

verwandelt. Beim Kochen ihrer wässrigen Lösungen mit verdünnter Chromsäure wurde keine Spur Naphtochinon gebildet.

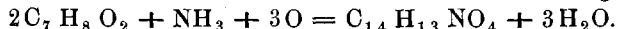
Berlin. Organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.

80. C. Liebermann: Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Phenole.

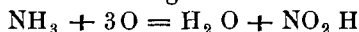
(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Seit längerer Zeit bin ich gemeinschaftlich mit Herrn H. Troschke mit einer Untersuchung des als Orceïn bekannten Orseille-Farbstoffs beschäftigt. Zu seiner Darstellung gehen wir nicht von der bekanntlich eine Reihe von Chromogenen enthaltenden Flechte, sondern von reinem Orcin aus. Obwohl unsere Untersuchung noch dem Abschluss fern ist, zeigt es sich doch schon jetzt, dass die von Gerhardt aus zwei wenig übereinstimmenden Analysen des Orceïns von Kane und von Dumas für dieses abgeleitete Formel $C_7H_7NO_3$ wenigstens für das aus dem Orcin entstehende Orceïn nicht richtig ist. Vielmehr gehen aus der Wirkung des Ammoniaks auf Orcin bei Luftzutritt zwei Farbstoffe hervor, deren Zusammensetzung durch $C_{14}H_{13}NO_4$ und $C_{14}H_{12}N_2O_3$ gegeben zu sein scheint.

Demnach würde erstere Substanz sich nach der Gleichung bilden:



Es schien mir nun nicht unmöglich, dass die in dieser Gleichung fungierende vereinte Wirkung von Ammoniak und Luft unter Wassertritt sich gemäss der Gleichung



durch die der salpetrigen Säure möchte ersetzen lassen, und dass Orceïn z. B. auch aus Orcin und salpetriger Säure würde erzeugt werden können.

Löst man Orcin in conc. Schwefelsäure und fügt allmählig kleine Mengen gepulverten salpetrigsauren Kalis zu, so färbt sich die Lösung purpurn. Durch Wasser werden rothe Flocken gefällt, welche mit Alkalien eine schön kirschrothe Lösung mit zinnberrother Fluorescenz zeigen.

Dieser Farbstoff ist jedoch kein Orceïn, sondern eine neue Substanz, die lebhaft an die von Weselsky¹⁾ vor mehreren Jahren aus dem Resorcin erhaltenen Farbstoffe erinnert.

In dieser experimentell vortrefflichen Arbeit lässt Weselsky salpetrigsäurehaltige Salpetersäure auf sehr verdünnte ätherische Resorcinlösungen während mehrerer Tage einwirken. Mein Orceïnfarbstoff ist jedoch, den Analysen nach, mit den so von Weselsky erhaltenen Resorcinderivaten nicht homolog.

¹⁾ Annalen der Chemie Bd. 162, S. 273 und diese Berichte IV, 32 und 613. Berichte d. D. Chem. Gesellschaft. Jahrg. VII.

Ich habe ferner gefunden, dass salpetrigsäurehaltige Schwefelsäure auf die meisten Phenole momentan und mit äusserster Leichtigkeit farbstoffbildend einwirkt. Vorläufig habe ich mir ein Reagens dadurch hergestellt, dass ich in verschliessbarer Flasche 6 pCt. KNO_2 in conc. Schwefelsäure eintrage und durch Schütteln die Absorption der Dämpfe bewerkstelle. Die einzelnen Phenole verlangen mit diesem Reagens meist etwas verschiedene Behandlungsweise, die einen muss man in Substanz, andere in concentrirten wässrigen oder schwefelsauren Lösungen mit dem mehrfachen Volum des Reagens vermischen.

E. Kopp hat vor nicht langer Zeit¹⁾ als Reaktion auf Spuren Resorcins angegeben, dass dessen Lösung in einem Ueberschuss rauchender Schwefelsäure nach 20 bis 30 Minuten eine prachtvolle blaue Farbe annähme. Diese Reaktion tritt, wie ich finde, mit reiner Schwefelsäure nicht ein, sondern beruht auf der Gegenwart von salpetriger Säure. Mein Reagens liefert sie mit wässriger concentrirter Resorcinslösung momentan. Den von Kopp nicht isolirten Farbstoff habe ich dargestellt, er ist in Alkalien mit fuchsinrother, intensiv zinnberroth fluorescirender Farbe löslich, und hierin, wie in der Farbe seiner Schwefelsäurelösung mit Weselsky's Diazoresorufin, welches zum Vergleich dargestellt worden war, identisch. Das Diazoresorufin ist nicht der ursprüngliche in Weselsky's Reaktion entstehende, sondern ein aus diesem durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure bei 210° sich bildender Farbstoff.

Am überraschendsten ist die Wirkung des Reagens auf Phenol²⁾. Beim Zusammenmischen beider tritt lebhaftere Erwärmung ein, und die Lösung nimmt eine braune, dann grüne, in wenigen Augenblicken königsblaue Farbe an. Das Ende der Farbenreaktion gleicht sich beim Phenol und beim Resorcin vollkommen. Beim Eingiessen der blauen Lösung in Wasser, das unter sehr guter Abkühlung ausgeführt werden muss, scheidet sich der Farbstoff, der in dieser Art in beliebigen Mengen darstellbar ist, in rothbraunen Flocken aus. In Alkalien lösen sich dieselben mit prachtvoll königsblauer Farbe. Der Farbstoff ist sehr leicht reducirt, die reducirt Lösung verhält sich der in der Lex'schen³⁾ Reaktion auf Phenol erhaltenen ähnlich. Doch ist der letzterer Reaktion zu Grunde liegende Farbstoff bis jetzt, weil nicht isolirt, unbekannt und jedenfalls so erhalten nur sehr schwer isolirbar, zudem ihr Verlauf ein anderer. Sie zerfällt bekanntlich in zwei Stadien: 1. Behandeln von angesäuertem Phenolwasser mit wäss-

¹⁾ Diese Berichte VI, 447.

²⁾ Krystallisirtes Phenol, dem eine Spur Wasser zugesetzt ist, um es am Erstarren zu hindern.

³⁾ Diese Berichte III, S. 457.

riger Kaliumnitritlösung und 2. Kochen dieses Gemischs mit Kali und Zinkstaub. Wäre der Farbstoff schon im ersten Stadium durch die salpetrige Säure, wie in meiner Reaktion erzeugt, so müsste gleich bei Zusatz des Kalis die blaue Farbe auftreten. Dies ist nicht der Fall, es entsteht durch Alkalien eine schmutzig braune Lösung, die erst durch Kochen mit Kali und Zinkstaub in das Reduktionsprodukt der blauen Endsubstanz übergeht. Wahrscheinlich sind im ersten Stadium Nitrosgruppen vorhanden, welche durch die im zweiten stattfindende Reduktion zu Imidgruppen werden.

Ich bin übrigens damit beschäftigt, auch den in der Lex'schen Reaktion auftretenden und noch nicht isolirten Farbstoff für sich darzustellen. Schüttelt man die im ersten Theil der Reaktion erhaltene saure Lösung mit Aether, so geht in diesen das Chromogen über und bleibt beim Abdampfen der Lösung als schwarzes Harz zurück.

Die oben beschriebene Bildung der Farbstoffe aus Orcin, Resorcin und Phenol ist fast quantitativ. Im unreinen Zustand sind sie wenig, im reinen selbst in alkalischen Flüssigkeiten sehr beständig. Durch Ammoniak oder Kali bei 200° wird beispielsweise der Phenolfarbstoff in seiner Hauptmenge nur reducirt und nimmt an der Luft sofort wieder die königsblaue Farbe an.

Diese Farbstoffe sind stickstoffhaltig, die genannten habe ich bereits analysirt. Danach ist der Stickstoff nicht als Nitro- und wohl kaum als Nitrosgruppe in ihnen enthalten. Sie scheinen verschiedenen Reihen von Verbindungen anzugehören.

Bisher habe ich der Reaktion ferner mit Erfolg Kressol (Parasulfonsäure und Ortho- aus Pseudotoluidin), Thymol und Phloroglucin unterworfen. Bei andern Phenolen bemerkt man zwar Farbenercheinungen, wie beim α -Naphtol, das schon in Spuren intensiv grüne Lösungen giebt, die Isolirung der Farbstoffe ist indess noch nicht gelungen. Aber nicht allein auf Phenole, sondern auch auf stickstoffhaltige Substanzen dürfte sich die Reaktion anwenden lassen, da Farbenercheinungen unter ähnlichen Bedingungen z. B. schon bei einigen Alkaloïden bekannt sind.

Die bisher daraufhin untersuchten obigen Farbstoffe färben thierische Fasern nicht direct an, und obgleich einige derselben unlösliche, farbige Metalllacke geben, scheinen sie doch für die Färberei nicht geeignet zu sein.

Es scheint mir schon jetzt ausgemacht, dass nach meiner Methode, bei welcher je nach der Handhabung verschiedene Farbstoffe entstehen können, andere Farbstoffe und diese jedenfalls weitaus leichter sich bilden, als nach der von Weselsky beim Resorcin angewendeten, und ich meine daher den berechtigten Ansprüchen dieses Chemikers auf Fortführung seiner Versuche durch Verfolgung meiner Resultate nicht entgegenzutreten.

Ausführlicheres über Reindarstellung, Reaktionen und Zusammensetzung der Farbstoffe werde ich, sobald ein reichlicheres Material vorliegt, mittheilen.

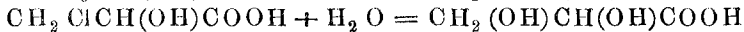
Berlin. Organ. Laboratorium der Gewerbeakademie.

81. A. Pinner: Ueber eine Milchsäure der Allylreihe.

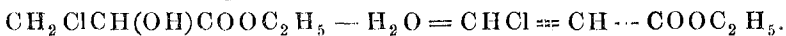
(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 28. Februar.)

Vor längerer Zeit haben Hr. C. Bischoff und ich (s. diese Berichte V, 208) durch Digeriren von Chloralhydrat mit starker Blausäure das Chloralecyanhydrat $C_2 H Cl_3 O + HCN = CCl_3 CH(OH)CN$ und aus diesem durch längeres Erhitzen mit Salzsäure die Trichlormilchsäure $CCl_3 CH(OH)COOH$ dargestellt. In der Hoffnung, durch reducirende Mittel aus der Trichlormilchsäure die Monochlormilchsäure zu erhalten und von dieser aus zur Synthese der Glycerinsäure zu gelangen:



habe ich die Trichlormilchsäure mit Zinkstaub und Wasser und, als ich den von mir gesuchten Körper nicht zu isoliren vermochte, mit fein graulirtem Zink und verdünnter Salzsäure behandelt. Allein auch in diesem Falle war es mir nicht möglich, von dem vielen Chlorzink, das sich gebildet hatte, einen analysirbaren Stoff abzuscheiden, und ich wandte mich zu dem sehr leicht darstellbaren und in langen, schönen Nadeln krystallisirenden Aethyläther der Trichlormilchsäure. Mit Zink und Salzsäure behandelt, nahm er alsbald einen eigenthümlichen Geruch an und verwandelte sich in ein flüchtiges Oel, welches durch Wasser abgeschieden und einigen fractionirten Destillationen unterworfen, bei $145-146^\circ$ constant siedete. Die Analyse ergab, dass dieses Oel nicht der Aether der gesuchten Monochlormilchsäure war, sondern Monochloracrylsäureäther $CHClCHCOOC_2 H_5$. Demnach waren aus dem Trichlormilchsäureäther bei der Reduction nicht nur zwei Chloratome durch Wasserstoff ersetzt, sondern noch ein Molekül Wasser abgespalten worden:



Der Monochloracrylsäureäther ist eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit, die unzersetzt bei 146° siedet, einen an die Stoffe der Allylreihe erinnernden Geruch besitzt und die Schleimbäute und die Augen ein wenig angreift. Er tauscht sehr leicht sein Chlor gegen Hydroxyl aus. Mit Bariumhydrat gekocht, löst er sich allmählig auf und liefert neben Chlorbarium und Alkohol das leicht lösliche, schwie-