

und dies giebt Graebe wohl zu, da er sagt: „Dass der Ausspruch, die Ortbestimmung der Benzolbicarbonsäuren sei von einem bestimmten Bild der Benzolformel abhängig, nicht mehr zutrifft, wenn man seine eigenen Versuche (d. h. die in der angeführten Abhandlung über Naphthalin noch nicht berücksichtigten Versuche über Bromnitrobenzoesäuren) in Betracht zieht.“

Dagegen habe ich genau wie Graebe hervorgehoben, dass die Versuche über die Bromnitrobenzoesäuren für beide Formeln die s. g. 1,4 Stellung der Parastellung zuweisen. Ich sage Seite 36: „Die Schlussfolgerung von Ladenburg, nach der die sogenannte Parastellung 1,4 sein soll, ist wenigstens aus den meist gebrauchten Benzolbildern gemeinsam ableitbar.“ (Siehe auch die Anmerkung Ann. Chem. Pharm. 158, 53.)*)

Göttingen, Juni 1871.

183. P. Weselsky: Ueber die Azoverbindungen des Resorcins.

(Eingegangen am 4. Juli.)

Die neuen Derivate des Resorcins, welche ich in diesen Berichten (IV. 33) erwähnt hatte, sind Azoverbindungen, und ebenso interessant nach ihrer Entstehung als nach Constitution und Eigenschaften.

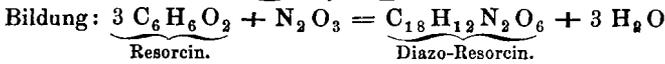
Ich bin in der Untersuchung derselben schon so weit vorgeschritten, dass ich darüber eine ausführliche Publication vorbereiten kann. Wenn ich dieser gleichwohl noch einmal eine vorläufige Notiz vorausschicke, so geschieht es nur, um jetzt schon auf die nahe Verwandtschaft dieser Verbindungen mit jenen aufmerksam zu machen, die Prof. A. Baeyer in seiner wichtigen Mittheilung „Ueber eine neue Klasse von Farbstoffen“ angekündigt hat. (Diese Berichte IV. 555.)

In der That könnte ich für die Beschreibung dieser Resorcin-derivate auch eben so gut diesen Titel wählen; denn mehrere derselben sind Farben *par excellence*, und finden wahrscheinlich später auch ihren Weg in die Technik.

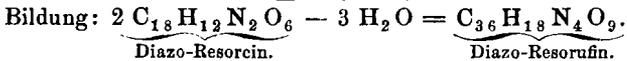
Die nächste Verbindung, von der sich zahlreiche andere ableiten, ist das Diazo-Resorcin, welches aus der Einwirkung der salpetrigen Säure auf eine ätherische Lösung des Resorcins hervorgeht. Aus dem Diazo-Resorcin entsteht durch Behandlung mit concentrirter Salpetersäure in der Hitze das salpetersaure Tetraazo-Resorcin, und diesen beiden Stammverbindungen schliessen sich weiterhin die folgenden Abkömmlinge an.

*) Bei dieser Gelegenheit sei für v. Richter (diese Ber. 555) bemerkt, dass mir die Abhandlung von Griess wohl bekannt war, Friedburg und ich aber nebenbei anführen wollten, dass wir nach dem von uns gebrauchten, von dem Griess'schen etwas verschiedenen Verfahren, mit einer geringen Menge Anchransäure keine Diazosäure erhalten konnten.

I. Diazoverbindungen.

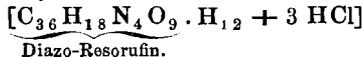
Diazo-Resorcin. $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$.

Braune körnige Krystalle, mit grünem Metallglanz, wenig in Wasser, etwas leichter in Alkohol und Essigsäure löslich. Die Lösungen sind dunkel kirschroth. Alkalische Flüssigkeiten lösen Diazo-Resorcin sehr leicht mit prachtvollster blauvioletter Farbe.

Diazo-Resorufin. $\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_9$.

Product der Einwirkung concentrirter Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure) auf Diazo-Resorcin. Braunrothes Pulver, welches aus seiner Lösung in concentrirter Salzsäure in Form kleiner, dunkelrother, glänzender Körner krystallisirt. In Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich, von concentrirter Schwefelsäure mit carmoisinrother Farbe gelöst, daraus durch Wasser flockig gefällt. Sehr leicht löslich in Alkalien zu carmoisinrother Flüssigkeit, die in der Verdünnung eine wundervolle zinnoberrothe Fluorescenz zeigt.

Salzsaures Hydro-Diazo-Resorufin.



Diazo-Resorcin mit Zinn und Salzsäure erwärmt, giebt eine grünliche Lösung, aus welcher, wenn die Säure concentrirt angewendet worden war, schnell meergrüne silberglänzende Blättchen herausfallen; verdünntere Lösungen liefern lichtgrüne Nadeln von derselben vorstehenden Zusammensetzung, welcher zufolge das Diazo-Resorcin Wasser verloren und Wasserstoff aufgenommen hat.

Die neue Verbindung, ein Hydroproduct des Diazo-Resorufins, hat basische Eigenschaften und erscheint als salzsaures Salz. Diazo-Resorufin mit Zinn und Salzsäure erwärmt liefert sie natürlich gleichfalls. Sie löst sich in siedendem Wasser mit smaragdgrüner Farbe und ist auch in Aether und Alkohol löslich. Beim Liegen an der Luft nehmen die Krystalle allmählig die Farbe und den Kupferglanz des sublimirten Indigos an. Erwärmt man sie in einem Luftstrom, so verlieren sie die Salzsäure vollständig, oxydiren sich und werden wieder zu rothem Diazo-Resorufin. Am schnellsten verwandeln sie oxydirende Mittel (Eisenchlorid, Chlorkalk, übermangansaures Kali) in das letztere zurück.

Das Diazo-Resorufin besitzt die Fähigkeit sich mit seinem salzsauren Hydroderivat zu einer Doppelverbindung zu vereinigen. Diese letztere bildet sich schon beim blossen Erwärmen des Diazo-Resorufins mit einer wässrigen Lösung des salzsauren Hydro-Diazo-Resorufins.

Aus der dadurch entstehenden tiefblauen Flüssigkeit krystallisirt die Verbindung in dunkel bouteillengrünen glänzenden Nadeln. Der Vorgang ist derselbe, wie der bei der Bildung des Chinhydrons.

Salzsaures Dehydro-Diazo-Resorcin.



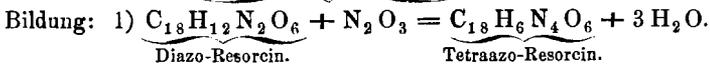
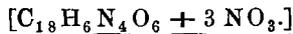
Entsteht neben einer Acetylverbindung, wenn Diazo Resorcin mit Acetylchlorid in verschlossenen Röhren bis auf 100° C. erwärmt wird. Gelbe mussivgoldähnliche Blättchen, in Alkohol mit strohgelber Farbe löslich, unlöslich in Wasser; in Alkalien mit prachtvollster Veilchenfarbe löslich. Verwandelt sich durch kalte Salpetersäure in einen ziegelrothen flockigen Körper. Durch warme Salpetersäure werden aus der letzten Verbindung purpurrothe Krystallblättchen erhalten, die sich in Alkohol und Aether sehr leicht mit einer überraschenden zinnoberrothen Fluorescenz lösen. Die Formeln dieser letzteren Verbindungen sind noch zu ermitteln. Beide sind ausgezeichnete Farbstoffe, und der erste hat noch das besondere, dass sich die Fluorescenz seiner ammoniakalischen Lösung auch auf Seide übertragen lässt.

Acetyl-Diazo-Resorcin.

Diese Verbindung war bisher nur in der Form eines bernstein- oder honiggelben Harzes zu erhalten. Schon ihre Existenz aber beweist, dass das Diazo-Resorcin noch Hydroxygruppen enthält.

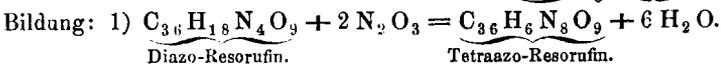
II. Tetraazoverbindungen.

Salpetersaures Tetraazo-Resorcin.



Schön ausgebildete granatrothe Nadeln, von grossem Glanze und lebhaft metallischem Reflex. In Wasser und Aether, am leichtesten aber in Alkohol löslich; die Lösungen sind von reinsten indigoblauer Farbe.

Salpetersaures Tetraazo-Resorufin. $\text{C}_{36}\text{H}_6\text{N}_{14}\text{O}_{27}$.



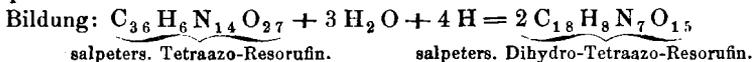
Die Verbindung enthält überdies Krystallwasser. Sie besitzt das Aussehen des übermangansäuren Kalis und ihre Lösungen in Wasser, Aether und Alkohol sind auch so gefärbt, wie die dieses Salzes. Nach

dem Trocknen, wobei das Krystallwasser entweicht, erscheint sie ziegelroth und glanzlos. Zersetzt sich schon beim Kochen mit Wasser, besonders leicht mit Alkalien, wobei dunkelbraune Lösungen entstehen, die auf Säurezusatz humusartige Flocken fallen lassen.

Salpetersaures Dihydro-Tetraazo-Resorufin.



Erstes Product der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffes auf salpetersaures Tetraazo-Resorufin.



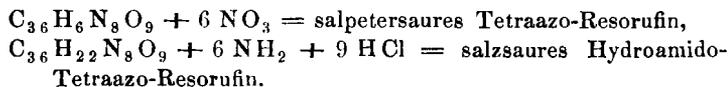
Braunrothes Pulver, aus der kirschrothen alkoholischen Lösung in kleinen Nadeln krystallisirend. Geht mit verdünnten Oxydationsmitteln leicht wieder in die Verbindung zurück, aus der sie entstanden ist. Wird von Alkalien ebenso zersetzt, wie diese.

Salzsaures Hydroamido-Tetraazo-Resorufin.



Diese complicirt zusammengesetzte Substanz ist das Endproduct der Einwirkung des aus Zinn und Salzsäure entwickelten Wasserstoffes auf alle die vorher beschriebenen Tetraazoverbindungen.

Ihre Beziehung zu dem salpetersauren Tetraazo-Resorufin ist folgende:

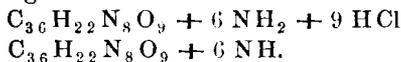


Farblose lange Nadeln; werden beim Liegen an der Luft rosenroth und ebenso färbt sich ihre bräunliche wässrige Lösung.

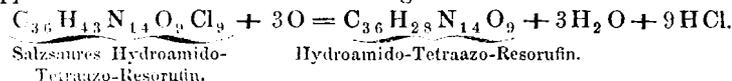
Die Verbindung lässt sich nur bei Gegenwart von viel Salzsäure ohne Zersetzung umkrystallisiren. Verdünnte Alkalien lösen sie mit ausserordentlich schöner blauer Farbe. Eine ammoniakalische Lösung, wird, wenn man Luft durch sie aspirirt, braun, während sich grüne Krystalle mit cantharidenartigem Reflex reichlich in ihr bilden.

Hydroimido-Tetraazo-Resorufin. $\underline{C_{36}H_{28}N_{14}O_9}$.

Die oben erwähnten cantharidengrünen Nadeln, die sich bei der Einwirkung von Luft auf eine ammoniakalische Lösung des salzsauren Hydroamido-Tetraazo-Resorufins bilden, sind diese Verbindung, die zu der vorigen in folgendem Verhältniss steht.

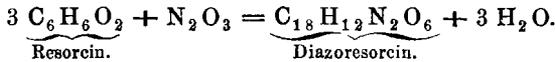


Bei ihrer Bildung sind demnach die Amidogruppen in Imidogruppen verwandelt und die Salzsäure ganz eliminirt worden.



Nicht ohne Widerstreben habe ich mich zu der gebrauchten schwerfälligen Nomenclatur der beschriebenen Verbindungen entschlossen. Glücklicherweise ist sie nicht ohne Beispiel in der organischen Chemie, und wenn man es nicht vorzieht Trivialnamen zu ersinnen, so wird sie schwer durch eine angemessenere zu ersetzen sein.

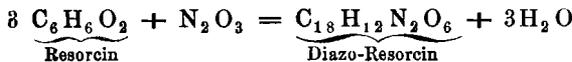
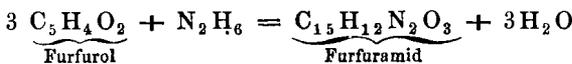
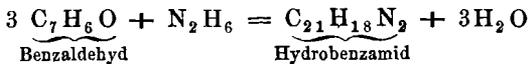
Die Eingangs angedeutete Beziehung dieser Azoverbindungen zu den neuen Farbstoffen von Baeyer liegt darin, dass beide von sehr verwandten Substanzen, dem Resorcin $C_6H_6O_2$ und der Pyrogallussäure $C_6H_6O_3$ abstammen, dass sich bei der Bildung beider Arten von Substanzen drei Molecüle dieser Hydroxylderivate des Benzols unter Wasserverlust vereinigt haben, und dadurch neue Körper mit C_{18} im Molecül entstanden sind, denen in Folge dieses analogen Verhältnisses auch die Eigenschaft gemeinsam ist, Farbstoffe zu sein.



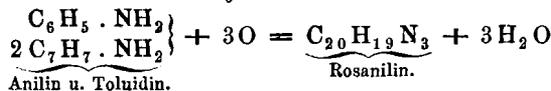
Es ist also auch Diazo-Resorcin = Galleïn — H_2O + N_2 . Das Galleïn geht durch Verlust von H_2O und H_2 in das Cöroleïn $C_{18}H_{10}O_6$ über, und dieses unterscheidet sich demnach vom Diazo-Resorcin um den Betrag von 2 NH.

Beiden Klassen von Verbindungen sind die auffälligsten Fluorescenzerscheinungen eigen, die noch besonders das Fluorescin und Fluoresceïn, welche Baeyer aus dem Resorcin erhalten hat, auszeichnen.

Noch zwei andere Kategorien von Reactionen giebt es, die hier in Vergleich gezogen zu werden verdienen: die Bildung der Hydramide aus Aldehyden und Ammoniak, wobei $2NH_3$ in ähnlicher Weise Wasser bildend wirken, wie N_2O_3 bei der Bildung von Diazoverbindungen; z. B.



und ferner die Bildung der Anilinfarbstoffe, die aus 3 Molecülen von Aminen unter Verlust von H_6 entstehen. z. B.



Man sieht, dass man sich hier auf einem in theoretischer und praktischer Beziehung gleich wichtigem und interessantem Gebiete be-

wegt, von welchem gewiss bald eine reichliche Ernte neuer Erfahrungen zu gewärtigen ist.

Ich wiederhole, dass, wie in meiner früheren Notiz schon angekündigt war, ich meine Versuche auch auf die Pyrogallussäure, das Orcin und andere verwandte Substanzen auszudehnen mir vorbehalte.

Mononitro-Resorcin.

Diese durch directes Nitriren des Resorcins kaum darstellbare Verbindung bildet einen Hauptbestandtheil der braunrothen Lauge, die man erhält, wenn man die ätherischen Flüssigkeiten, aus denen sich das Diazo-Resorcin abgeschieden hatte, durch Destillation vom Aether befreit.

Ich werde das Verfahren, das Mononitro-Resorcin daraus abzuschneiden, später ausführlich beschreiben, und theile für diesmal nur mit, dass dasselbe in strohgelben, äusserst dünnen haarförmigen, sehr langen, zu knolligen Drusen verwachsenen Fäden krystallisirt, und Drei Reihen von Salzen (citronengelbe, goldgelbe und dunkelorange-rothe Krystalle) zu bilden im Stande ist. Ferner liefert es ein prächtig krystallisirendes salzsaures Monoamidoresorcin.

Wien, 2. Juli 1871. Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

Correspondenzen.

184. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

2823. P. Spence, Manchester. „Darstellung von Schwefelsäure.“

Datirt 27. October 1870.

Die Schwefelsäure wird aus dem Eisenoxyd, das zur Gasreinigung verwendet gewesen war, producirt. Zu diesem Behufe wird das pulverige Oxyd durch geeignete Maschinen — etwa Ziegelpressmaschinen — in Blöcke geformt, bevor es in den Oefen gebrannt wird. Die Oefen sind so arrangirt, dass das bereits gebrannte Material unmittelbar vom Roste in Wasser fallen gelassen wird.

2838. J. J. Hays, Hertingfordbury, England. „Behandlung von Kloakenstoffen.“ Datirt 28. October 1870.

Der Gesamttinhalt von Kloaken, Abtritten u. s. w. wird mit gebranntem Torfe versetzt, absitzen lassen, filtrirt, mit etwas Säure besprenkelt und schliesslich mit phosphorsaurem Kalk vermengt.