

Nadeln. Sie schmilzt unter allmählichem Erweichen zwischen 60 und 70° C. ohne Zersetzung und ist leicht löslich in Aether und Alkohol. Die Analyse dieser Verbindung ergab:

	Gefunden.		Berechnet.
	I.	II.	
pCt. C	71.9	—	72.4
pCt. H	5.14	—	4.74
pCt. N	8.45	8.52	9.05
pCt. O	14.82	—	13.81.

Diese Zahlen lassen die Rohformel $C_{28}H_{22}N_3O_4$ zu.

Die Mutterlauge der weissen Substanz, welche aus der Lösung von Stilben in Aether beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure erhalten wurde, liefert beim Verdunsten des Aethers, Umkrystallisiren aus Eisessig und Abdampfen desselben ein stark nach Bittermandeln riechendes Oel, sowie eine prachtvoll in farblosen grossen Prismen krystallisirende Substanz, deren Schmelzpunkt zwischen 123 und 125° C. liegt.

Die Formeln der neuen Verbindungen sind bisher nur aus der Analyse ermittelt und daher als vorläufige zu betrachten.

Berlin. Organisches Laboratorium der Gewerbe-Akademie.

315. C. Liebermann: Ueber die aus aromatischen Oxyverbindungen und salpetriger Säure entstehenden Farbstoffe.

(Eingegangen am 18. Juli; vorgetr. in der Sitzung vom 27. Juli vom Verfasser.)

Im Verfolg ihrer schönen Entdeckung des Nitrosophenols haben Baeyer und Caro¹⁾ die interessante Thatsache festgestellt, dass der vor Kurzem²⁾ von mir aus Phenol und salpetrigsäurehaltiger (conc.) Schwefelsäure gewonnene Farbstoff sich direct aus Nitrosophenol beim Zusammenbringen mit Phenol und conc. Schwefelsäure bildet. Sie glauben durch diese Reaction der Frage nach der Constitution der von mir beschriebenen Farbstoffgruppe näher zu kommen und stellen

für den Phenolfarbstoff die Formel $N \begin{cases} C_6H_4(OH) \\ C_6H_4(OH) \\ OH \end{cases}$ auf.

Hierdurch sehe ich mich gegen meinen Wunsch genöthigt, meine bei Fortführung der Untersuchung gewonnenen Resultate zu veröffentlichen.

¹⁾ Diese Berichte VII, S. 963.

²⁾ Diese Berichte VII, S. 247.

Nicht so glücklich, genügende theoretische Anhaltspunkte oder solche Derivate der in Rede stehenden Farbstoffe aufzufinden, welche deren Constitution klar machen können, habe ich mich bisher mit der mühsameren Aufgabe befassen müssen, auf analytischem Wege die Zusammensetzung derselben zu ermitteln. Obwohl dieses Ziel wegen der überraschenden Schnelligkeit und Präcision dieser Farbstoffbildungen leicht erreichbar erseheint, ist dies thatsächlich keineswegs der Fall, indem unter sehr wenig abweichenden Bedingungen verschiedene, oder ein Gemisch mehrerer sehr schwer trennbarer Verbindungen entstehen. Da diese Farbstoffe nicht krystallisiren, so ist man auf andere Kennzeichen der Reinheit angewiesen. Durch gehörige Uebung gelingt es, am besten aus den Farbtönen der alkalischen Lösungen, reine von unreinen Substanzen zu unterscheiden. Für die Darstellung reiner Verbindungen ist es nöthig, Temperatur- und Mengenverhältnisse auf's Genaueste einzuhalten und in öfter wiederholten kleineren Operationen statt im Grossen zu arbeiten.

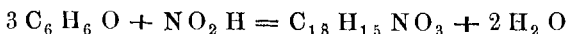
Ich habe mich zunächst auf die Feststellung des Phenol-, Orcin- und Thymolfarbstoffs beschränkt. Jeder derselben erfordert bei der Darstellung besondere Vorsichtsmassregeln.

Als Reagens wurde bei Allen reine, mit 5 pCt. salpetrigsaurem Kali versetzte Schwefelsäure angewendet. Von jedem Farbstoff wurden aus verschiedenen Darstellungen herrührende Substanzen analysirt.

Phenolfarbstoff.

5 Grm. Phenol werden mit ihrem gleichen Volumen conc. Schwefelsäure unter guter Abkühlung gemischt, um die Bildung von Phenolparasulfosäure zu verhindern. Die Menge des nöthigen Reagens beträgt 20 Grm. Dieses wird unter Umschütteln in solchen Antheilen zugesetzt, dass die Temperatur dauernd auf 40—50° steigt, ohne sie wesentlich zu überschreiten. Die Phenollösung wird zuerst braun, dann schön blau. Die Operation dauert für die gegebenen Mengenverhältnisse ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde. Zuletzt tritt gewöhnlich schwache Gasentwicklung ein. Nach dem Erkalten wird die schwefelsaure Lösung unter gutem Umrühren in viel kaltes Wasser eingetragen; filtrirt, auf Porzellan abgesaugt, im Exsiccator getrocknet; die so behandelte Substanz kann ohne Veränderung bei 130° getrocknet werden. Der Farbstoff stellt ein braunes Pulver dar; in Alkohol ist er leicht löslich, Alkalien lösen ihn mit rein königsblauer Farbe.

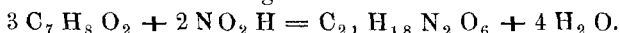
Seine Zusammensetzung stimmt nahezu mit $C_{18}H_{15}NO_3$. Er ist also entstanden nach der Gleichung:



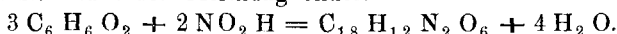
und er besitzt also nicht die von Baeyer und Caro angenommene Formel $C_{12}H_{11}NO_2$.

Orcinfarbstoff.

10 Grm. Orcin, 10 Grm. $\text{SO}_4 \text{H}_2$, 40 Grm. allmählig zuzusetzen-
Reagens. Die Lösung muss schön purpurroth werden. In viel Was-
ser gegossen, rein orangerother Niederschlag. Alkalilösung purpurn
mit starker Zinnoberfluorescenz. Nach mehrtägigem Auswaschen in
Alkohol gelöst, filtrirt, verdunstet. Prächtig kantharidengrün glänzende
Masse. Bei 100^0 getrocknet, ist er $\text{C}_{21} \text{H}_{18} \text{N}_2 \text{O}_6$ zusammengesetzt.
Er entsteht nach der Gleichung:



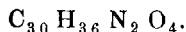
Dieser Farbstoff ist also homolog zu Weselsky's Diazorescin,
welches sich nach der Gleichung bildet:



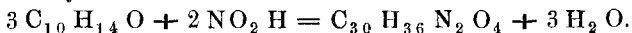
Bei der Behandlung des Orcins erhält man meist mehrere Farb-
stoffe, welche in Alkohol verschieden löslich sind. Der in Alkohol
schwer lösliche Theil giebt eine blauviolette alkalische Lösung mit
brauner Fluorescenz. Er enthält weniger Stickstoff. Seine Zusammen-
setzung habe ich noch nicht sicher ermittelt. Auch der von We-
selsky vor Kurzem ¹⁾ beschriebene Orcinfarbstoff besitzt eine andere
Zusammensetzung.

Thymolfarbstoff.

10 Grm. sehr fein gepulvertes Thymol, 10 Grm. $\text{SO}_4 \text{H}_2$, 30 bis
40 Grm. Reagens. Der Zusatz des Reagens muss sofort nach dem
Mischen mit Schwefelsäure geschehen, da sich sonst eine Thymolsulfo-
säure bildet, welche der Reaction einen anderen Verlauf giebt. Grüne,
dann blaue Lösung, in der die Gasentwicklung vermieden werden
muss. Nach Beendigung mit dem doppelten Volum conc. Schwefel-
säure vermischt, einige Stunden stehen lassen, damit etwa noch vor-
handenes Thymol in die Sulfosäure übergeht. Durch Eintragen in
sehr viel Wasser gefällt, filtrirt und vollkommen ausgewaschen. Violette
harzige Masse, in Alkohol mit schön violettrother Farbe löslich. Alko-
holische oder ätherische Lösung verdunstet, 5 — 6 Stunden auf dem
Wasserbade erhitzt, wobei sie schmilzt. Zusammensetzung



Der Thymolfarbstoff bildet sich demnach nach der Gleichung:



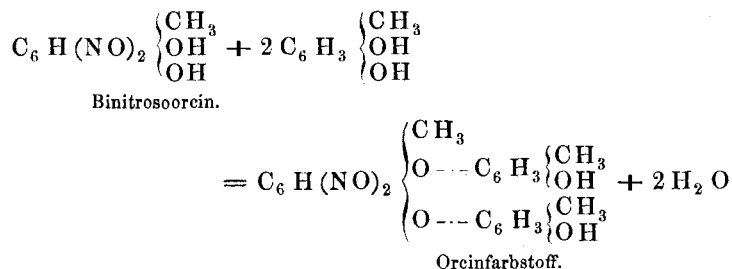
Aus diesen Daten ergibt sich, dass die bisher untersuchten Farb-
stoffe durch Vereinigung dreier Moleküle der aromatischen Oxyver-
bindungen mit einem oder zwei Molekülen salpetriger Säure unter
Austritt von Wasser entstehen. Meine Analysen in Verbindung mit
der von Baeyer und Caro beobachteten Bildung des Phenolfarbstoffs
aus Nitrosophenol können einen Anhaltspunkt für die Constitution

¹⁾ Diese Berichte VII, 439.

dieser Verbindungen geben. Ich habe mich zunächst durch Wiederholung des Baeyer-Caro'schen Versuchs überzeugt, dass der nach ihnen erhaltene Phenolfarbstoff mit dem meinigen identisch ist. Auch habe ich beobachtet, dass Nitrosophenol, mit Orcin (oder Resorcin) und Schwefelsäure zusammengebracht, äusserlich denen ganz ähnliche Farbstoffe liefert, welche man bei Einwirkung meines Reagens auf ein Gemisch von Phenol und Orcin (resp. Resorcin) erhält.

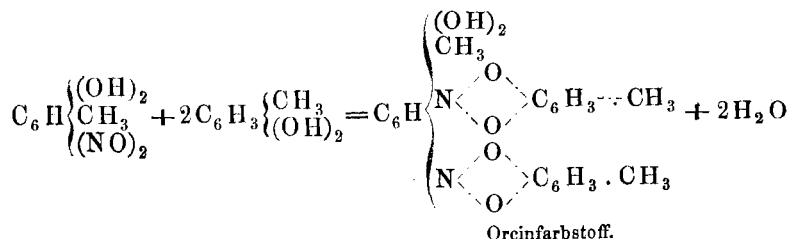
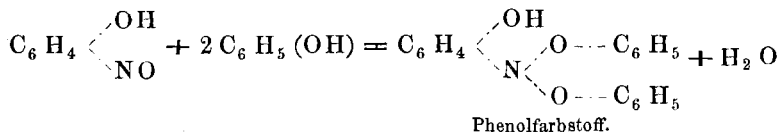
Dass meine Farbstoffe in zweiter Phase entstehen, hatte auch ich schon aus dem aufeinanderfolgenden Eintreten zweier ganz verschiedener Färbungen bei ihrer Bildung geschlossen.

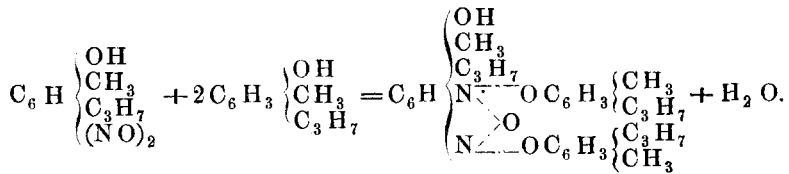
Für die Constitution dieser Verbindungen ergeben sich wesentlich zwei mögliche Annahmen: Entweder können sie ganz nach Art der Phtaleine gebildet sein, indem ein Molekül der nitrosirten aromatischen Oxyverbindung die Rolle der Säure übernimmt und mit zwei nicht substituirtten Molekülen zum Farbstoff zusammentritt, z. B.:



Da aber die viel stärker saure Pikrinsäure derartige Verbindungen nicht bildet, so empfiehlt es sich wohl mehr, den Grund der Entstehung dieser Farbstoffe in die Nitrosogruppe zu verlegen.

Beim Zutritt zweier Moleküle der Oxyverbindung zur nitrosirten Verbindung würde nach dieser Anschauung der Sauerstoff der Nitrosogruppe ganz oder theilweise als Wasser entzogen, was zu folgenden Constitutionsbeziehungen meiner Farbstoffe führen würde:





Die weitere Untersuchung dieser Verbindungen, welche vorbehalten bleibt, wird wohl eine Entscheidung dieser Fragen zulassen.

316. C. Liebermann: Ueber Xylindein.

(In der Sitzung vorgetragen vom Verfasser.)

Xylindein heisst ein früher von Fordos und von Rommier schon kurz untersuchter grüner Farbstoff, welcher sich unter dem pathologischen Einfluss von *Peziza aeruginosa* in absterbendem Holz von Buche, Eiche und Birke oft mit solcher Intensität entwickelt, dass man zuweilen grössere Holzblöcke von durchweg dunkelblaugrünem Ansehen erhalten kann.

Die Ansicht, dass man es hier wohl mit dem Umwandlungsprodukt eines vielen Hölzern gemeinsamen chemischen Bestandtheils zu thun habe, und dass der Farbstoff vielleicht zum Cörulignon in Beziehung stehe, hat mich zur Aufnahme der Untersuchung veranlasst. Eine grössere Menge des grünen Holzes habe ich aus den Wäldern um Königsbronn (Württemberg) durch gütige Vermittlung des Hrn. Lettenmayer erhalten.

Die Extraction der relativ nicht unbedeutenden Farbstoffmenge ist wegen der Schwerlöslichkeit des Farbstoffs sehr schwierig; die früher angewendeten bezüglichen Methoden haben meiner Ansicht nach einen ganz unreinen Farbstoff geliefert. Auch stimmen die früher angegebenen Eigenschaften mit den von mir beobachteten nur unvollkommen überein. Namentlich ist mein Farbstoff viel schwerer löslich. Ich war genöthigt, das Holz mit Phenol (in der Kälte) auszuziehen. Hierin löst sich der Farbstoff mit rein dunkelgrüner Farbe auf, und wird daraus durch Zusatz von Alkohol oder Aether in dunkelgrünen Flocken gefällt.

Unter der Luftpumpe getrocknet enthielt die Substanz 58.65 pCt. C, 5.66 pCt. H und 2.45 pCt. N; die einzige früher von Rommier ausgeführte Analyse hatte 50.23 pCt. C, 5.33 pCt. H und 2.63 pCt. N ergeben. Der geringe Stickstoffgehalt würde ein äusserst hohes Atomgewicht des Farbstoffs anzeigen und macht es daher wahrscheinlich dass die Substanz selbst stickstofffrei und nur mit einem stickstoffhaltigen Körper verunreinigt ist.