

Um die Entschwefelungsprodukte des Chryseans kennen zu lernen, wurde eine wässrige Lösung desselben mit gelbem Quecksilberoxyd auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Anfangs gelbe Flüssigkeit farblos geworden war und dann filtrirt. Im Rückstand fand sich Schwefelquecksilber, im Filtrat basisches Cyanquecksilber vor: es war also eine einfache Spaltung in Schwefelwasserstoff und Blausäure eingetreten.

Eine eigenthümliche Veränderung erleidet das Chrysean durch salpetrige Säure. Fügt man zu seiner Lösung in Wasser etwas rauchende Salpetersäure, oder verdünnte Salpetersäure und Zink, oder salpetrigsaures Kalium und Schwefelsäure, so färbt sich die Flüssigkeit sofort roth und alsbald füllt sich das Gefäß mit rothen, schwammigen Flocken, die getrocknet eine amorphe Masse von grünem Glanz darstellen. Leider ist es mir noch nicht gelungen, diesen Körper krystallisirt und somit für eine zuverlässige Analyse geeignet zu erhalten. Es löst sich sehr wenig in Wasser, etwas leichter und zwar mit fuchsinothrer Farbe in Alkohol und in Aether. Mit Leichtigkeit wird er von Natronlauge und Kalilauge, gleichfalls mit rother Farbe aufgenommen und kann aus den Lösungen mit Säuren wieder ausgefällt werden.

Durch diese Operation wird indess eine Reinigung nicht erreicht, denn es tritt dabei eine theilweise Zersetzung ein, die sich durch einen Geruch nach Ammoniak beim Lösen in Alkalien, durch einen Geruch nach Schwefelwasserstoff beim Ausfällen mit Säuren bemerklich macht. Sehr schöne Farbreactionen zeigt die alkoholische Lösung des rothen Farbstoffes, wenn man sie mit Alkalien versetzt. Bei Hinzufügung sehr geringer Mengen entsteht eine prachtvoll grüne Färbung, die sehr schnell wieder verschwindet. Setzt man etwas mehr Alkali hinzu, wird die Lösung schön violett, aber auch diese Farbe lässt sich nicht fixiren, sondern schlägt bald wieder in ein schmutziges Roth um.

Aus den bisher gemachten Analysen die Zusammensetzung der rothen Verbindung erschliessen, so wie die Constitution der beschriebenen Körper durch rationelle Formeln ausdrücken zu wollen, unterlasse ich vor der Hand und begnüge mich damit, der Gesellschaft die vorstehenden vorläufigen Resultate meiner Untersuchung mitzutheilen.

263. C. Wurster und E. Nölting: Resorcin aus Dinitrobenzol.

(Eingegangen am 28. Juni.)

Das aus Dinitrobenzol durch Ersetzen einer Nitrogruppe durch Brom erhaltene bei 56° schmelzende Bromnitrobenzol ist vor Kurzem von C. Wurster und Grubenmann¹⁾ durch Ersetzen der anderen

¹⁾ Diese Berichte VII, S. 416.

Nitrogruppe durch Brom in Metadibrombenzol übergeführt; da nun letzteres¹⁾, wie Einer von uns nachgewiesen, durch Einführung von Carboxylan Stelle des Broms Metabrombenzoesäure und Isophthalsäure liefert, so war damit auch das Dinitrobenzol als zur Reihe der Isophthalsäure gehörig erkannt.

Es war nun von Interesse, das als Ausgangsmaterial dienende Bromnitrobenzol in ein Bihydroxylbenzol umzuwandeln, um auch diese mit den Phtalsäuren verknüpfen zu können.

Ein Uebergang vom Dinitrobenzol zu einem Phenole liegt schon vor: Körner²⁾ erhielt durch Schmelzen mit Kali aus dem aus Dinitrobenzol erhaltenen Jodphenol Resorcin. In analoger Weise haben wir das Bromnitrobenzol, Fp. 56°, übergeführt. Dasselbe wurde amidirt, das bei 16° schmelzende Bromanilin vermittelt der Diazoverbindung in Bromphenol umgewandelt, und dieses lieferte beim Schmelzen mit Kalihydrat reines Resorcin ohne Spuren seiner Isomeren.

Resorcin aus Bromnitrobenzol, Fp. 56°.

Bei 56° schmelzendes Bromnitrobenzol, aus Bromnitroamidobenzol³⁾ gewonnen, wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Zinn-doppelsalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt, eingedampft, das salzsaure Bromanilin von der Mutterlauge getrennt, mit concentrirter Salzsäure ausgewaschen, in Wasser gelöst und mit Kalihydrat versetzt, das abgeschiedene Oel abgehoben und destillirt. Das bei 241.5° siedende farblose Oel erstarrte in einem Kältegemisch zu einem Krystallkuchen; nach einiger Zeit hatte sich dasselbe an der Luft und sogar im zugeschmolzenen Rohre braun gefärbt.

Das Bromanilin wurde mit wenig concentrirter Salpetersäure übergossen und unter guter Abkühlung Salpetrigsäureanhydrid bis zur vollständiger Lösung des Niederschlages eingeleitet, sodann die tief grün gefärbte Flüssigkeit mit absolutem Alkohol versetzt. Auf Zusatz von viel wasserfreiem Aether fiel die Diazoverbindung krystallinisch und farblos heraus. Das salpetersaure Bromdiazobenzol wurde in viel Wasser gelöst, einige Zeit auf dem Wasserbade digerirt, wobei die Flüssigkeit etwas Harz abschied, dann aufgekocht, von dem Harze abfiltrirt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb das gebildete Bromphenol als gelbliches Oel, welches sich über Schwefelsäure rasch röthlich färbte. Auch bei längerem Stehen im luftverdünnten Raume erstarrte dasselbe nicht. Dieses Metabromphenol, mit dessen näherer Untersuchung wir beschäftigt sind, siedet unzersetzt bei 227—229°. Die Analyse ergab:

¹⁾ Diese Berichte VI, S. 1486.

²⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 137, S. 211.

³⁾ Diese Berichte VII, S. 416.

Berechnet für C_6H_4BrOH .	Gefunden.
Br 46.24	46.36.

Zur Ueberführung in ein Bihydroxylbenzol wurde das Bromphenol in wenig Kalilauge gelöst, festes Kalihydrat hinzugesetzt, eingedampft und geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Es hinterblieb beim Abdestilliren des Aethers ein dunkel gefärbter Syrup, welcher bei der Destillation im Kühler zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrte. Der Siedepunkt lag bei 265—270°, der Schmelzpunkt der abgepressten und nochmals destillirten Krystalle bei 102°. Sie besaßen den charakteristisch süßen Geschmack des Resorcins und lösten sich mit Leichtigkeit in Wasser auf; die wässrige Lösung gab mit Eisenchlorid die Resorcine-Reaction und reducirte ammoniakalisches Silbernitrat.

Um auf die Isomeren des Resorcins zu prüfen, wurde die wässrige Lösung der Krystalle mit Bleiacetat versetzt; es entstand kein Niederschlag, war also kein Brenzcatechin gebildet. Ebenso wenig konnte Hydrochinon nachgewiesen werden; beim Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure entwickelte sich kein Chinongeruch. Es lag also zweifellos reines Resorcin vor, und ist demnach das Resorcin jetzt durch zwei glatte Uebergänge mit dem Binitrobenzol und der Isophtalsäure verknüpft. Die ebenfalls begonnene Ueberführung der beiden andern Bromaniline in Bihydroxylbenzole haben wir fallen gelassen, da Hr. Fittig uns mittheilt, dass er mit dem eingehenden Studium dieser Reactionen beschäftigt ist.

Zürich, V. Meyer's Laboratorium.

Anm. Zur Entscheidung der Frage nach der Identität der Bromnitroamidobenzole von Meyer und Wurster, Fp. 104.5°, Hübner und Retschy, Fp. 110°, und Remmers, Fp. 112°, stellten wir die beiden ersteren frisch dar. Nach mehrmaligen Umkrystallisiren aus Salzsäure schmolz das von Hübner und Retschy bei 110°, und nach einmaligem Sublimiren stieg der Schmelzpunkt auf 112°. Das von Meyer und Wurster schmolz, ebenso oft umkrystallisirt, bei 105°, und erst durch mehrmalige Sublimation konnte der Schmelzpunkt auf 110—111° gebracht werden; harzartige Materien scheinen demnach demselben sehr fest anzuhafte, dennoch ist die Identität dieser drei Bromnitraniline wohl ausser Zweifel gestellt.

264. August Vogel: Reaction auf Narceïn.

(Eingegangen am 28. Juni.)

Bei Gelegenheit einiger Versuche mit Narceïn habe ich eine Reaction beobachtet, welche meines Wissens nicht bekannt war, wenigstens finde ich dieselbe in den mir zur Hand stehenden Quellen nicht angegeben. Uebergießt man Narceïn in einem Uhrglase mit Chlorwasser und setzt nun unter Umrühren einige Tropfen Ammoniak hinzu, so entsteht sofort eine tiefblutrothe Färbung, welche in einem