei 211° sinterten und bei 215° schmolzen (*b*).

Die Analyse zeigte, daß das hoch- und das niedrigschmelzende Produkt gleiche Zusammensetzung hatten.[2]

---

[1] Monatshefte für Chemie, 27, 1206.

[2] Worauf diese Isomerie zurückzuführen ist, kann derzeit noch nicht angegeben werden.

I. 0·1837 *g* bei 100° getrocknete Substanz *(a)* geben 0·1489 *g* AgBr.
II. 0·2869 *g* bei 100° getrocknete Substanz *(b)* geben 0·2311 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	a	*b*	$C_7H_5O_4Br$
Br	34·49	34·28	34·33

Eine Krystallwasserbestimmung in *(a)* ergab:

1·0179 *g* lufttrockene Substanz gaben bei 100° 0·0545 *g* H_2O ab.

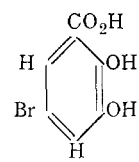
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5O_4Br+H_2O$
H_2O.....	5·35	7·1

Es waren demnach offenbar entweder noch Krystalle mit geringerem Wassergehalt beigemengt oder Verwitterung eingetreten.

Die Monobrombenzcatechin-*o*-carbonsäure ist im kalten Wasser schwer, in heißem leicht löslich; in Alkohol, Äther und Eisessig löst sie sich leicht, in Benzol nur in sehr geringem Maße. Die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt.

Was die Konstitution der Verbindung anbelangt, so ist ihr mit Rücksicht darauf, daß Brom zur Carboxylgruppe gewöhnlich in Metastellung tritt, die folgende Formel zuzuschreiben:



Bariumsalz der Monobrombrenzcatechin-*o*-carbonsäure. Die ammoniakalische Lösung der Säure wird durch Bariumchlorid nicht gefällt, es wurde zur Darstellung des Salzes daher mit Bariumcarbonat gekocht und das Filtrat erkalten gelassen; das Bariumsalz schied sich dabei in farblosen, büschelförmig gruppierten flachen Nadeln ab.

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0·3192 *g* lufttrockenes Salz gaben bei 140° 0·0096 *g* H_2O ab.
II. 0·3084 *g* bei 140° getrocknetes Salz gaben 0·1195 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{14}H_8O_8Br_2Ba+H_2O$,	$C_{14}H_8O_8Br_2Ba$
H_2O	3·01	—	2·90	—
Ba	—	22·80	—	22·84

Verhalten der Monobrombrenzcatechin-o-carbonsäure beim Kochen mit Wasser. 0·9623 *g* bei 100° getrocknete Substanz wurden mit 50 cm^3 Wasser 1 Stunde am Rückflußkühler im Luftstrom gekocht und das austretende Gas nach dem Trocknen durch ein gewogenes Natronkalkrohr geleitet; es wurden dabei 0·0031 *g* Kohlendioxyd erhalten, entsprechend 0·32%. Da der Verlust der Carboxylgruppe einer Kohlendioxydmenge von 18·88% entspricht, waren 1·69% der Säure zersetzt worden.

Dibrombrenzcatechin-*o*-carbonsäure.

Da die Bromierung in ätherischer Lösung (Praxmarer!) eine nicht ganz reine Substanz ergab, wurde unter Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel gearbeitet. Der nach Verdunsten des Lösungsmittels bleibende Rückstand wurde in kaltem Alkohol gelöst und hierauf lauwarmes Wasser zugesetzt; nach dem Erkalten schieden sich lange farblose Nadeln aus, die bei 241° unter stürmischer Gasentwicklung[1] schmolzen.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

I. 0·8004 *g* lufttrockene Substanz gaben bei 110° 0·0843 *g* H_2O ab.
II. 0·4311 *g* bei 110° getrocknete Substanz gaben 0·5131 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_7H_4O_4Br_2+2H_2O$	$C_7H_4O_4Br_2$
H_2O	10·53	—	10·35	—
Br	—	50·65	—	51·18

[1] Praxmarer teilt den Schmelzpunkt der Säure nicht mit und macht auch über ihre Eigenschaften keine weiteren Angaben.

Die Dibrombrenzcatechin-*o*-carbonsäure ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich; Alkohol und Äther lösen sie leicht schon in der Kälte, Eisessig etwas schwerer, sehr schwer löslich ist sie in Benzol. Die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt.

0·7055 *g* Säure geben bei einstündigem Kochen mit Wasser unter Einhaltung der bei der Monobrombrenzcatechin-*o*-carbonsäure angegebenen Bedingungen kein Kohlendioxyd ab.

Bariumsalz der Dibrombrenzcatechin-*o*-carbonsäure. Die Darstellung des Salzes geschah durch Kochen mit Bariumcarbonat; aus dem erkalteten Filtrat schied es sich in kugeligen, farblosen Krystallaggregaten ab, die aus feinen Nädelchen bestehen. Die wäßrige Lösung des Bariumsalzes gibt eine blaue Eisenreaktion.

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0·2660 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 160° 0·0185 *g* H_2O.
II. 0·2475 *g* bei 160° getrocknete Substanz gaben 0·0773 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{11}H_6O_8Br_4Ba+3H_2O$	$C_{11}H_6O_8Br_4Ba$
H_2O	6·95	—	6·63	—
Ba.....	—	18·39	—	18·09

Methylester der Dibrombrenzcatechin-*o*-carbonsäure. Die Säure wurde mit Methylalkohol und etwas konzentrierter Schwefelsäure 3 Stunden gekocht, der Alkohol verdunstet und der Rückstand mit Sodalösung digeriert; der ungelöst bleibende Anteil liefert beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol feine Nadeln vom Schmelzpunkte 156° bis 157°.

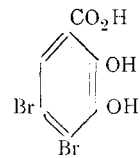
Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0·2073 *g* bei 100° getrocknete Substanz gaben 0·2340 *g* AgBr.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6O_4Br_2$
Br.....	48·04	49·08

Der Methylester ist auch in heißem Wasser sehr schwer löslich, die Lösung gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. Alkohol und Eisessig lösen in der Kälte ziemlich, in der Hitze sehr leicht, Äther löst auch in der Kälte sehr leicht die Substanz auf.

In bezug auf die Konstitution der Dibrombrenzcatechin-*o*-carbonsäure läßt sich mit Rücksicht auf die Esterifizierbarkeit mit Methylalkohol und Schwefelsäure wohl annehmen, daß sie der Formel



entspricht, denn nach Viktor Meyers Estergesetz müßte die gleichzeitige Nachbarschaft von Brom und Hydroxyl die Esterbildung mindestens sehr erschweren.

II. Derivate der β-Resorcylsäure (2, 4-Dioxybenzoesäure [1]).

Zu den beiden Bromsubstitutionsprodukten der β-Resorcylsäure, die von Zehenter[1] dargestellt wurden, wäre noch zunächst anzuführen, daß es bei der Darstellung der beiden Säuren zweckmäßiger ist, Eisessig als Lösungsmittel anzuwenden als Äther; ferner seien noch folgende Ergänzungen angegeben:

Monobrom-β-resorcylsäure. Der Schmelzpunkt der Monobrom-β-resorcylsäure wurde von mir stets bei 212° gefunden, während Zehenter 184° angibt; auch im Aussehen wich meine Säure von der Zehenters ab, indem sie als sandiges, im Wasser sehr schwer lösliches Krystallpulver (unter dem Mikroskop sind prismatische Formen erkennbar) erhalten wurde, während Zehenter feine Prismen erhielt. Prof. Zehenter war so liebenswürdig, mir eine Probe seines Präparates zur Verfügung zu stellen, doch zeigte dieses bereits offenkundige

[1] Monatshefte für Chemie *2*, 480; *8*, 293.

Merkmale der Zersetzung, womit vielleicht auch zusammenhing, daß es leichter löslich zu sein schien; der Schmelzpunkt des mit Tierkohle gereinigten Präparates lag gegen 200°, doch war es gewiß noch nicht rein; immerhin glaube ich an der Identität beider Substanzen nicht zweifeln zu dürfen und glaube, daß das abweichende Verhalten der Substanz Zehenters von einer Verunreinigung herrührt. Da Zehenter keine genauen quantitativen Versuche[1] in bezug auf die Kohlendioxydabspaltung beim Kochen mit Wasser insbesondere auch unter genauer Berücksichtigung der Zeitdauer gemacht hat, habe ich dies nachgetragen. Es wurden dabei folgende Resultate erhalten:

I. 1·0769 *g* bei 100° getrocknete Monobrom-β-resorcylsäure gaben bei halbstündigem Kochen[2] mit 50 *cm*³ Wasser 0·0194 CO_2.

II. 0·7483 Monobrom-β-resorcylsäure gaben bei einstündigem Kochen mit 50 *cm*³ Wasser 0·0278 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden CO_2	Theoretisch mögliche Menge CO_2
I.	1·80	18·88
II.	3·72	

Es waren demnach im Falle I. 9·54%, im Falle II. 19·67% der Säure zersetzt worden.

Dibrom-β-resorcylsäure. Zehenter gibt den Schmelzpunkt dieser Verbindung mit 215° an; nach meinen Versuchen liegt er aber etwas höher — bei 220° — doch konnte ich ebenfalls des öfteren den niedrigeren Wert finden, wohl

[1] Zehenter gibt an, daß beim Kochen von 20 *g* Brom-β-resorcylsäure mit 1 *l* Wasser in 24 Stunden 50 bis 60% Monobromresorcin erhalten wurden; bei der Dibrom-β-resorcylsäure wird die Ausbeute als fast theoretisch angegeben, wenn mit der 30fachen Wassermenge 2 Stunden gekocht wurde.

[2] Die Durchführung dieses und der später angegebenen analogen Versuche geschah in der gleichen Weise wie Seite 974 bei der Monobrombrenzcatechin-*o*-carbonsäure angegeben wurde.

eine Folge der beim Umkrystallisieren aus Wasser sehr leicht eintretenden teilweisen Zersetzung.

Um für die Vergleichung der Kohlendioxydabspaltung der substituierten Dioxybenzoesäuren beim Kochen mit Wasser brauchbare Zahlen zu haben, wurde auch hier unter Einhaltung der gleichen Bedingungen wie in den übrigen Fällen gearbeitet. Es ergab sich hiebei:

0·7202 *g* mit 50 *cm*³ Wasser eine Stunde gekocht, gaben 0·0860 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

Gefunden CO_2	Berechnet für die theoretisch mögliche Menge CO_2
11·94%	14·10

demnach waren 84·69% der Säure zersetzt worden.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Dibrom-β-resorcylsäure. Dibrom-β-resorcylsäure wurde mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas entwässertem Natriumacetat 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht, nach dem Erkalten Wasser hinzugefügt und die dadurch zur Ausscheidung kommenden Kristallkrusten abgesaugt.[1] Letztere wurden dann mit

[1] Das Filtrat von diesen Krystallen gibt auf Zusatz von Salzsäure eine anfangs ölartige, später krystallinisch erstarrende Ausscheidung, indem das unter Mitwirkung des Natriumacetates entstandene Natriumsalz zersetzt wird. Von dieser bei 160° schmelzenden Ausscheidung wurde ein Silbersalz hergestellt, indem die ammoniakalische Lösung (nach Verdunsten des Ammoniaks) mit Silbernitrat gefällt wurde. Dieses in feinen farblosen Nadeln krystallisierende Salz gab bei der Analyse folgende Werte:

0·3486 *g* getrocknete Substanz gaben 0·1920 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_7AgO_6Br_2$ (Diacetylverbindung)	Berechnet für $C_9H_4O_5Br_2Ag_2$ (Monoacetylverbindung)
Ag.....	31·62	21·47	38·03

Es war demnach durch das Ammoniak Acetyl abgespalten worden. (Siehe auch folgende Seite.)

Sodalösung in der Kälte digeriert, filtriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, wodurch ein krystallinischer Niederschlag erzeugt wurde, der beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schmale dünne Prismen lieferte, die oftmals federartige Gruppierung zeigten. Der Schmelzpunkt der Verbindung lag bei 165°.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

0·1818 *g* bei 110° getrocknete Substanz (kein Gewichtsverlust) gaben 0·1730 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_8O_6Br_2$ (Diacetylverbindung)
Br.....	40·50	40·40

Die Diacetyldibrom-β-resorcylsäure ist in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther leicht löslich; Eisenchlorid gibt keine Reaktion.

Behufs Darstellung des Silbersalzes wurde eine geringe Menge in Ammoniak gelöst, die Lösung verdunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Silbernitrat gefällt. Es schieden sich farblose, mikroskopische Kryställchen aus, die bei der Analyse folgende Werte gaben:

0·2972 *g* bei 110° getrocknetes Salz gaben 0·1751 *g* AgBr[1]

In 100 Teilen:

		Berechnet für		
	Gefunden	$C_{11}H_7O_6Br_2Ag$ (Diacetylverbindung)	$C_9H_4O_5Br_2Ag_2$ (Monoacetylverbindung)	$C_7H_2O_4Br_2Ag_2$ (Freie Säure)
Ag.....	33·83	21·47	38·03	41·06

[1] Um Fehler durch den Bromgehalt der Substanz zu vermeiden, wurden die Silbersalze meistens mit Bromwasserstoff gefällt.

Es hatte demnach unter dem Einflusse des Ammoniaks bereits eine ziemlich weitgehende Abspaltung von Acetyl stattgefunden, eine Erscheinung, die auch bei anderen analogen, in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen, beobachtet werden konnte.

Verhalten der Diacetyldibrom-β-Resorcylsäure beim Kochen mit Wasser.

I. 0·6046 *g* Substanz gaben mit 50 *cm*³ Wasser eine Stunde gekocht 0·0021 *g* CO_2 ab.

II. 0·7400 *g* Substanz mit 50 *cm*³ Wasser eine Stunde gekocht, gaben 0·0042 *g* CO_2 ab.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Theoretisch mögliche Menge
	I.	II.	
CO_2	0·35	0·58	11·11

Es waren demnach im Mittel 4% der Verbindung zersetzt worden. Die Acetylverbindung hatte sich beim Kochen mit Wasser ganz gelöst; beim Erkalten schieden sich anders geformte Kristalle — fächerartig gruppierte Nadeln — aus, die den Schmelzpunkt 195° zeigten und auch bei der Analyse sich als nicht identisch mit der Diacetylverbindung erwiesen.

0·2400 *g* bei 110° getrocknete Substanz gaben 0·2540 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6O_5Br_2$ (Monoacetylverbindung)
Br....	45·04	45·20

Es war demnach eine Acetylgruppe abgespalten worden.

Einwirkung von Salpetersäure auf die Dibrom-β-resorcylsäure. Dibrom-β-resorcylsäure wurde mit konzentrierter Salpetersäure (Dichte 1·4) übergossen und bis zum Eintritt der Reaktion auf dem Wasserbade erwärmt; nach kurzer Zeit wurde durch Zusatz von kaltem Wasser die Reaktion zum Stillstande gebracht und das abgeschiedene Reaktionsprodukt abgesaugt. Es bestand aus gelben blättrigen Krystallen, die durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt wurden, worauf sie den Schmelzpunkt 193° zeigten. (Keine Gasentwicklung.)

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0·2184 *g* bei 105° getrocknete Substanz (kein Verlust) gaben 19·9 cm^3 N bei 17° und 750 *mm* Barometerstand.

II. 0·2670 *g* bei 105° getrocknete Substanz gaben 0·1793 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3O_6N_2Br$
	I.	II.	
N ...	10·43	—	10·04
Br...	—	28·58	28·67

Es war demnach unter Abspaltung der Carboxylgruppe und eines Bromatoms Bromdinitroresorcin gebildet worden und zwar das 2-Brom-4-6-dinitroresorcin, dessen Schmelzpunkt 192·5 ist.

Einwirkung von Brom auf Nitro-β-resorcylsäure. 10 *g* Nitro-β-resorcylsäure wurden in Eisessig gelöst und mit der für den Eintritt zweier Bromatome berechneten Menge Brom (in Eisessig gelöst) versetzt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde der Rückstand in wenig Alkohol warm gelöst und warmes Wasser hinzugefügt; beim Erkalten schieden sich gelbe Nadeln aus, die durch nochmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt wurden. Der Schmelzpunkt der Substanz lag bei 242°; beim Schmelzen tritt Zersetzung unter Gasentwicklung ein.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 1·1974 *g* gaben bei 105° 0·1305 *g* H_2O ab.

II. 0·2519 *g* bei 105° getrocknete Substanz gaben 0·1699 *g* AgBr.

III. 0·2500 *g* bei 105° getrocknete Substanz gaben 11·4 cm^3 feuchten N bei 14° und 732 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$C_7H_4O_6NBr+2H_2O$	$C_7H_4O_6NBr$
H_2O.....	10·91	—	—	11·46	—
Br	—	28·71	—	—	28·78
N.....	—	—	5·16	—	5·04

Die Verbindung hat demnach die Zusammensetzung einer Monobrommononitrodioxybenzoesäure.

Die Bromnitro-β-resorcylsäure ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich, in Alkohol, Äther und Eisessig schon in der Kälte leicht löslich, in Benzol unlöslich.

Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

Bariumsalz der Bromnitro-β-resorcylsäure. Die Darstellung dieses Salzes wurde sowohl durch Fällung der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Bariumchlorid, als auch durch Zersetzung von Bariumkarbonat durchgeführt. Zur Reinigung wurde es aus heißem Wasser, worin es ziemlich löslich ist, umkrystallisiert; es bildet dann orangegelbe Nadeln.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0·2190 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 180° [1] 0·0252 *g* H_2O.

II. 0·1938 *g* bei 180° getrocknetes Salz gaben 0·1095 *g* $BaSO_4$.

[1] Diese Temperatur ist nötig, um alles Krystallwasser auszutreiben; bei 120° getrocknetes Salz hatte bloß 5·51% H_2O abgegeben und zeigte dementsprechend einen Bariumgehalt von nur 31·24%.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{14}H_4O_{12}N_2Br_2Ba_2+6\,H_2O$	$C_{14}H_4O_{12}N_2Br_2Ba_2$
H_2O.....	11·50	—	11·55	—
Ba.....	—	33·26	—	33·23

Silbersalz der Bromnitro-β-resorcylsäure. Die ammoniakalische Lösung der Säure wurde bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Silbernitrat gefällt; es schied sich ein undeutlich krystallinischer, orangeroter Niederschlag aus, der bei der Analyse folgende Werte lieferte:

0·2968 *g* bei 160° getrocknete Substanz gaben 0·1679 AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_2O_6NBrAg_2$
Ag.....	42·58	43·90

Das Salz enthielt demnach noch etwas Krystallwasser, doch wurde ein Trocknen bei höherer Temperatur unterlassen, da es sich schon bei 160° dunkel zu färben begann und daher weiter gehende Zersetzung befürchtet werden mußte.

Methylester der Bromnitro-β-resorcylsäure. Die Säure wurde mit überschüssigem Methylalkohol und etwas konzentrierter Schwefelsäure 5 Stunden gekocht, worauf beim Erkalten der Ester in fast farblosen Krystallen[1] ausfiel, die bei 198 bis 200° schmolzen.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0·2938 *g* bei 105° getrocknete Substanz gaben 0·1883 *g* AgBr.

[1] Aus der Mutterlauge konnte ziemlich viel unveränderte Säure gewonnen werden.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6O_6NBr$
Br	27·37	27·40

Der Methylester krystallisiert in langen schmalen Tafeln, ist in Wasser auch in der Hitze fast unlöslich, in Alkohol, Äther und Benzol schwer löslich, in Eisessig in der Hitze ziemlich löslich. Natriumcarbonat gibt allmählich eine orangegelbe Lösung.

Verhalten der Bromnitro-β-resorcylsäure beim Kochen mit Wasser.

I. 1·0669 *g* Säure gaben bei halbstündigem Kochen mit 50 *cm*³ Wasser 0·0026 *g* CO_2.

II. 0·7071 *g* Säure gaben bei einstündigem Kochen mit Wasser 0·0065 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für die theoretisch mögliche Menge
	I.	II.	
CO_2	0·24	0·92	15·83

Es waren also im ersten Falle 1·52%, im zweiten 5·81% der Säure zersetzt worden.

Acetylbromnitro-β-resorcylsäure. 5 *g* Bromnitro-β-resorcylsäure wurden 4 Stunden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid gekocht, das erkaltete Reaktionsprodukt mit Wasser verdünnt, die dadurch nach einiger Zeit bewirkte Ausscheidung abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Es wurden hiebei lange, schmale, farblose (manchmal auch etwas gelbliche) Prismen erhalten, die bei 182° unter Zersetzung schmolzen.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0·3015 *g* bei 100° getrocknete Substanz gaben 0·1769 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6O_7NBr$ Monacetylverbindung	Berechnet für $C_{11}H_8O_8NBr$ Diacetylverbindung
Br....	24·57	25·00	22·10

Es hatte demnach bloß unvollkommene Acetylierung stattgefunden. Abänderung der Versuchsbedingungen, wie unter anderem Zusatz von entwässertem Natriumacetat oder konzentrierter Schwefelsäure, änderte an diesem Resultate nichts, die vollständige Acetylierung beider Hydroxylgruppen gelang nicht. Wurde die Acetylverbindung mit verdünntem Ammoniak übergossen, so trat anfangs Lösung ein, bald aber fand reichliche Krystallausscheidung statt; diese Krystalle, die aus orangeroten, mikroskopischen Prismen bestanden, gaben bei der Analyse folgende Werte:

0·2174 *g* bei 100° getrocknete Substanz (kein Verlust) gaben 26·6 cm^3 feuchten N bei 17° und 740 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{10}O_6N_3Br$
N.....	13·82	13·46

Die Zusammensetzung des Salzes entspricht demnach dem Diammoniumsalz der Bromnitro-β-resorcylsäure, es war also durch die Einwirkung des Ammoniaks die Acetylgruppe abgespalten worden.

Das Ergebnis dieser Analyse wurde auch dadurch bestätigt, daß das aus dem Ammoniumsalz hergestellte Bariumsalz die Zusammensetzung des bromnitro-β-resorcylsauren Bariums zeigte und bei Zerlegung mit kalter verdünnter Salzsäure die freie Bromnitro-β-resorcylsäure lieferte (Schmelzpunkt 242°).

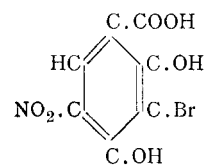
Verhalten der Acetylbromnitro-β-resorcylsäure beim Kochen mit Wasser. 0·6518 *g* Acetylverbindung wurden eine Stunde mit 50 cm^3 Wasser gekocht und lieferten dabei 0·0022 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Theoretisch mögliche Menge
CO_2...	0·33	13·75

Es waren demnach etwa 3·2% der Verbindung zersetzt worden, was mit gleichzeitiger teilweiser Abspaltung von Acetyl verbunden war, da die gekochte Flüssigkeit beim Erkalten gelbe Krystalle von unscharfem Schmelzpunkt (187°) lieferte, die einen Bromgehalt von 26·80% besaßen. (Bromgehalt vorher gefunden 24·97, der Monoacetylverbindung: 25·00, der freien Säure 28·78%.)

Was die Konstitution der Bromnitro-β-resorcylsäure anbelangt, so ist ihr mit Rücksicht auf die Konstitution der Mononitro-β-resorcylsäure[1] und die Möglichkeit der Esterifizierung mit Alkohol und Salzsäure die folgende Formel zuzuschreiben:



womit auch die Tatsache, daß Brom gewöhnlich in Metastellung zur Carboxylgruppe tritt sowie die Stellung der Bromatome in der Dibrom-β-resorcylsäure in Einklang steht.

[1] Hemmelmayr, Monatshefte für Chemie: *26*, 185.

Anmerkung. Im Hinblicke auf den Endzweck vorliegender Arbeit möge auch das Verhalten der β-Resorcylsäure selbst, wie auch das ihrer Nitroderivate beim Kochen mit Wasser hier mitgeteilt werden.

I. 1·0214 *g* β-Resorcylsäure lieferten bei halbstündigem Kochen mit 50 *cm*³ Wasser 0·0696 *g* CO_2.

II. 0·8382 *g* Nitro-β-resorcylsäure lieferten bei einstündigem Kochen mit 50 *cm*³ Wasser 0·1176 *g* CO_2.

III. 1·0978 *g* Nitro-β-resorcylsäure gaben bei einstündigem Kochen mit 50 *cm*³ Wasser kein Kohlendioxyd ab.

IV. 1·1884 *g* Dinitro-β-resorcylsäure gaben bei halbstündigem Kochen mit 50 *cm*³ Wasser 0·0738 *g* CO_2.

V. 0·6969 *g* Dinitro-β-resorcylsäure gaben bei einstündigem Kochen mit 50 *cm*³ Wasser 0·0670 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden CO_2	Theoretisch mögliche Menge
I.....	6·81	} 28·57
II.....	14·03	
III.....	0	22·11
IV.....	6·21	} 18·03
V.....	9·61	

Es waren demnach bei der β-Resorcylsäure in einer halben Stunde 23·84%, in einer Stunde 49·11%, bei der Dinitro-β-resorcylsäure in einer halben Stunde 34·44%, in einer Stunde 53·31% zersetzt worden, während die Mononitro-β-resorcylsäure unzersetzt blieb.

III. Verhalten der Gentisinsäure (2, 5-Dioxybenzoesäure) und der Monobromgentisinsäure beim Kochen mit Wasser.

Weder die Gentisinsäure selbst noch die Bromgentisinsäure spalten beim Kochen mit Wasser in einer Stunde halbwegs bemerkenswerte Mengen von Kohlendioxyd ab.

IV. Verhalten der γ-Resorcylsäure (2, 6-Dioxybenzoesäure) und der Dibrom-γ-resorcylsäure[1] beim Kochen mit Wasser.

I. 0·9920 *g* bei 105° getrocknete γ-Resorcylsäure[2] gaben bei halbstündigem Kochen mit 50 *cm*³ Wasser 0·0551 *g* CO_2.

II. 0·6189 *g* γ-Resorcylsäure gaben bei einstündigem Kochen mit 50 *cm*³ Wasser 0·0637 *g* CO_2.

III. 0·7408 *g* bei 105° getrocknete Dibrom-γ-Resorcylsäure gaben bei einstündigem Kochen mit 50 *cm*³ Wasser 0·0041 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden CO_2	Theoretisch mögliche Menge
I	5·55	} 28·57
II	10·29	
III	0·56	14·10

Es waren demnach von der γ-Resorcylsäure in einer halben Stunde 19·43%, in einer Stunde 36·03%, von der Dibrom-γ-resorcylsäure 4% zersetzt worden.

V. Verhalten der Protokatechusäure (3, 4-Dioxybenzoesäure) und der Mono- und Tribromprotokatechusäure beim Kochen mit Wasser.

Während weder die Protokatechusäure selbst noch auch ihr Monobromsubstitutionsprodukt bei einstündigem Kochen mit Wasser Kohlendioxyd abspalten, findet bei der Tribromprotokatechusäure eine teilweise Zersetzung statt.

0·6600 *g* bei 100° getrocknete Tribromprotokatechusäure gaben bei einstündigem Kochen mit 50 *cm*³ Wasser 0·0180 *g* CO_2.

[1] Ich habe diese Verbindung lediglich zum Studium des Verhaltens beim Kochen mit Wasser hergestellt, unterlasse aber die nähere Beschreibung, da laut Mitteilung Prof. Brunners Untersuchungen über dieselbe im Innsbrucker Laboratorium im Gange sind.

[2] Von Prof. Brunner zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt wird.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Theoretisch mögliche Menge
CO_2.....	2·73	11·25

Es waren also 24·27% der Verbindung zersetzt worden.

VI. Derivate der α-Resorcylsäure (3, 5-Dioxybenzoesäure).

Von Substitutionsprodukten der α-Resorcylsäure waren bisher die Monobrom-[1] und die Tribrom-α-resorcylsäure[2] bekannt. Es ist mir nun gelungen, auch noch die Dibrom-α-resorcylsäure zu erhalten; überdies wurde durch Nitrieren von Monobrom-α-resorcylsäure eine Bromdinitro-α-resorcylsäure und durch Nitrieren der Dibrom-α-resorcylsäure ihr Mononitroderivat hergestellt. Bevor diese neuen Verbindungen besprochen werden sollen, sei noch erwähnt, daß weder die α-Resorcylsäure selbst, noch ihre Bromsubstitutionsprodukte beim Kochen mit Wasser Kohlendioxyd abspalten.

Bromdinitro-α-resorcylsäure.

Feinst zerriebene Monobrom-α-resorcylsäure wurde mit konzentrierter Salpetersäure ($d = 1·4$) übergossen; hiebei trat, wenn dafür gesorgt wurde, daß die Temperatur nicht zu hoch steigt, keine besonders lebhafte Reaktion ein, der überdies bald durch Verdünnung mit Wasser ein Ende[3] bereitet wurde. Man findet dann am Boden des Gefäßes gelbe, glänzende Blätter, die abgesaugt und aus heißem Wasser umkrystallisiert wurden. Die Verbindung schmilzt bei 210° unter stürmischer Zersetzung.

---

[1] Barth und Senhofer, Ann. *164*, 115.

[2] Barth und Senhofer, Ann. *159*, 225.

[3] Allzu lange Dauer der Reaktion verschlechtert die Ausbeute wesentlich.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

I. 0·3100 *g* lufttrockene Substanz gaben bei 105° getrocknet 0·0145 *g* H_2O ab.

II. 0·2943 *g* bei 105° getrocknete Substanz gaben 0·1710 *g* AgBr.

III. 0·2938 *g* bei 105° getrocknete Substanz gaben 22·8 cm^3 feuchten N bei 16° und 743 *mm* Barometerstand.

IV.[1] 0·3332 *g* lufttrockene Substanz gaben bei 105° getrocknet 0·0339 *g* H_2O ab.

In 100 Teilen:

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
H_2O	4·68	—	—	10·17
Br.....	—	24·73	—	—
N	—	—	8·84	—

	Berechnet für		
	$C_7H_3O_8N_2Br+H_2O$	$C_7H_3BrN_2O_8+2\,H_2O$	$C_7H_3O_8N_2Br$
H_2O.....	5·28	10·03	—
Br	—	—	24·77
N.....	—	—	8·67

Die Verbindung hat demnach die Zusammensetzung einer Bromdinitro-α-resorcylsäure; sie krystallisiert je nach den Konzentrationsverhältnissen der Lösung entweder mit 1 oder 2 Molekülen Wasser. Die Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich. Alkohol, Äther und Eisessig lösen schon in der Kälte reichliche Mengen, Benzol auch in der Hitze nur sehr wenig davon auf.

Bariumsalz der Bromdinitro-α-resorcylsäure. Man erhält dieses Salz sowohl durch Fällung der konzentrierten wässerigen Lösung der Säure mit Bariumchlorid oder besser durch Fällung der Lösung des Ammoniumsalzes. Es bildet orangegelbe Nädelchen oder zu kugeligen Drusen vereinigte Prismen und hält, wie nachstehende Analysen zeigen, hartnäckig das Krystallwasser fest.

[1] Neue Darstellung.

I. 0·2198 *g* bei 105° getrocknetes Salz (kein Verlust) gaben 0·1072 *g* $BaSO_4$.

II. 0·2520 *g* bei 170° getrocknetes Salz (kein Verlust) gaben 0·1323 *g* $BaSO_4$. (Das Salz hatte sich dabei aber schon stark dunkel gefärbt.)[1]

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{14}H_2O_{16}N_4Br_2Ba_2$	$C_{14}H_2O_{16}N_4Br_2Ba_2+2\,H_2O$
Ba.....	28·69	30·91	29·95	29·02

Ein Trocknen bei höherer Temperatur erschien einerseits wegen der Explosionsfähigkeit, andrerseits wegen der schon bei 170° stattfindenden Zersetzung ausgeschlossen.

Silbersalze der Bromdinitro-α-resorcylsäure. Etwas Säure wurde in kaltem Wasser gelöst und hierauf Silbernitrat zugesetzt; nach längerem Stehen schieden sich seidenglänzende gelbe Krystalle aus, die aus mikroskopisch kleinen schmalen Blättern (bei Fällung in der Hitze aus Nadeln) bestanden, die beim Erhitzen sich ohne Verpuffung zersetzen.

Bei der Analyse ergaben sich folgende Resultate:

0·4040 *g* bei 105° getrocknete Substanz gaben 0·1294 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_2O_8N_2BrAg+H_2O$
Ag	24·11	24·10

Das Salz enthielt demnach ein Molekül Krystallwasser.[2]

Wird das Ammoniumsalz der Säure mit Silbernitrat gefällt, so erhält man einen orangeroten Niederschlag, der beim Stehen in büschelförmig gruppierte schmale Täfelchen übergeht.

---

[1] Durch Versetzen mit Salzsäure konnte zwar aus bei dieser Temperatur getrocknetem Salz unveränderte Säure abgeschieden werden, doch deutet die Analyse auf teilweise Zersetzung unzweifelhaft hin.

[2] Dieses Wassermolekül wird selbst bei 165° noch festgehalten, wie durch eine Analyse festgestellt werden konnte.

Bei der Analyse zeigte sie folgende Zusammensetzung:

0·2115 *g* bei 100° getrocknete Substanz gaben 0·1179 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7HO_8N_2BrAg_2$
Ag	41·96	40·20

In diesem Falle war also ein Hydroxyl ebenfalls an der Salzbildung beteiligt.

Verhalten der Dinitrobrom-α-resorcylsäure beim Kochen mit Wasser.

I. 0·9098 *g* bei 105° getrocknete Säure mit 50 *cm*³ Wasser eine Stunde gekocht lieferten 0·0248 *g* CO_2.

II. 1·2538 *g* Säure mit 50 *cm*³ Wasser eine Stunde gekocht gaben 0·0469 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Theoretisch mögliche Menge
	I.	II.	
CO_2	2·73	3·74	13·62

Es waren demnach im ersten Falle 20%, im zweiten 27·5% der Säure zersetzt worden; bemerkt sei, daß im zweiten Falle der Luftstrom wesentlich rascher als sonst durch die Flüssigkeit geleitet wurde, da es sich bei diesem Versuche in erster Linie um die Gewinnung des Zersetzungsproduktes der Säure handelte. Es ergibt sich hieraus aber auch, wie wichtig es zur Erreichung von vergleichbaren Resultaten ist, stets unter den genau gleichen Bedingungen zu arbeiten, was bei Durchführung dieser Untersuchung auch peinlich beobachtet wurde, weshalb auch fast immer zwei Parallelversuche angestellt wurden.

Beim Kochen der Dinitrobrom-α-resorcylsäure mit Wasser hatte sich ein schweres gelbes Krystallpulver ausgeschieden,

das zur Reinigung mit heißem Wasser gewaschen wurde; es zeigte dann den Schmelzpunkt 192 bis 193°.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0·2325 *g* bei 100° getrocknete Substanz (kein Verlust) gaben 0·1554 AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3O_6N_2Br$
Br.....	28·44	28·67

Es war demnach das 2-Brom-4, 6-Dinitroresorcin, für das Typke[1] den Schmelzpunkt 192·5° angibt und das auch in den übrigen Eigenschaften volle Übereinstimmung zeigt, entstanden.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Bromdinitro-α-resorcylsäure. 1 *g* Bromdinitro-α-resorcylsäure wurde mit Essigsäureanhydrid 3 Stunden gekocht, erkalten gelassen und hierauf mit Wasser versetzt. Es schieden sich bräunliche Nadeln ab, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert gelbliche Farbe zeigten und bei 113° schmolzen.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0·2598 *g* lufttrockene Substanz gaben 0·1350 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für		
		$C_{10}H_7O_8N_2Br$	$C_9H_5O_9N_2Br$	$C_{11}H_7O_{10}N_2Br$
Br.....	22·11	22·04	19·65	21·92

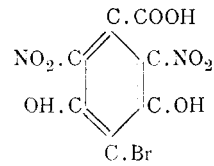
Es konnte demnach entweder Diacetylbromdinitroresorcin oder Monoacetylbromdinitro-α-resorcylsäure entstanden sein; obschon der Umstand, daß das Acetylprodukt in Sodalösung sich nicht löste, letzteres ausschloß, wurde auch durch direkte

[1] Ber. d. chem. Ges. XVI, 555.

Acetylierung des Bromdinitroresorcins die Acetylverbindung des letzteren hergestellt; sie erwies sich als vollkommen identisch (Schmelzpunkt 115°) mit der aus der Säure erhaltenen Verbindung.

Das Acetylprodukt ist in Wasser auch in der Hitze schwer löslich, Alkohol und Äther lösen es schon in der Kälte ziemlich leicht auf.

Da beim Kochen der Bromdinitro-α-resorcylsäure mit Wasser das 2-Brom-4, 6-Dinitroresorcin entsteht, muß der Säure die Konstitutionsformel



beigelegt werden; hiemit ist gleichzeitig auch die Stellung des Broms in der Monobrom-α-resorcylsäure neuerdings sichergestellt, die schon durch den Übergang derselben in Gallussäure bei der Kalischmelze[1] ziemlich sicher entschieden war.

Dibrom-α-resorcylsäure.

10 *g* α-Resorcylsäure wurden in Eisessig gelöst und mit der für die Einführung zweier Bromatome berechneten Menge Brom (in essigsaurer Lösung) versetzt; der nach Verdunsten des Lösungsmittels bleibende Rückstand wurde aus Wasser mehrmals umkrystallisiert. Es wurden schöne, farblose, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Tafeln erhalten, die bei 192° schmolzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0·2574 *g* lufttrockene Substanz gaben bei 105° 0·0372 *g* H_2O ab.
II. 0·2191 *g* bei 105° getrocknete Substanz gaben 0·2665 *g* AgBr.

[1] Barth und Senhofer, Ann. *164*, 115.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_7H_4O_4Br_2+3\,H_2O$	$C_7H_4O_4Br_2$
H_2O	14·45	—	14·75	—
Br.....	—	51·76	—	51·28

Die Dibrom-α-resorcylsäure ist in kaltem Wasser ziemlich, in heißem sehr leicht löslich; die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Alkohol, Äther und Eisessig lösen sie ebenfalls sehr leicht, in Benzol ist sie fast unlöslich.

Bariumsalz der Dibrom-α-resorcylsäure. Etwas Säure wurde in Wasser gelöst, mit Bariumcarbonat gekocht, filtriert und das Filtrat fast ganz verdunsten gelassen. Der Rückstand bestand aus farblosen, glänzenden Nadeln, die in Wasser leicht löslich waren.

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0·3154 *g* lufttrockenes Salz gaben bei 110° 0·0596 *g* H_2O ab.
II. 0·2558 *g* bei 110° getrocknetes Salz gaben 0·0790 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{14}H_6O_8Br_4Ba+10\,H_2O$	$C_{14}H_6O_8Br_4Ba$
H_2O	18·90	—	19·16	—
Ba	—	18·18	—	18·10

Silbersalz. Dieses Salz wurde durch Fällung der Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat in fast farblosen, glänzenden mikroskopischen Prismen erhalten, deren Analyse folgende Werte lieferte:

I. 0·4463 *g* lufttrockenes Salz gaben bei 110° 0·0362 *g* H_2O ab.
II. 0·4101 *g* bei 110° getrocknetes Salz gaben 0·1827 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_7H_3O_4Br_2Ag+4\,H_2O$	$C_7H_3O_4Br_2Ag$
H_2O.....	8·11	—	7·91	—
Ag.....	—	25·60	—	25·74

Diacetyldibrom-α-resorcylsäure. 6 *g* Dibrom-α-resorcylsäure wurden 2 Stunden mit Essigsäureanhydrid gekocht, hierauf nach dem Erkalten Wasser zugesetzt und da keine Ausscheidung eintrat, verdunsten gelassen. Es schieden sich farblose Krystalle aus, die aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert wurden. Es wurden so große farblose Krystalle erhalten, die bei 182° bis 183° schmolzen.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0·1783 *g* bei 105° getrocknete Substanz gaben 0·1711 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_8O_6Br_2$
Br.....	40·84	40·40

Es waren also beide Hydroxylgruppen acetyliert worden.

Die Acetylverbindung ist in kaltem Wasser schwer löslich, in heißem schmilzt sie zuerst zu einem Öl und löst sich dann auf; Äther, Alkohol und Eisessig lösen schon in der Kälte leicht. Eisenchlorid färbt die wäßrige Lösung nicht. Die Verbindung wird sehr leicht verseift, schon Lösung in verdünntem Ammoniak scheint hiezu hinzureichen, da ein aus dieser ammoniakalischen Lösung (nach Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks) hergestelltes Silbersalz sowohl in bezug auf Krystallwasser als auch auf Silbergehalt mit dem der Dibrom-α-resorcylsäure übereinstimmte.

Einwirkung von Salpetersäure auf Dibrom-α-resorcylsäure. Dibrom-α-resorcylsäure wurde mit eisgekühlter konzentrierter Salpetersäure ($d = 1 \cdot 4$) unter zeitweiser Kühlung geschüttelt bis fast vollständige Lösung eingetreten war; nun wurde mit Eiswasser verdünnt und von dem geringen Rückstande abfiltriert. Das Filtrat lieferte beim Verdunsten (bei gewöhnlicher Temperatur) gelbe Nadeln, die aus lauem Wasser umkrystallisiert wurden. Sie schmolzen bei 208° unter stürmischer Zersetzung und lieferten bei der Analyse folgende Werte:

I. 0·2572 *g* gaben bei 100° 0·0247 *g* H_2O ab.

II. 0·2307 *g* bei 100° getrocknete Substanz gaben 0·2473 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_7H_3O_6NBr_2+2\,H_2O$	$C_7H_3O_6NBr_2$
H_2O.....	9·60	—	9·16	—
Br	—	45·62	—	44·82

Es war demnach Dibromnitro-α-resorcylsäure gebildet worden. Die Dibromnitro-α-resorcylsäure ist in kaltem Wasser reichlich löslich, Alkohol, Äther und Eisessig lösen sehr leicht schon in der Kälte, Benzol löst auch in der Hitze nur wenig. Beim Kochen mit Wasser wurde kein Kohlendioxyd abgespalten.

Bariumsalz. Die ammoniakalische Lösung der Säure wurde mit Bariumchlorid versetzt, wobei sich das Bariumsalz in violettroten Krystallen ausschied.

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0·3100 *g* bei 125° getrocknetes Salz (kein Verlust) gaben 0·1757 *g* $BaSO_4$.

II. 0·5685 *g* lufttrockenes Salz gaben bei 180° 0·0505 *g* H_2O ab.

III. 0·5180 *g* bei 180° getrocknetes Salz gaben 0·3151 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$C_{14}O_{12}N_2Br_4Ba_3+6\,H_2O$	$C_{14}O_{12}N_2Br_4Ba_3$
H_2O...	—	8·88	—	8·79	—
Ba	33·37	—	35·88	33·54	36·78

Silbersalz. Das Silbersalz wurde durch Fällung der Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat in Form eines orangeroten Niederschlages erhalten, der unter dem Mikroskope winzige, sternförmig gruppierte Prismen erkennen ließ.

Die Analyse ergab folgende Werte:

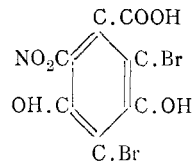
I. 0·2975 *g* lufttrockenes Salz gaben bei 125° 0·0153 H_2O ab.

II. 0·2822 *g* bei 125° getrocknetes Salz gaben 0·1840 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_7HO_6NBr_2Ag_2+H_2O$	$C_7HO_6NBr_2Ag_2$
H_2O.....	5·14	—	5·93	—
Ag.....	—	37·47	—	37·82

Die Konstitution der Dibromnitro-α-Resorcylsäure muß mit Rücksicht auf die Parastellung des Broms zur Carboxylgruppe in der Monobrom-α-Resorcylsäure durch die Formel



ausgedrückt werden.

Zur Durchführung der vorstehend mitgeteilten Versuche wurde mir von der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien eine Subvention aus den Erträgnissen des Scholz-Legates bewilligt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen Dank zum Ausdrucke bringe.